



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií



HODNOCENÍ UŽITNÝCH VLASTNOSTÍ TENKÝCH VRSTEV A JEJICH APLIKACE V PRŮMYSLU

Diplomová práce

Studijní program:

N3942 - Nanotechnologie

Studijní obor:

3942T002 - Nanomateriály

Autor práce:

Bc. Anna Kavánová

Vedoucí práce:

Ing. Totka Bakalova, Ph. D.





TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií



EVALUATION OF THE UTILITY PROPERTIES OF THIN FILMS AND THEIR APPLICATION IN INDUSTRY

Master thesis

Study programme: N3942 - Nanotechnology
Study branch: 3942T002 - Nanomaterials
Author: **Bc. Anna Kavánová**
Supervisor: Ing. Totka Bakalova, Ph. D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Anna Kavánová**
Osobní číslo: **M17000151**
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Hodnocení užitečných vlastností tenkých vrstev a jejich aplikace v průmyslu**
Zadávající katedra: **Katedra materiálu**

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

1. Vypracování odborné rešerše na téma: využití a aplikace tenkých vrstev u třecích dvojic v převodových systémech; charakterizace nanopovrchů (smáčivost, drsnost, tvrdost, adheze); další možnosti tvorby vrstev pro využití v průmyslových aplikacích.
2. Návrh uspořádání laboratorního experimentu (volba vhodných metod hodnocení vlastností tenkých vrstev, výběr vhodných metodik měření a hodnocení, volba vhodných tenkých vrstev).
3. Provedení experimentu, naměření fyzikálně-chemických a tribologických parametrů (hodnocení povrchu materiálu pomocí AFM, SEM a konfokálního mikroskopu).
4. Posouzení vhodnosti vrstev pro tribologické aplikace, hodnocení změn povrchové struktury (opotřebení materiálu apod.)
5. Zhodnocení dosažených výsledků a zpracování závěrů.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy: 40-60

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

- [1] SEDLÁČEK, V. *Povrchy a povlaky kovů*. 1. vyd. Praha: České vysoké učení technické, 1992.
- [2] DAĐOUREK, K. *Vybrané technologie povrchových úprav*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007, 117 s. ISBN 978-80-7372-168-8.
- [3] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*, Západočeská univerzita, Fakulta strojní, Plzeň, 2000, 216 s., ISBN 80-7082-668-1.
- [4] LEDRAPPIER, F.; HOUZE, L.; HEAU, C.; GERSTENBERGER, J. Tenké povlaky pro snížení ztrát třením: Tribologie povlaků typu DLC, *Metal 2008*, Hradec nad Moravicí.
- [5] PETKOV, N., BAKALOVA, T., CHOLAKOVA, T., BAHCHEDZHIEV, H., LOUDA, P., RYŠÁNEK, P., KORMUNDA, M., ČAPKOVÁ, P., KEJZLAR, P., Study of surface morphology, structure, mechanical and tribological properties of an AlSiN coating obtained by the Cathodic Arc Deposition method, *Superlattices and Microstructures* 109 (2017) p. 402-413.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Totka Bakalova, Ph.D.

Katedra materiálu

Konzultant diplomové práce:

Ing. Pavel Kejzlar, Ph.D.

Ostatní konzultanti:

Ing. Lukáš Voleský

Datum zadání diplomové práce:

13. října 2018

Termín odevzdání diplomové práce: 30. dubna 2019

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan



prof. Ing. Petr Louda, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 13. října 2018

Prohlášení

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 mé diplomové práce a konzultantem. Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 2.4.2019

Podpis: Kvašňová

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat všem, kteří mi pomohli s mojí závěrečnou prací a bez kterých by tato práce nemohla vzniknout. Zejména bych chtěla poděkovat svojí vedoucí diplomové práce paní Ing. Totce Bakalové, Ph. D. za její odborné vedení a spolupráci. Děkuji také *Fakultě strojní, Katedře materiálů* a firmě *Anton Paar* za poskytnutí prostorů a přístrojů k uskutečnění experimentů. Dále chci poděkovat svým kolegům za pomoc při mé práci.

V neposlední řadě děkuji mé rodině a příteli, kteří mě vždy morálně podpořili.

Abstrakt

Cílem této diplomové práce je zkoumat užité vlastnosti tenkých vrstev, které jsou používány v průmyslových aplikacích jako povlaky třecích dvojic vaček, a vyhodnotit nejvhodnější typ vrstvy. Pro tuto práci byly vybrány vrstvy TiC/C, ta-C, WC/C na dvou typech substrátu oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573, nitridovaný povrch a další speciální vrstva TiAlN/WC/C na základním substrátu oceli ČSN 14220.3. Hodnoceny byly následující parametry vrstev: drsnost povrchu, kontaktní úhel s vodou a olejem PARAMO CLP 320, adheze vrstev, tribologické chování, tvrdost a tloušťka vrstev. Další částí této práce bylo hodnocení vlastností samotného oleje, který byl použit při tribologickém testování. Tento olej byl následně modifikován nanočásticemi SiO₂ a kombinací nanočástic SiO₂+Al₂O₃ a porovnáván rozdíl v tribologickém chování s olejem bez přídavku nanočástic. Hodnocena byla viskozita oleje, sedimentace, velikost a distribuce nanočástic v oleji.

Bylo zjištěno, že nejlepší vlastnosti pro použití v průmyslu vykazovaly vrstvy WC/C, TiAlN/WC/C a ta-C. Tyto vrstvy byly vybrány pro další výzkum.

Olej výrazně zlepšil tribologické chování třecích dvojic. Koeficient tření se téměř nelišil při použití čistého oleje PARAMO CLP 320 a oleje s aditivací nanočástic. Opotřebení se lišilo dle typu použitého aditiva. Nejmenší poškození bylo pozorováno u oleje s aditivací nanočástic SiO₂. Největší poškození při použití oleje bylo zjištěno u oleje s aditivací SiO₂+Al₂O₃.

Klíčová slova

Tenké vrstvy, TiC/C, DLC, WC/C, TiAlN/WC/C, tribologie, opotřebení, nanočástice SiO₂ a Al₂O₃.

Abstract

The goal of this master thesis is evaluation of the utility properties of thin films, which are used in industrial applications as milling cutters and to evaluate the most suitable type of layer. For this work were chosen layers TiC/C, ta-C, WC/C, which were selected on two types of substrate steel ČSN 14220.3 and steel ČSN 19573 and another special layer TiAlN/WC/C on the basic substrate steel ČSN 14220.3. The following layer parameters were evaluated: surface toughness, contact angle with water and oil PARAMO CLP 320, adhesion of layers, tribological behaviour, hardness and thickness of layers. Another important part of this work was the evaluation of the properties of the oil itself, which was used in tribological testing. This oil was subsequently modified with SiO₂ nanoparticles and a combination of SiO₂+Al₂O₃ nanoparticles. Then the difference in tribological behaviour between oil with nanoparticles and without nanoparticles was compared. The oil viscosity, sedimentation, size and distribution of nanoparticles in oil were evaluated too.

The WC / C, TiAlN / WC / C and ta-C layers were found to have the best properties for use in industry. These layers were selected for partial research. Oil significantly improved tribological behavior of friction pairs. The coefficient of friction was almost unchanged when using pure PARAMO CLP 320 oil and nanoparticle oil. Wear varied according to the type of additive used. The smallest damage was observed in oil with SiO₂ nanoparticles. The greatest damage was found in oil with SiO₂ + Al₂O₃ additive.

Keywords

Thin layer, TiC/C, DLC, WC/C, TiAlN/WC/C, tribology, wear, lubricants, nanoparticles SiO₂ and Al₂O₃.

OBSAH

SEZNAM ZKRATEK	11
SEZNAM OBRÁZKŮ, GRAFŮ A TABULEK	12
SEZNAM PŘÍLOH	16
1. ÚVOD	17
2. TEORETICKÁ ČÁST	18
2.1. Integrity povrchu (pojem)	18
2.2. Mechanické a fyzikálně-chemické vlastnosti povrchů	19
2.3. Základní technologie nanášení tenkých vrstev	24
2.4. Tribologické chování a opotřebení materiálu třecí dvojice.....	29
2.5. Aditivace lubrikantů nanočásticemi a jejich vliv na životnost.....	33
2.6. Metodiky hodnocení užitečných vlastností povrchu	36
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	45
3.1. Použité vzorky.....	45
3.2. Charakterizace tenkých vrstev	45
3.3. Charakteristika použitých nanočástic.....	47
3.4. Morfologie a chemické složení testovaných vzorků	48
3.5. Výbrus na vrstvách a měření jejich tloušťky a homogenity	49
3.6. Měření drsnosti povrchů	49
3.7. Měření kontaktního úhlu.....	49
3.8. Tribologické chování	50
3.9. Scratch test	51
3.10. Měření tvrdosti	52
3.11. Příprava olejů	53
3.12. Sedimentace NPs.....	54
3.13. Měření viskozity olejů	54
3.14. Zetasizer	56

4.	VÝSLEDKY A DISKUZE	57
4.1.	Morfologie a chemické složení povrchů	57
4.2.	Hodnocení tloušťky a homogenity vrstev	63
4.3.	Drsnost povrchů	65
4.4.	Měření kontaktního úhlu s povrchy	66
4.5.	Adheze povlaků.....	68
4.6.	Měření tvrdosti	69
4.7.	Koeficient tření bez použití oleje (suché tření).....	71
4.8.	Opotřebení tenkých vrstev při suchém tření	72
4.9.	Opotřebení kuličky při suchém tření.....	73
4.10.	Koeficient tření při použití oleje (kapalné tření).....	74
4.11.	Opotřebení tenkých vrstev při kapalném tření (šířka profilu).....	74
4.12.	Opotřebení kuličky při kapalném tření	75
4.13.	Koeficient tření při použití oleje s aditivací SiO ₂ NPs.....	76
4.14.	Opotřebení kuličky při použití oleje s aditivací SiO ₂ NPs	76
4.15.	Koeficient tření při použití oleje s aditivací SiO ₂ +Al ₂ O ₃ NPs.....	77
4.16.	Opotřebení tenkých vrstev při použití oleje s aditivací SiO ₂ NPs a oleje s aditivací SiO ₂ +Al ₂ O ₃ NPs.....	77
4.17.	Opotřebení kuličky při použití oleje s aditivací SiO ₂ +Al ₂ O ₃ NPs	82
4.18.	Sedimentace NPs v oleji	83
4.19.	Velikost a distribuce částic v oleji PARAMO CLP 320 a zeta potenciál	84
4.20.	Měření olejů z hlediska newtonovského či neneutronovského chování pomocí rotačního viskozimetru HAAKE ViscoRoto 1.....	85
4.21.	Měření viskozity olejů pomocí rotačního viskozimetru HAAKE ViscoRoto 1	85
4.22.	Měření viskozity olejů rotačním viskozimetrem Rheometer MCR 502 od firmy Anton Paar	86
5.	ZÁVĚR	88
	LITERATURA.....	89

SEZNAM ZKRATEK

AFM – Atomic force microscopy

BSE – Backscattered electron (zpětně odražené elektrony)

CVD – Chemical Vapour Deposition

DC – Direct current (stejnoseměrný proud)

DLS – Dynamic Light Scattering (dynamický rozptyl světla)

EDX – Energiově disperzní analýza

HIPIMS – High-power impulse magnetron sputtering

NP(s) – Nanoparticle(s)

PACVD – Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition (chemická depozice vrstev za asistence plazmatu)

PAG – Polyalkylen glycol

PVD – Physical Vapour deposition

ta-C – Vrstva amorfního uhlíku

TiAlN/WC/C – Vrstva Balinit Hardlube

TiC/C – Vrstva titan karbidu v kombinaci s amorfním uhlíkem

SE – Secondary electron (sekundární elektrony)

SEM – Scanning electron microscopy

WC/C – Vrstva wolfram karbidu v kombinaci s amorfním uhlíkem

SEZNAM OBRÁZKŮ, GRAFŮ A TABULEK

OBRÁZKY

Obrázek 1 - Profil povrchu a jeho parametry drsnosti Ra (průměrná drsnost), Rp, Rm, Rv a Smi	21
Obrázek 2 - Chemical Vapour Deposition	24
Obrázek 3 - Schéma PVD napařování.....	26
Obrázek 4 - Schéma PVD naprašování	27
Obrázek 5 - Schéma magnetronového naprašování	28
Obrázek 6 - Druhy opotřebení	32
Obrázek 7 - Jednotlivé mechanismy olejů aditivovaných nanočásticemi	36
Obrázek 8 - Schéma tribometru metody „Ball-on-Disc“	38
Obrázek 9 - Scratch test	39
Obrázek 10 - Knoop indentor a tvar vpichu	41
Obrázek 11 - Úhel smáčení	42
Obrázek 12 - Princip DLS	43
Obrázek 13 - Korelační funkce a distribuce částic dle různých kritérií	44
Obrázek 14 - Vzorky, které byly použity na testování a vyhodnocení	45
Obrázek 15 - Rastrovací elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus	48
Obrázek 16 - Konfokální mikroskop SENSO FAR S Neox	49
Obrázek 17 - Přístroj Surface Energy Evaluation System (See System)	50
Obrázek 18 - Tribometr pro suché i kapalně prostředí.....	51
Obrázek 19 - Scratch tester UMT Multi-Specimen Test Systém.....	52
Obrázek 20 - Zařízení Struers pro hodnocení tvrdosti materiálu	52
Obrázek 21 - Micro/Nanotvrdoměr CSM Instruments Indentation tester.....	53

Obrázek 22 - Sedimentace olejů postupně zleva doprava – referenční vzorek, SiO ₂ konc. 0,5 g/L, SiO ₂ konc. 1 g/L, SiO ₂ konc. 1,5 g/L, SiO ₂ + Al ₂ O ₃ konc. 0,5 g/L, SiO ₂ + Al ₂ O ₃ konc. 1 g/L, SiO ₂ + Al ₂ O ₃ konc. 1,5 g/L.....	54
Obrázek 23 - Rotační viskozimetr HAAKE RotoVisco.....	55
Obrázek 24 - Rotační viskozimetr Anton Paar.....	56
Obrázek 25 - Litesizer™ 500 Anton Paar	56
Obrázek 26 - Snímek oceli ČSN 14220.3 pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus	57
Obrázek 27 - Snímek oceli ČSN 19573 pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus	57
Obrázek 28 - Snímek vrstvy ta-C při zvětšení 5000 x pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus	58
Obrázek 29 - Snímek vrstvy TiC/C při zvětšení 10000 x pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus	59
Obrázek 30 - Snímek vrstvy WC/C při zvětšení 2500 x pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus	60
Obrázek 31 - Snímek vrstvy TiAlN/WC/C při zvětšení 2500 x pomocí Carl Zeiss ULTRA Plus	61
Obrázek 32 - Snímek vrstvy nitridace při zvětšení 10000 x pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus.....	62
Obrázek 33 - Snímek výbrusu vrstvy ta-C na oceli ČSN 14220.3 pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus.....	63
Obrázek 34 - Snímek výbrusu vrstvy TiC/C na oceli ČSN 14220.3 pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus.....	64
Obrázek 35 - Snímek výbrusu vrstvy WC/C na oceli ČSN 14220.3 pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus.....	64
Obrázek 36 - Snímek výbrusu vrstvy TiAlN/WC/C pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus ..	65
Obrázek 37 - Snímek opotřebení vrstvy ta-C při použití čistého oleje	77
Obrázek 38 - Snímek opotřebení vrstvy ta-C při použití oleje s aditivací SiO ₂ NPs.....	78
Obrázek 39 - Snímek opotřebení vrstvy ta-C při použití oleje s aditivací SiO ₂ +Al ₂ O ₃ NPs ...	78
Obrázek 40 - Snímek opotřebení vrstvy WC/C při použití čistého oleje.....	79

Obrázek 41 - Snímek opotřebení vrstvy WC/C při použití oleje s aditivací SiO ₂ NPs.....	79
Obrázek 42 - Snímek opotřebení vrstvy WC/C při použití oleje s aditivací SiO ₂ +Al ₂ O ₃ NPs	80
Obrázek 43 - Snímek opotřebení vrstvy TiAlN/WC/C při použití čistého oleje	80
Obrázek 44 - Snímek opotřebení vrstvy TiAlN/WC/C při použití oleje s aditivací SiO ₂ NPs	81
Obrázek 45 - Snímek opotřebení vrstvy TiAlN/WC/C při použití oleje s aditivací SiO ₂ +Al ₂ O ₃ NPs	81

GRAFY

Graf 1 - Porovnání kontaktního úhlu s objeme kapky vody 3 µL a 5 µL	67
Graf 2 - Porovnání kontaktního úhlu kapky oleje a vody o objemu 5 µL.....	68
Graf 3 - Porovnání tvrdost při měření podle Berkoviche a podle Knoopu	71
Graf 4 - Opotřebení protikusu kuličky Al ₂ O ₃ při suchém tření.....	73
Graf 5 - Opotřebení kuličky Al ₂ O ₃ jako protikusu po tribologii testovaných vrstev a substrátu ocel ČSN 14220.3 a ocel ČSN 19573 při použití oleje PARAMO CLP 320	75
Graf 6 - Opotřebení kuličky Al ₂ O ₃ jako protikusu po tribologii testovaných vrstev při použití oleje PARAMO CLP 320 s aditivací NPs SiO ₂	76
Graf 7 - Opotřebení kuličky Al ₂ O ₃ jako protikusu po tribologii testovaných vrstev při použití oleje PARAMO CLP 320 s aditivací NPs SiO ₂ +Al ₂ O ₃	83
Graf 8 - Viskozita oleje při různých úhlových rychlostech	85
Graf 9 - Porovnání viskozity čistého oleje s aditivovaným olejem SiO ₂ NPs o koncentraci 0,5 g/L	86
Graf 10 - Porovnání viskozity čistého oleje s aditivovaným olejem SiO ₂ +Al ₂ O ₃ NPs o koncentraci 0,5 g/L.....	86

TABULKY

Tabulka 1 - Podmínky depozice vrstev	46
Tabulka 2 - Parametry tribologie	50
Tabulka 3 - Chemické složení vrstvy ta-C na substrátu oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573	58

Tabulka 4 - Chemické složení vrstvy TiC/C na substrátu 14220:3 a vrstvy TiC/C na substrátu 19573.....	59
Tabulka 5 - Chemické složení vrstvy WC/C na substrátu oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573	60
Tabulka 6 - Chemické složení vrstvy TiAlN/WC/C na substrátu 14220:3	61
Tabulka 7 - Chemické složení nitridovaného povrchu na substrátu oceli ČSN 14220.3	62
Tabulka 8 - Drsnost testovaných vzorků.....	66
Tabulka 9 - Kontaktní úhel povrchu s kapkou vody o objemu 3 μ L.....	66
Tabulka 10 - Adheze povlaků na substrátu oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573	69
Tabulka 11 - Tvrdost substrátů podle Vickerse	69
Tabulka 12 - Tvrdost povlaku podle Knoopu na substrátech oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573	70
Tabulka 13 - Tvrdost povlaku podle Knoopu na substrátech oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573	70
Tabulka 14 - Koeficient tření u povlaků a základního substrátu oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573 při suchém tření.....	71
Tabulka 15 - Opotřebením povlaků a základního substrátu oceli ČSN 19573 při suchém tření	72
Tabulka 16 - Opotřebením povlaků a základního substrátu oceli ČSN 14220.3 při suchém tření	73
Tabulka 17 - Koeficient tření u povlaků a základního substrátu oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573 při použití oleje PARAMO CLP 320	74
Tabulka 18 - Opotřebením povlaků a základních substrátů oceli ČSN 14220.3 a ČSN 19573 při použití oleje PARAMO CLP 320	74
Tabulka 19 - Koeficient tření u povlaků při použití oleje PARAMO CLP 320 s aditivací SiO ₂ NPs	76
Tabulka 20 - Koeficient tření u povlaků při použití oleje PARAMO CLP 320 s aditivací NPs SiO ₂ +Al ₂ O ₃	77
Tabulka 21 - Viskozita olejů s třemi různými koncentracemi dvou druhů nanočástic	86

SEZNAM PŘÍLOH

A – Bezpečnostní list oleje PARAMO CLP 320.....	92
B – Bezpečnostní list SiO ₂ NPs.....	100
C – Bezpečnostní list Al ₂ O ₃ NPs.....	107

1. ÚVOD

U součástí, které jsou při práci v třecím kontaktu, jsou největší ztráty zaznamenávány v podobě tepla, které vzniká vlivem tření. Navíc v některých případech dochází k nadměrnému opotřebení těchto dílů, které obvykle vede k jejich poškození a ztrátě funkčnosti. Z tohoto důvodu je zapotřebí zkoumat nové možnosti, jak snížit koeficient tření a tím snížit energetické ztráty a zlepšit tak funkčnost a životnost součástí strojů.

Při provozu stojí se u většiny dílů, které přicházejí do vzájemného kontaktu, využívá mazacích olejů. Vzniká tak kapalně tření, které výrazně snižuje koeficient tření, opotřebení součástí a zvyšuje jejich životnost. V rámci pracovního procesu součástí však může dojít vlivem různých okolností i k suchému tření, ať už kvůli nedostatku maziva či jeho vytlačení z prostoru mezi třecími plochami. Z tohoto důvodu je zapotřebí zkoumat nejen vliv maziva, ale i tribologické vlastnosti povrchů v případě, kdy dojde k tření na sucho. Pro tyto případy lze na povrch dílu nanést vrstvu, která je schopna zajistit dobré kluzné vlastnosti, aby nedošlo k opotřebení součástky či jejímu poškození. Vrstvy musí vykazovat vysokou tvrdost, chemickou inertnost, odolnost a při tribologickém testování dosahovat nízkého koeficientu tření. Povlaky by měly také disponovat vysokou adhezí k substrátu, aby nedošlo k odtržení vrstvy od základního materiálu. Všechny tyto vlastnosti jsou nedílnou součástí využití vrstev v daných průmyslových aplikacích.

Kromě nanosených vrstev je nutno zkoumat i užité vlastnosti samotného mazacího oleje. Komerčně dostupné oleje obsahují aditiva pro zlepšení jejich vlastností za daných provozních podmínek. Nanotechnologie se dostávají do všech odvětví dnešního průmyslu. Nelze se proto divit, že nanočástice našly své místo i jako aditiva provozních lubrikantů. Oleje s přídavkem nanočástic jsou bez pochyby zájmem současného vědeckého a technického výzkumu. Dle použitého typu nanočástic lze totiž dosáhnout různých efektů, majících vliv na požadované vlastnosti mazacích olejů. Cílem aditivace mazacích olejů nanočásticemi je především snížení opotřebení součástí při současném sledování jejich vlivu na koeficient tření a jejich další fyzikální i chemické vlastnosti.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Integrity povrchu (pojem)

Povrch

Pojem povrch je definován jako rozhraní dvou prostředí. V případě, že mluvíme o povrchu kovů, jedná se o rozhraní pevné látky a okolního prostředí, kterým může být kapalina či plyn. Povrch se od bulkového materiálu liší svými vlastnostmi. Tyto rozdíly jsou způsobeny odlišným působením sil na částice v povrchové vrstvě materiálu oproti jeho objemové části. Uvnitř homogenního materiálu jsou síly působící na jednotlivé částice tělesa do všech směrů vyrovnané a jejich výslednice je nulová. Oproti tomu na částice povrchu působí jak atomy a molekuly daného materiálu, tak okolního prostředí. Jelikož jsou síly částic materiálu větší, než síly okolního prostředí, což je způsobeno především počtem zastoupených částic jednotlivých fází a soudržnými silami materiálu, výsledná síla není nulová. Tato síla se jmenuje povrchové napětí a částečně charakterizuje povrch. Povrchové napětí je síla potřebná ke zvětšení povrchu o jednotku délky[1].

Pojmy, které by mohly být v této souvislosti zaměňovány jsou povrchová vrstva a povlak. Povrchová vrstva je původní povrch materiálu, na který následně může být daný povlak nanesen. Povlak pak tvoří nově vzniklý povrch [1].

Integrita povrchu

Integrita povrchu je známa jako „ucelený soubor vlastností povrchu, který predikuje užitnou hodnotu součástí“ [1]. Integrita poskytuje údaje o vzniku vrstvy, jejích vlastnostech, možnostech využití a také zaznamenává změny, které byly ve vrstvě způsobeny jako důsledek jejího zpracování. Vlastnosti a struktura povrchu jsou z velké části ovlivněny jeho přípravou a mohou se silně lišit od původního materiálu [2]. Mezi základní integrity povrchu lze zařadit tvrdost, drsnost, mikrostrukturu, zbytková napětí, tepelné změny, trhliny a velikost a rozložení napětí v povrchové vrstvě. Tyto vlastnosti jsou po obrábění materiálu následně vyhodnoceny pomocí daných metod a je zjišťován vliv zpracování materiálu na možnosti jeho využití a funkčnost [1].

Existují dva druhy integrity povrchu, topografická a metalurgická. Topografická integrita se zabývá drsností a povrchem, který je v kontaktu s okolním prostředím. Na rozdíl od toho

metalurgická integrita zkoumá, co se děje ve vrstvách pod povrchem, ve vrstvách, kde je již základní materiál. Mezi metalurgické vlastnosti povrchu patří mechanické vlastnosti, kterými jsou plastická deformace, změny tvrdosti, náchylnost ke vzniku trhlin, zbytkové napětí, odolnost proti korozi, velikost zrn, únava a pevnost materiálu [1].

Je velice důležité vědět co se děje na povrchu i v substrátu během procesu přípravy či úpravy vzorku [1]. Z důvodu rozdílného charakteru povrchu od bulkového materiálu musí být jeho vlastnosti zkoumány samostatně [3].

2.2. Mechanické a fyzikálně-chemické vlastnosti povrchů

Vrstvy musí při použití v průmyslu plnit určitou funkci. Z tohoto důvodu je nutné zkoumat a hodnotit jejich mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti. Mezi mechanické vlastnosti patří tribologické chování (tření a odolnost proti opotřebení), mikrotvrdost, vnitřní napětí či pevnost. Mezi fyzikální vlastnosti spadá tloušťka vrstvy, drsnost, poréznost, povrchová energie, hustota, bod tání, roztažnost, tepelná a elektrická vodivost či magnetické vlastnosti. Chemickými vlastnostmi se pak rozumí adheze a koheze vrstev, jejich chemické složení a reaktivita povrchu [3].

Mechanické vlastnosti

Tvrdost je schopnost materiálu odolávat proti vnikání jiného tělesa. Tvrdost je testována pomocí tvrdoměrů. Zkoušky hodnocení tvrdosti lze rozdělit na statické a dynamické. V této práci se budu zabývat statickými vnikacími zkouškami, a proto se dále zaměřím především na ně. U těchto zkoušek je daný indenter vtlačován kolmo do materiálu a následně je hodnocena velikost vpichu. Existuje několik metod statických vnikacích zkoušek testování tvrdosti materiálu. U každé z metod záleží na použitém zatížení a tvaru indentoru. Do této skupiny metod spadá test podle Brinella, podle Rockwella, Vickerse či Knoopu. Zkouška tvrdosti podle Brinella spočívá ve vtlačování ocelové kalené kuličky s různým průměrem a konstantním zatížením do testovaného materiálu. Tvrdost je určena dle vtisku dvou průměrů na sebe kolmých. U zkoušky tvrdosti podle Rockwella je vtlačován diamantový hrot nebo kulička do testovaného materiálu. Výchozím stavem je již použité počáteční zatížení, které se postupně zvyšuje až na konečnou hodnotu. Poté se zatížení vrátí do výchozího stavu. Hloubka hrotu konečného a výchozího stavu se liší, a právě tento rozdíl je stěžejní hodnotou pro výpočet

tvrdosti. U zkoušky dle Vickerse je do materiálu zatlačován diamantový jehlan s čtvercovou základnou. Měří se dvě úhlopříčky vtisku a z nich je vypočítána tvrdost materiálu. Dále existují dva speciální druhy indentorů Berkovich a Knoop. Indentor Berkovich má tvar třístranné pyramidy. Jelikož se stěny indentoru scházejí pouze v jednom bodě uprostřed vtisku, je tato metoda hodnocení přesnější. Indentor Knoop má jednu z úhlopříček delší, a právě z její délky je dopočítána tvrdost materiálu. U všech druhů zkoušek hraje velkou roli drsnost povrchu materiálu. Čím je povrch hladší, tím je daná zkouška přesnější [4].

Vnitřní napětí vzniká v průběhu výroby dané součástky a následně přetrvává i bez dalšího působení vnější síly. Je přítomno prakticky vždy, a to i v tenkých vrstvách. Vzniká v průběhu nanášení vrstvy a je zapříčiněno rozdílnou roztažností nanášené vrstvy a substrátu, jejich rozdílnými parametry krystalové mřížky či odlišnou velikostí krystalů. V systému je malé množství vnitřního napětí tolerované. V případě vyššího vnitřního napětí a působení vnějších sil či teploty, však může dojít kvůli snížení energie systému vrstva-substrát k jeho delaminaci či prasknutí. Vnitřní napětí může být i záporné a může zabraňovat vzniku a šíření prasklin. Je velmi důležité vyhodnotit vnitřní napětí, před uvedením daného kusu do výroby. Lze ho zkoumat pomocí několika metod, z kterých je nejlepší a nejpresnější rentgenová difrakce [5].

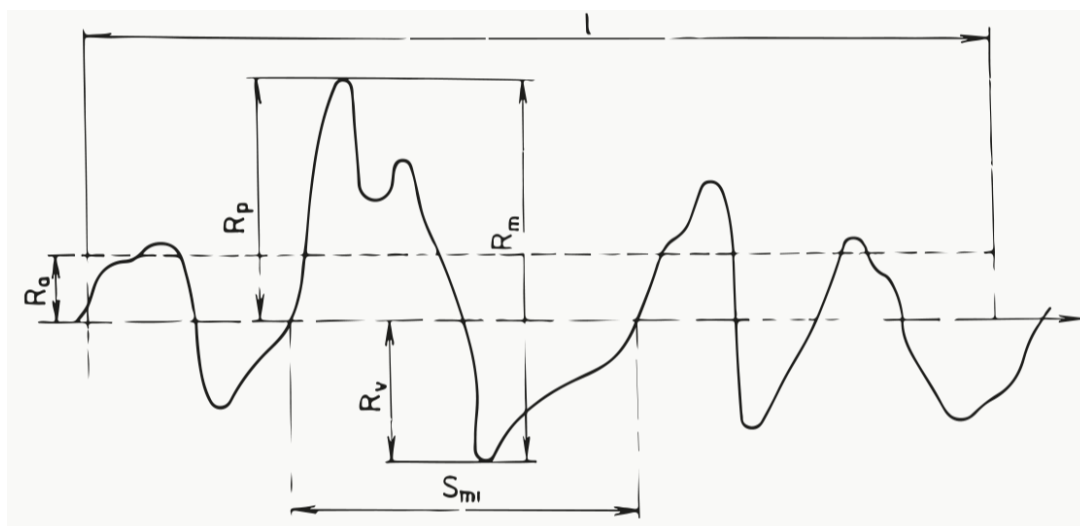
Tribologické chování bude podrobněji popsáno v kapitole 2.4 *Tribologické chování a opotřebení materiálu třecí dvojice*.

Fyzikální vlastnosti povrchu

Elektrické a magnetické vlastnosti tenkých vrstev jsou určeny druhem materiálu, ze kterého je tato vrstva připravena. Dopadající elektromagnetické vlnění na povrch tělesa může být odraženo, pohlceno nebo jím může projít. V případě, že mluvíme o kovech je propustnost minimální a lze ji zanedbat. Proto můžeme řešit pouze poměr odrazivosti a pohltivosti. Tento poměr se liší dle materiálu a struktury povrchu. Při interakci s laserovým paprskem vykazuje povrch zcela odlišné chování oproti běžnému elektromagnetickému vlnění, a to zejména proto, že se jedná o koherentní zdroj záření. Paprsek je pohlcen a přeměněn na teplo, kdy při překročení určité teploty dochází k tvorbě plasmy nad povrchem [3].

Povrchová vrstva má odlišné uspořádání atomů oproti bulkovému materiálu. Konkrétně se jedná o odlišné rozložení sil, potenciálů a složení. Díky tomu se elektrické vlastnosti povrchu liší od substrátu a tím může dojít případně i ke vzniku plazmatu [3].

Drsnost je určena nerovnostmi povrchu. Žádný povrch kovů není zcela hladký ať už se jedná o drsnost na mikroskopické úrovni díky atomovému uspořádání, nebo v makroskopickém měřítku, vzniklou způsobem zpracování materiálu. Nerovnosti na povrchu materiálu mohou významně ovlivnit např. odraz světla nebo otěruvzdornost materiálu a s tím související koeficient tření. Profil povrchu s určitou drsností se značí Ra . Ta charakterizuje průměrnou délkovou drsnost (někdy se používá Sa jako průměrná plošná drsnost). Dále rozeznáváme drsnost Rz (Sz), která určuje výšku nerovností z 10 bodů daného profilu, Rm určující největší výšku nerovností, Rp je pak výška vrcholu od střední čáry, Rv je rozměr prohlubní od střední čáry a Smi je střední rozteč nerovností profilu (viz obrázek 1). Drsnost je možné zkoumat kontaktními metodami jako je dotykový profilometr či mikroskopie atomárních sil (neboli atomic force microscopy zkratka AFM). Další možností jsou nekontaktní metody, mezi které spadá např. konfokální mikroskop [3].



Obrázek 1 - Profil povrchu a jeho parametry drsnosti Ra (průměrná drsnost), Rp , Rm , Rv a Smi [3]

Popis parametrů drsnosti dle ISO 25178:

Výškové parametry udávají informace v ose z , kolmé k povrchu

Sq - Průměrná kvadratická výška povrchu (standardní úchylka rozdělení výšek nebo RMS drsnost povrchu)

Ssk - Šikmost rozdělení výšek (3. statistický moment, posuzuje symetrii křivky rozdělení výšek)

Sku - Špičatost (4. statistický moment, posuzuje plochost křivky rozdělení výšek)

Sp - Největší výška výstupku (výška mezi střední rovinou a nejvyšším výstupkem)

Sv - Největší hloubka prohlubně (výška mezi nejnižší prohlubní a střední rovinou)

Sz - Největší výška (výška mezi nejnižší prohlubní a nejvyšším výstupkem)

Sa - Průměrná aritmetická výška (průměrná drsnost povrchu)

Chemické vlastnosti povrchu

Do této skupiny vlastností povrchu spadají změny oxidačních stavů nebo změny chemického složení. V případě prvního zmíněného chemického procesu se jedná o korozi, která postupně rozrušuje povrch, což může následně vést až k degradaci celého materiálu. Pokud povrch reaguje s kapalinou, se kterou je v kontaktu, a dochází k přesunu iontů kovu do elektrolytu, jedná se o tzv. anodickou oxidaci. Ušlechtilost kovů je dána mírou, jak lehce přecházejí jejich elektrony do elektrolytu [3].

Nyní se zaměříme na druhý výše zmíněný chemický proces, kam spadá například adsorpce. Na značném množství povrchů dochází k adsorpci plynů a tím ke změně vlastností a struktury povrchu. Adsorpce na povrch je velice rychlá, a proto při zkoumání povrchu je nutné pracovat za nízkých tlaků, v případě, že je zapotřebí získat výsledky bez navázaných plynů. Existují dva typy tohoto chemického procesu a to chemisorpce, která potřebuje značné množství energie k překročení aktivační energie na vznik chemických vazeb. A dále fyzisorpce, která nepotřebuje oproti chemisorpci velké množství energie a obvykle vzniká pomocí Van der Waalsových sil mezi povrchem a adsorbovaným plynem. Chemisorpce dále vzniká pouze na určitých aktivních místech povrchu, oproti fyzisorpci, které může vznikat v libovolném místě [3].

Adsorbované plyny v povrchové vrstvě materiálu pak silně ovlivňují jeho třecí vlastnosti [3].

Adheze a koheze vrstev. Adheze vrstev je definována jako přilnavost vrstvy k základnímu substrátu. Adheze je způsobena třemi silami, a to silami mechanickými, chemickými a fyzikálními. Koheze je soudržnost vrstvy jako takové [6].

Adhezi a kohezi u tvrdých vrstev je možné zkoumat pomocí Scratch testu a metody Mercedes test. Pro zjištění o jaký jev se jedná je nutno měření doplnit o další metody (např. EDX) [6].

Modifikace povrchů

Povrch je značně ovlivňován působícími silami a prostředím, v kterém se nachází. V případě, funkční jednotky se jedná o její pracovní podmínky, v nichž se nalézá. Právě pracovní podmínky mohou výrazně zrychlit poškozování povrchu a tím vyvolat následné selhání

součástky. Činitelé, kteří hrají v tomto procesu velkou roli, jsou například vzdušná vlhkost, pracovní teplota, kyslík či prachové částice, které se dostávají mezi funkční součásti a zvyšují tak riziko poškození materiálu. Zamezení rozrušování povrchů lze docílit změnou vlastností prostředí (odstranění agresivních látek či potlačení jejich působení) nebo nanesením tenkých vrstev, které mají oproti původnímu povrchu omezenou reakci s prostředím. Vrstvy na povrchu kovu mohou působit jako inhibitory koroze nebo ochranný film, čímž oddalují poškození součástky a prodlužují její životnost [3].

Tenká vrstva či povlak jsou definovány jako útvar pokrývající povrch substrátu s jedním rozměrem menším než ostatní dva, kde tento nejmenší rozměr se pohybuje od několika desítek nanometrů až po malé desítky mikrometrů [3].

Vlastnosti povlaku závisí na druhu materiálu, struktuře, tloušťce vrstvy, jeho složení, materiálu substrátu a vnějších podmínkách (teplota, tlak atd.). Je zapotřebí zkoumat nejen vlastnosti povlaku jako takové, ale i jejich chování a případné změny při provozních podmínkách součástí. Zejména napětí v tenkých vrstvách bývají značně velká a z toho důvodu mohou způsobit lom či plastickou deformaci [3].

O volbě typu vhodného materiálu, který bude sloužit jako nový ochranný povlak rozhodují následující kritéria:

- termodynamická stálost (schopnost do určité míry se neměnit na sloučeniny daného kovu),
- schopnost snadné a účinné pasivace (vytvoření oxidické vrstvičky na povrchu kovů jako např. u Ti, Al),
- schopnost vytvoření stabilních korozních vrstev (vytvoření vrstev, které dále odolávají další korozi)
- stupeň chemické čistoty (ten má vliv na schopnost kovu odolávat korozi)

O funkčních vlastnostech materiálu rozhoduje i metoda přípravy dané vrstvy. Existují různé typy ošetření povrchů, které zlepšují dané vlastnosti. Mezi ně patří úprava povrchu kovu samotného (kalení), příměsí dalších složek k povrchu kovu (legování) či povlaky, které mají jiné chemické složení (CVD metoda, nástřík) [3].

Neméně důležitým faktorem volby vrstvy je i její cena. V některých případech je z ekonomického hlediska výhodnější zvolit méně odolný a levnější materiál, než drahý s delší životností [3].

2.3. Základní technologie nanášení tenkých vrstev

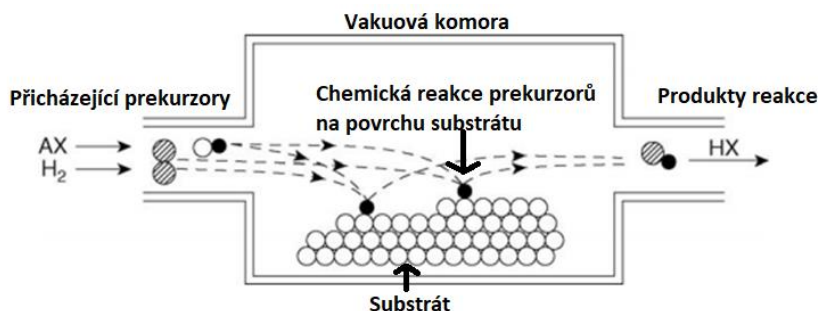
Metody přípravy tenkých vrstev

Metody přípravy tenkých vrstev lze rozdělit do dvou skupin, fyzikální a chemické. Každá ze skupin má své výhody i nevýhody. Záleží na typu substrátu a nanášeného materiálu, kterou z metod je vhodné či možné použít [7–9].

Chemické metody přípravy tenkých vrstev

Chemical Vapour Deposition (CVD) – chemická depozice z plynné fáze

Jedná se o metodu, při níž je substrát vystaven jednomu či více prekurzorů, které vzájemně reagují a vytvářejí na povrchu substrátu tenkou vrstvu. Substrát je zahříván na danou teplotu a slouží jako katalyzátor, takže reakce probíhá přednostně na něm. Plynné prekurzory spolu reagují na povrchu substrátu nebo v jeho bezprostřední blízkosti a vytváří na něm vrstvu ve formě pevné fáze. Dle podmínek depozice, mezi které patří druh substrátu, teplota, tlak či složení reakčních plynů dochází ke změně fyzikálních, chemických či tribologických vlastností výsledného materiálu. Výhodou metody CVD je rovnoměrnost tloušťky povlaku a nízká pórovitost díky schopnosti se přizpůsobit povrchu i s komplikovanou strukturou. Nevýhodou této metody jsou zejména prekurzory, které jsou obvykle velmi nebezpečné či jedovaté, dále také vysoké teploty, při nichž depozice probíhá. Substráty již mohou při této teplotě tát nebo se může výrazně snížit jejich tvrdost. Proto se této metody využívá u substrátu z keramiky či slinutých karbidů, které jsou stálé i při vyšších teplotách. Produkty této technologie výroby lze najít u vodičů, vysokoteplotních a korozivzdorných povlaků, pasivačních a oxidačních vrstev či při výrobě solárních článků [7].



Obrázek 2 - Chemical Vapour Deposition [7] (upraveno)

Na obrázku 2 je možné vidět proces tvorby tenké vrstvy metodou CVD. Z levé strany přicházejí prekursor, které spolu reagují na povrchu povlakovaného materiálu (reaktivní plyn je rozložen na jednotlivé složky), na kterém ulpívá vrstva. Následně vpravo odchází produkty reakce [7].

Existuje mnoho druhů CVD metod. Uvedme alespoň nějaké z nich: ultrahigh vakuum CVD (UHVCVD), low-pressure CVD (LPCVD), atmospheric-pressure CVD (APCVD) a další. V teplem aktivované CVD (TACVD) se depozice iniciuje a udržuje teplem [7]. V případě použití plasmu PACVD dochází ke zvýšení rychlosti chemických reakcí prekursorů a možnosti ukládání částic na substrát při nižších teplotách díky použití ionizace atmosféry. [7, 8].

Fyzikální metody přípravy tenkých vrstev

Physical Vapour Deposition (PVD) - fyzikální depozice z plynné fáze

Tento pojem zastřešuje metody, kde dochází k ukládání tenkých vrstev na různé substráty kondenzací plynné fáze, která vznikla odpařením nebo odprášením pevného materiálu. Přechod nanášeného materiálu z pevné do plynné fáze může být proveden tepelným odpařováním či rozprašováním materiálu. Kondenzace ionizovaných či neutrálních atomů kovu probíhá ve vakuu. Podle teploty, jakou má substrát, vznikají různé struktury nanesené vrstvy [8].

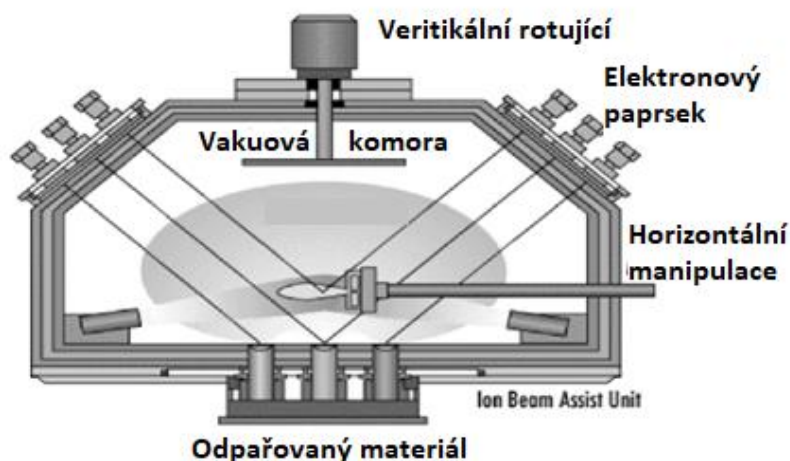
Pomocí PVD lze nanést nejen mnoho různých anorganických materiálů, ale i určité druhy materiálů organických. Spektrum využití těchto filmů je opravdu široké. Tyto vrstvy jsou používány na dekorativní povlaky, vysokoteplotní vodivé filmy atd. Vrstvy si navíc udržují vysokou tvrdost a odolnost proti oxidaci [9].

Napařování

U tohoto procesu je odpařena kapalná či sublimována pevná fáze. Následně dochází ke kondenzaci této fáze na substrátu, který má mnohem nižší teplotu než materiál nanášené vrstvy. Využívá se vysokého vakua ke snížení teploty varu použitých materiálů, jelikož za atmosférického tlaku je obvykle jejich teplota varu značně vysoká. Jako zdroj tepla potřebný k odpaření materiálu se využívá elektronové dělo či elektrický oblouk. U obou metod je zapotřebí, aby byl target (materiál, z kterého je následně tvořena vrstva) elektricky vodivý, čímž se však zužuje výběr napařovaného materiálu. Pro zjištění tloušťky nanesené vrstvy lze použít masku. Ta zajistí jen částečné pokrytí povrchu danou vrstvou, jelikož odstíní místa, na kterých

nemá být vrstva nanесena. Z rozdílu nanесené vrstvy a místa, kde nebyla vrstva nanесena lze zjistit tloušťky dané vrstvy [8].

Mezi tyto metody patří například electron-beam PVD (EBPVD). Elektronový svazek slouží k tavení, odpařování materiálu a předehřátí substrátu. Jak je možné vidět na obrázku 3 komora má šest elektronových zdrojů, kde čtyři se využívají k odpaření materiálu a dvě právě k předehřátí substrátu [9].

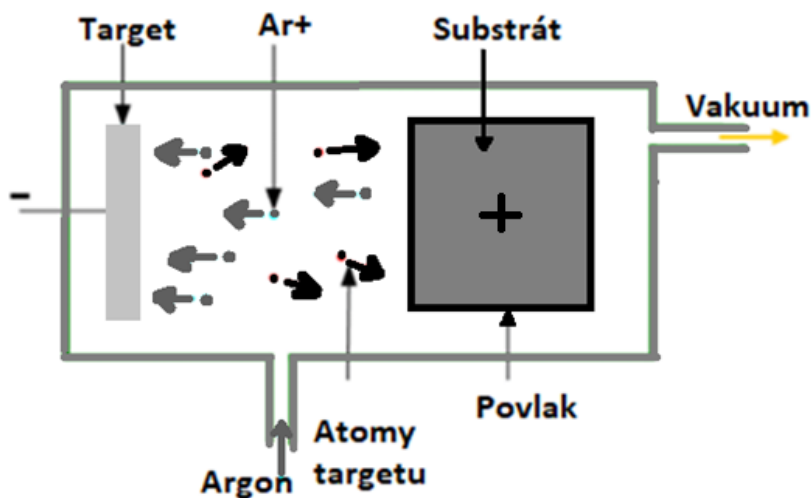


Obrázek 3 - Schéma PVD napařování [9] (upraveno)

Naprašování

Na obrázku 4 je možné vidět proces naprašování, kde díky dopadu argonových iontů (s vysokou energií) na povrch targetu, jsou jeho atomy vyraženy a následně ukládány na povrchu substrátu. Nejpoužívanější metodou je stejnosměrné naprašování (Direct Current Sputtering – někdy se používá jen zkratka DC naprašování) s konstantním napětím mezi katodou a anodou. Substrát je v tomto případě anodou a target materiálu je katodou. Vše probíhá při velmi nízkém tlaku ve vakuové komoře. Stejnosměrné napětí ionizuje atomy argonu, které jsou následně díky svému pozitivnímu náboji urychlovány směrem ke katodě. Atomy targetu jsou následně vyraženy, pohybují se různými směry a usazují se na substrátu. Nevodivé materiály nelze nanášet stejnosměrným rozprašováním, protože nevodivý povlak na substrátu zabraňuje toku elektronů anodou [9]. Struktura výsledné vrstvy závisí na teplotě a na tlaku v komoře [8].

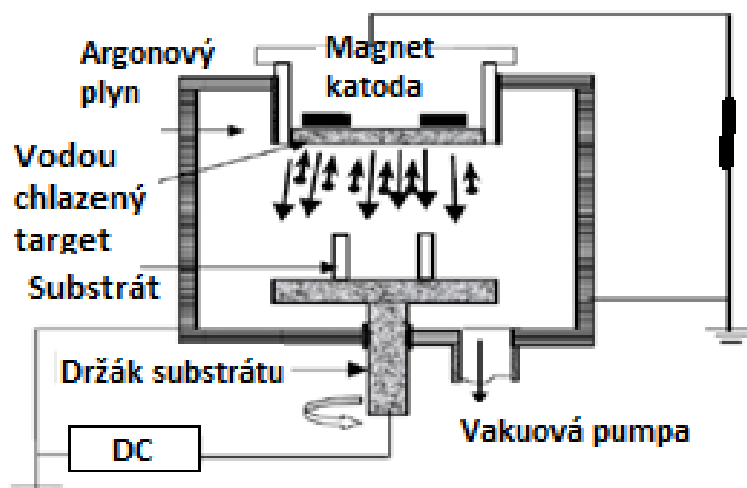
Nevýhodou této metody je nízká hustota argonových iontů, která způsobuje velice nízkou rychlost nanášení [9].



Obrázek 4 - Schéma PVD naprašování [10] (upraveno)

Magnetronové naprašování

Tento způsob přípravy tenkých vrstev umožňuje vytváření plazmatu o vysoké hustotě, uzavřené v oblasti blízko povrchu katody, díky elektrickým a magnetickým polím. Jak je vidět na obrázku 5 je magnetické pole vytvářeno permanentními magnety, umístěnými přímo za targetem. Elektronů v plazmě se pohybují podél linií magnetického pole po spirálovité trajektorii. Při své cestě se elektrony srazí s atomy argonu, z nichž se tvoří mnohem více iontů než při základní metodě DC naprašování. Plazma (argonové ionty) s vyšší hustotou poskytuje častější kolizi s atomy targetu, což vede k vyšší rychlosti nanášení. Vzhledem k tomu, že plazma je uzavřena blízko katody, ionty argonu nemohou dosáhnout povrchu substrátu. Proto magnetronové rozprašování nepoškozuje substrát a nezhoršuje jeho povrch. Rychlost nanášení naprašovaných tvrdých povlaků pomocí magnetronu se snižuje s nárůstem parciálního tlaku reakční složky pracovní atmosféry. Další snížení je způsobeno rostoucím pokrytím targetu absorbovaným dusíkem nebo dokonce jeho nitridací. Tento jev se nazývá otrávení targetu neboli „target poisoning“ [9].



Obrázek 5 - Schéma magnetronového naprašování [9] (upraveno)

Porovnání metody CVD a PVD

CVD metoda nabízí lepší adhezi vrstvy k substrátu a rovnoměrnost její tloušťky. Oproti tomu metoda PVD umožňuje povlakovat více druhů materiálu díky nižší teplotě, kterou používá. [7, 8, 9].

Iontová implantace

Schéma této metody je obdobné jako u naprašování. Pokud dojde ke vzniku iontů targetu, mohou být tyto urychlovány pomocí elektrického pole zvýšením napětí mezi substrátem a zdrojem iontů. Při dostatečném urychlení, mohou ionty pronikat až pod povrch substrátu. Tomuto ději se říká iontová implantace. Zde není rozhodující typ materiálu, substrátu, ani teplota implantace. Hloubka průniku závisí na urychlovacím napětí, které je obvykle velmi vysoké. Při energii 100 eV je hloubka průniku iontu do materiálu zhruba 100 nm [8].

Nitridace

„Postup chemicko-tepelného zpracování, při němž se povrch ocelových předmětů obohacuje dusíkem.“ Tento proces se používá pro zlepšení vlastností ocelí. Při nitridaci obvykle dochází k zvýšení tvrdosti a ořezuvzdornosti původního materiálu. Nejčastěji se nitridace provádí ve zvonových pecích, ve kterých se povrch oceli nitriduje pomocí atomárního dusíku. Atomární dusík vzniká rozložením čpavku při teplotě 510–580 °C. Potřebná disociace čpavku v rámci procesu je 15–30 %. Při procesu nitridace je nutno kontrolovat teplotu, stupeň disociace čpavku a dobu nitridace. Vhodnými materiály pro nitridaci jsou dražší legované oceli. Prvky obsažené v nich obvykle podporují nitridaci. Patří mezi ně hliník, molybden, chrom či vanad. Zejména hliník dává možnost vzniku tvrdých nitridů. Výsledná vrstva má stříbrno-šedou barvu [11].

2.4. Tribologické chování a opotřebení materiálu třecí dvojice

Tribologie

Slovo tribologie pochází z řeckého slova τριβος, což v překladu znamená tření [12]. Tento obor se zabývá chováním dvou pohybujících se těles, které jsou ve vzájemném kontaktu. Díky této interakci dochází k malému či velkému opotřebení povrchu těchto těles a úbytku jejich materiálu. Pro měření se používá přístroje zvaného tribometr. Jeho pomocí lze zjistit koeficient tření, třecí sílu a vliv maziva [13]. Tribologický model se sestává z blízkého okolí, dvou třecích ploch a látky, která se mezi nimi nachází. Třecí síla v tribologickém modelu vzniká díky difúzi částic mezi materiály a také díky abrazi nerovností na jejich povrchu [14].

Tření a druhy tření

Tření je síla, působící proti relativnímu pohybu těles, které jsou ve vzájemném kontaktu. Velikost třecí síly je závislá na několika faktorech, jakými jsou teplota, vlhkost, tlak, zkušební prostředí, geometrické a mechanické vlastnosti povrchů. Tření vzniká díky nedokonalostem na povrchu jako je např. drsnost či naadsorbované nečistoty. Velikost tření udává tzv. koeficient tření (μ). Jedná se o sílu kluzu vydělenou zatěžovací přítlakovou silou [13]. Vzorec pro výpočet koeficientu tření (1) je znám také jako Coulombův zákon:

$$\mu = F/N \quad (1)$$

kde F je třecí síla a N je síla přítlaková [14].

Pokud je naměřená hodnota koeficientu tření nízká, neznamená to automaticky, že bude malé i opotřebení. Proto je vždy důležité hodnotit v rámci měření oba tyto parametry [13]. Při různých rychlostech a druzích pohybu nastávají odlišné druhy tření a opotřebení [14].

Rozdělení dle místa působení:

- vnější tření probíhá na povrchu pevné látky vůči kapalině či jiné pevné látce. Vnější tření lze dělit na statické či dynamické, suché či kapalné, valivé či kluzné nebo jejich kombinaci.
- vnitřní tření je definováno jako odpor, působící proti vzájemnému pohybu molekul uvnitř tělesa [13].

Rozdělení vnějšího tření dle druhu pohybu:

- valivé tření vzniká při valivém pohybu válcového či kulového tělesa po jiném tělese. Zde získáváme nižší koeficient tření v porovnání s kluzným třením.
- ke kluznému tření dochází v případě smýkání jednoho tělesa po druhém. Někdy je též nazýváno jako smykové tření [13].

Rozdělení vnějšího tření dle skupenství v rámci jednoho procesu:

- pevná látka vůči pevné látce – tento druh tření lze dále rozdělit na statické a kinematické. U statického tření je zapotřebí určitá práce pro uvedení tělesa do pohybu, která se mění převážně na teplo. V případě pohybujícího se tělesa již nemusí být vyvinuta tak velká práce, jelikož stačí pouze energie pro udržení tělesa v pohybu.
- kapalina vůči pevné látce – jedná se obvykle o odpor prostředí, kde koeficient tření závisí na viskozitě dané kapaliny.
- mezi částicemi či vrstvami tekutin – zde mluvíme o tzv. vnitřním tření které se vyskytuje uvnitř tekutin [14].

Rozdělení vnějšího tření dle přídavku kapaliny:

- suché tření je tření bez použití kapaliny. Dochází ke tření pouze mezi dvěma pevnými látkami. Někdy je tento druh tření nazýván Coulombovo tření. Zde záleží pouze na velikosti zatěžovací síly a druhu styčných ploch, které mají vliv na výsledný koeficient tření. Velikost tření není závislá na rychlosti, ani na velikosti styčných ploch.

- k polosuchému tření (smíšené tření) dochází s malým přídavkem kapaliny, kde některé části nejsou kapalinou ovlivněny a jiné ano [15]. Při použití maziva závisí velikost tření na přitlačné síle a viskozitě kapaliny. Pokud je přitlačná síla velká a viskozita kapaliny nízká, dochází k přiblížení dvou styčných ploch a vytlačení maziva, čímž dochází k částečnému kontaktu nerovností a zvýšení tření [14].
- u kapalného tření jsou dvě vrstvy odděleny mazivem, za které lze považovat nejen kapalinu ale i například povlak kovu. Kapalně tření nastává, když kapalina zcela odděluje povrchy (vytváří tzv. mazací film), díky čemuž nedochází téměř k žádnému opotřebení dvou třecích dvojic. U tohoto typu tření se výrazně prodlužuje doba životnosti dílů tím, že se snižuje opotřebení povrchu třecích dvojic [14].

Poškození materiálu může být kromě opotřebení vlivem tření zapříčiněno i korozí, přírůstkem materiálu (nános) či plastickou deformací (prasknutí) [13].

Druhy opotřebení

Koroze

Koroze je samovolné porušování povrchu za cílem vzniku neuspořádanějšího stavu (snížení entalpie a zvýšení entropie). Jedná se o nevratný proces. Znaky mohou být pozorovány jako změna barvy, lesku nebo úbytek materiálu. Koroze může probíhat v elektricky vodivém i nevodivém prostředí. Koroze se může dělit dle prostředí, ve kterém probíhá, na atmosférickou, probíhající v kapalinách, v plynech či v půdách. Nejčastěji zastoupeným typem je koroze atmosférická. Stěžejním parametrem tohoto typu koroze je vzdušná vlhkost. Při kritické korozní vlhkosti dochází ke vzniku tenké vrstvy elektrolytu na povrchu kovu. Tato tenká vrstvička obsahuje rozpuštěné látky, které se nacházejí v atmosféře a které působí jako katalyzátor reakce [14].

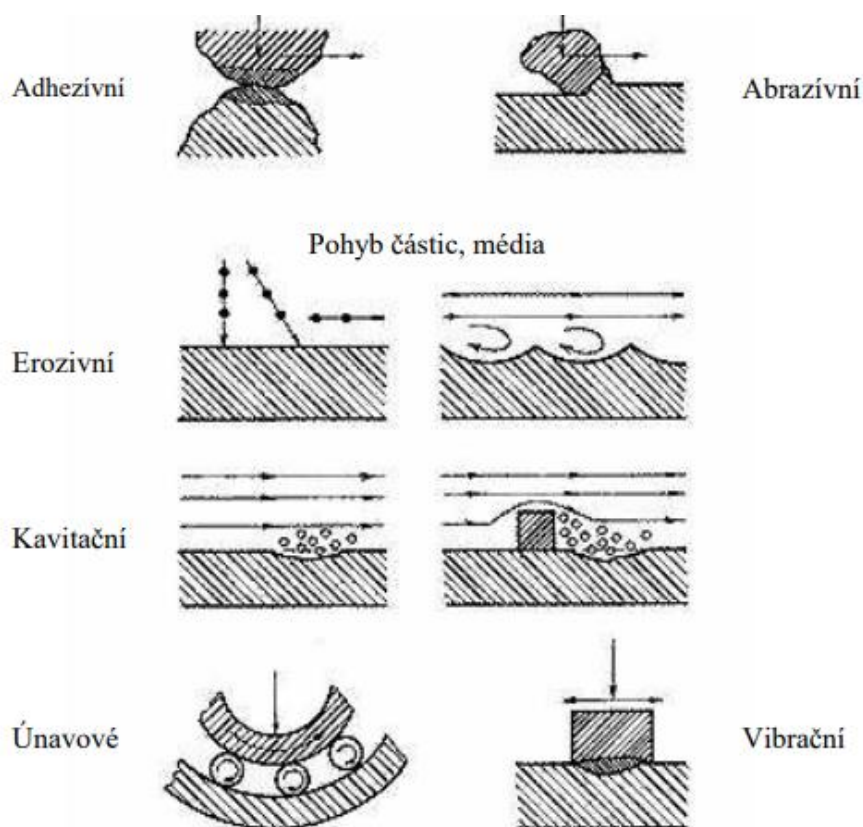
Opotřebení

„Opotřebení se projevuje odstraňováním nebo přemísťováním částic hmoty z povrchu materiálu mechanickým účinkem, jenž je obvykle doprovázen fyzikálními, chemickými či elektrickými jevy.“ Při porušování povrchu může docházet k přenosu materiálu z jednoho povrchu na druhý či ke vzniku volných částic [14]. Tímto způsobem dochází ke stárnutí komponentů a ke ztrátě jejich životnosti (funkčnosti). Míra opotřebení je definována jako jednotka objemu opotřebovaného povrchu na jednotku síly a dráhy [13], [16]. Opotřebení je velice

důležitým faktorem při provozu přístrojů a zařízení a je závislé na několika dalších faktorech [14].

Setkáváme se s několika druhy opotřebení. Hlavními typy jsou abrazivní, adhezivní, erozivní a únavové. Dále existují kavitační a vibrační opotřebení, se kterými se však tak často nesetkáváme [13], [16].

Na obrázku 6 jsou znázorněny tyto typy opotřebení [17]:



Obrázek 6 - Druhy opotřebení [16]

Abrazivní opotřebení se vyskytuje v případě, že je jedna z vrstev tvrdší oproti druhé. Jedná se o porušení povrchu vlivem oddělených částic, které jsou tvrdší než zkoumaný povrch. V případě tohoto typu opotřebení může vlivem působení částic vznikat tříska či val. Zda vznikne tříska nebo val je dáno úhlem, který svírá abrazivní částice s povrchem. Velikost tohoto opotřebení závisí na tvaru, velikosti a tvrdosti abrazivních částic [14].

Adhezivní opotřebení - při pohybu dvou styčných ploch dochází k poškození povrchu těles a následnému transportu částic z jednoho tělesa na druhé [17]. Tento druh opotřebení je

způsoben meziatomárními silami mezi povrchy, které se je snaží spojit dohromady. Opotřebení závisí na mikronerovnostech povrchu, rychlosti pohybu, zatížení a vzniku adhezních spojů. Extrémem adhezivního opotřebení je zadírání. Jedná se o vznik svárů mezi styčnými plochami, což obvykle vede k porušení kontaktního povrchu [14].

Erozivní opotřebení je zapříčiněno částicí proudícího média (plynu či kapaliny), jehož tlak má za následek odtržení částice z povrchu materiálu [17]. Výsledné porušení závisí na materiálu povrchu, velikosti a tvaru částic, které jsou unášeny médiem, tvrdostí částic a rychlostí a úhlem dopadu částice na povrch [14].

Kavitační opotřebení může vznikat, když je povrch materiálu v kontaktu s kapalinou. Díky nárazu vlny, tvořící se při vzniku a zániku bublin v kapalině (kvůli změně v okolí tlaku syté páry), dochází k rozrušování povrchu materiálu [14]. Jedná se o velmi intenzivní poškozování materiálu [17].

Únavové opotřebení vzniká, pokud na povrchu nebo uvnitř materiálu dochází k tvorbě trhlin. Postupem času dochází k jejich propojení a tím k porušení materiálu [17]. Vzniká v místech, kde opakovaně dochází ke tření dvou těles. Problémem tohoto opotřebení je, že se mez únavy materiálu snižuje, a není možné predikovat konec jeho životnosti v čase. Z tohoto důvodu může časem dojít i u velmi malých napětí k porušení povrchu [14].

Vibrační opotřebení se projevuje u součástek, které kmitají, a to i nepatrně [17]. Tělesa vůči sobě kmitají s určitou frekvencí a amplitudou. V případě, že amplituda tohoto kmitu je větší, než 0,075 mm, se již nejedná o opotřebení vibrační, ale adhezní [14].

2.5. Aditivace lubrikantů nanočásticemi a jejich vliv na životnost

Význam lubrikantů

Vhodné mazivo je důležitým základem každého stroje, který obsahuje třecí dvojice. Mazivo nejenže snižuje tření a zvyšuje tím účinnost stroje, ale také snižuje opotřebení jeho součástí a zabraňuje zadírání. Působí též jako ochrana před korozí a následným poškozením materiálu. Napomáhá odvodu tepla a nečistot, zvyšujících opotřebení, a také přívodu aditiv zlepšujících třecí vlastnosti. Kapalné mazání je nejběžnějším způsobem ke snížení tření a opotřebení v třecích dvojicích. Mazivo odděluje kontaktní povrchy vytvořením tenkého filmu mezi nimi. Faktory, které mohou ovlivnit chování maziva jsou např. viskozita, bod tuhnutí, teplotní stabilita bodu vzplanutí a odolnost proti oxidaci. Existuje mnoho druhů maziv, které se liší

[17, 18] barvou, hustotou, viskozitou, bodem tuhnutí atd. Kromě základního oleje obsahují maziva i další přidané látky, které zlepšují vlastnosti daného oleje a umožňují jeho širší využití. Jsou to látky oddalující stárnutí (oxidaci) oleje, které se projevuje vznikem kalu, zvýšením viskozity a tvorbou kyselin. Těmito látkami bývají různé sloučeniny dusíku, fosforu či síry. Fenoláty, fosfáty či sulfonáty zabráňují koagulaci částic, které vznikají v oleji vlivem tření třecích dvojic. Tím zamezují vzniku kalu a zvýšení viskozity oleje. Viskozitní index charakterizuje schopnost kapaliny měnit viskozitu v závislosti na teplotě. Čím je tento index vyšší, tím méně se viskozita dané kapaliny mění. Látky, které napomáhají tento index zvýšit, jsou například polymethakryláty. Ty zároveň zlepšují vlastnosti oleje při velmi nízkých teplotách, protože snižují jeho bod tuhnutí. Polyethylenglykoly snižují pění oleje, které může mít za následek nedostatečné mazání třecích dvojic. Povrchově aktivními látkami lze potom koeficient tření snížit [19].

Důležitým parametrem používaného oleje je jeho viskozita. Viskozita oleje se s časem a používáním může měnit a způsobovat různé defekty zařízení. V případě, že je viskozita použitého oleje velmi nízká, může dojít k porušení mazacího filmu, vytvořeného mezi třecími dvojicemi, a tím ke kontaktu těchto součástí. Důsledkem toho je tření téměř nasucho a zvýšení koeficientu tření a opotřebení. V případě vysoké viskozity může olej podléhat oxidaci. Přitom vzniká velké množství „sazí“ a kyselých produktů, které zvyšují abrazivní opotřebení a tím i riziko poškození součástky [20].

Aditivace lubrikantů nanočásticemi, typy nanočástic

V poslední době se kromě výše zmíněných aditiv olejů, zkoumá i vliv přídavku nanočástice na tribologické vlastnosti třecích dvojic. Důležitým parametrem nanočástic a jejich funkčnosti v oleji je jejich kompatibilita s daným olejem, velikost, morfologie, struktura, koncentrace a disperzní stabilita. Záleží také na vlastnostech oleje a jeho schopnosti dispergovat v sobě daný typ nanočástic [18].

Nanočástice mohou být různých velikostí, tvrdostí, složení. Neméně důležitý je i jejich tvar. Všechny tyto vlastnosti hrají velkou roli při jejich použití jako aditiv do lubrikantů. Rozměr nanočástic je vhodný k tomu, aby pronikl mezi třecí plochy a působil zde daným mechanismem. Velikost nanočástic ovlivňuje i schopnost dispergace a následné koagulace či sedimentace. Bylo zjištěno, že menší nanočástice se lépe dispergují. Nedochází u nich k sedimentaci, či je jejich sedimentace natolik pomalá, že sebemenší rozrušení nestability (třepání), vrátí disperzi

opět do původního stavu. Zároveň je však zapotřebí vybrat takovou vhodnou velikost, která zajistí požadovaný efekt aditiva [18].

Důležitým parametrem je i tvrdost nanočástic, která též ovlivňuje opotřebení třecích dvojic. Tvrdost nanočástic, které jsou větší než 100 nm, se se vzrůstající velikostí snižuje [18].

Tvary nanočástic můžeme rozdělit na sférické, cibulové, granulované, tubulární a listové. Kvůli povrchovému napětí, které je u nanočástic velké, jsou preferovány ty se sférickým tvarem. Díky tomuto tvaru mohou NPs plnit částečnou funkci ložiska, zajišťují bodový kontakt. Dále NPs snese velký tlak a sílu zatížení [18].

Pro dosažení stabilní disperze se používají různé techniky, jako je např. ultrazvuková lázeň, funkcionizace nanočástic (povrchová úprava či použití povrchově aktivních látek), ultrazvukové dělo či míchání. Pro vyhodnocení stability disperze je možné použít zeta potenciál, sedimentaci či absorpční spektroskopii [18].

Sedimentaci ovlivňuje gravitační síla, která působí ve směru sedimentace a dále viskozita roztoku, Brownův pohyb a vztlačková síla, které působí proti ní [18]. Zároveň je důležité vyhodnocení vhodné koncentrace aditiv v oleji, protože v případě vyšších koncentrací (okolo 1 %) již dochází k velkému vlivu agregace a následné sedimentaci [21]. Zeta potenciál je úměrný stabilitě disperze. S větším zeta potenciálem je disperze stabilnější. Funkcionizací lze zvýšit stabilitu disperze, kde nejběžnější používanou látkou je kyselina olejová. V případě použití povrchově aktivních látek dojde nejen ke zvýšení stability, ale i ke snížení tření a opotřebení. Povrchově aktivní látkou je např. dodecylsulfát sodný [18].

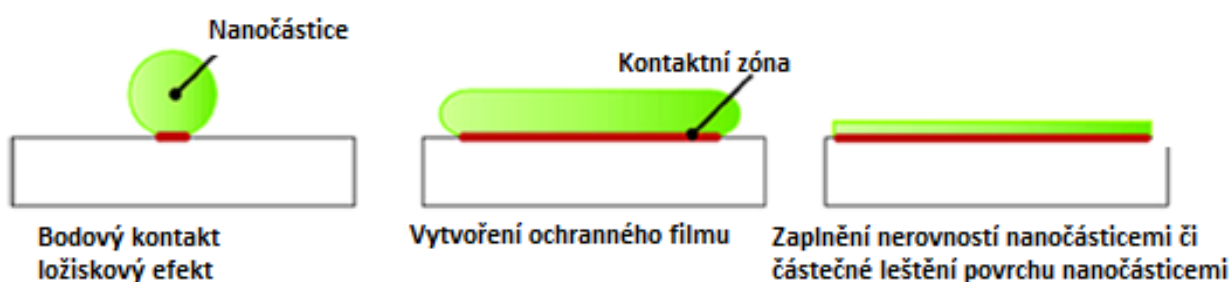
Publikace uvádějí, že NPs byly vmíchány do oleje a následně umístěny do ultrazvukové lázně po dobu 1 – 2 hodin. Při přidávání NPs do oleje je nutno brát v úvahu změnu viskozity disperze, která by se mohla významněji lišit od viskozity základového oleje [21, 22]. A.A.M. Redhwan uvádí, že viskozita oleje po přidavku nanočástic SiO_2 se vzrůstajícím množstvím aditiva roste. Oproti tomu se vzrůstající teplotou hodnota viskozity aditivovaného lubrikantu klesá [23]. Jiné publikace uvádějí, že není možné SiO_2 NPs dispergovat v oleji bez funkcionizace jejich povrchu kyselinou olejovou nebo jinými látkami [24].

Vliv aditivace na tribologii

V rámci provozu se můžeme setkat se dvěma základními mechanismy použití maziv s nanočásticemi, přímý a nepřímý. Přímým typem se rozumí mechanismus s kuličkovým ložiskem a mechanismus ochranného filmu. Nepřímý je potom mechanismus pro úpravu a leštění povrchu, viz obrázek 7 [25–27]

K mechanismu ložiska dochází především u NPs sférického tvaru a při malých zatíženích, kdy nedochází k jejich deformaci. NPs vyplňují prostor mezi dvěma třecími dvojicemi a slouží jako ložisko, které mění tření kluzné na valivé. Další možností je vznik ochranného amorfního filmu, který se vytvoří z nanočástic na určitých místech třecí plochy. Tím dochází k úplnému či částečnému zmenšení plochy kontaktu dvou povrchů. Tento film by měl snížit koeficient tření a zároveň plnit ochrannou funkci třecí plochy [18].

U nepřímého mechanismu mohou nanočástice povrch vyhladit a vyleštit díky pohybu po něm či vyplnit jeho nerovnosti a tím výrazně snížit jeho drsnost. Výsledkem toho je též snížení koeficientu tření a opotřebení. Důležitým faktorem je i drsnost povrchu. V případě, že je rozměr nanočástic větší než mezera mezi jednotlivými výstupky povrchu, nejsou nanočástice schopny projít do mezery a uloží se na kontaktní plochu. To může vést ke zvýšení koeficientu tření [18].



Obrázek 7 - Jednotlivé mechanismy olejů aditivovaných nanočásticemi [25](upraveno)

2.6. Metodiky hodnocení užitečných vlastností povrchu

Tribometr pro suché a kapalně prostředí, metoda „Ball-on-Disc“

Jedná se o přístroj, který slouží k simulaci procesu tření a následnému opotřebení sledovaných povrchů. Pomocí tohoto způsobu hodnocení lze určit vliv zvolených parametrů (zatížení, rychlost otáčení či další parametry experimentu) na funkčnosti zkoumaných povrchů.

Princip přístroje spočívá v přitlačení pevně uchycené kuličky (protitěleso) na povrch pohybujícího disku - substrátu (případně substrátu s nanosenou vrstvou) po určitou dobu a na určitém poloměru vzorku. Existují dvě možnosti pohybu zkoumaného vzorku pod kuličkou. První je lineární pohyb, využívaný např. pro lineární vedení. Druhým typem je

rotační pohyb, který je typický pro hodnocení vaček, motorů a dalších součástí, konajících vůči sobě rotační pohyb. Dle účelu, ke kterému je zkoumaný materiál určen je zapotřebí zvolit jednu či druhou variantu pohybu stolku [28].

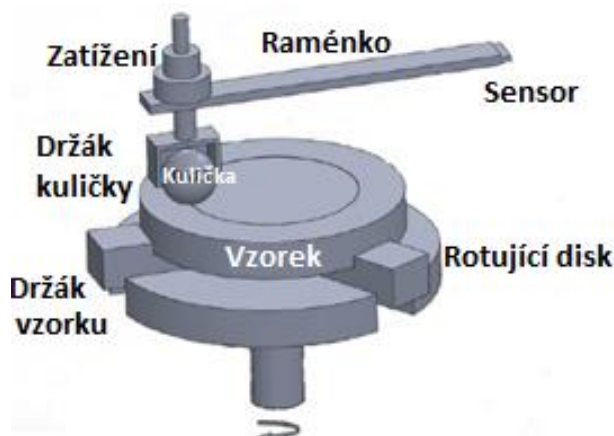
Kulička je zafixována v ocelovém držáku uchyceném na rameni přístroje. Zatížení je zajištěno závažími různé hmotnosti (dle potřeby) na tomto rameni. Vzorek je pak upevněn pomocí kruhových svěračů. Aby bylo zamezeno případným vibracím, je přístroj vybaven anti-vibračním stolkem. Na obrázku 8 je znázorněn princip metody a jednotlivé části tribometru [28].

Typ opotřebení závisí na druhu testované vrstvy, substrátu, a také na materiálu kuličky. Pokud je kulička měkčí než substrát, dochází prakticky jen k obrušování kuličky. Pokud je substrát měkčí než kulička, dochází prakticky jen k opotřebení substrátu. Jestliže má kulička srovnatelnou tvrdost se substrátem, opotřebení se projeví u obou druhů materiálu. Vyhodnocení je potom provedeno zkoumáním opotřebení kuličky i vzorku, případně jejich vážením. Velikost opotřebení kuličky a hloubky profilu na povrchu zkoumaného materiálu je možné následně zjistit pomocí konfokálního mikroskopu. Změny hmotnosti zjišťujeme pomocí velice přesných vah [28].

Vlivem vzájemného působení substrátu a protikusu, dochází k usazování odprášeného či jinak odtrženého materiálu z vrstvy na kuličku či z kuličky na vrstvu. To způsobuje změnu třecích vlastností materiálů, což je však shodné s reálným provozem součástí. Problém však nastává, pokud v rámci opotřebení vzniká hluboká rýha v nanesené vrstvě, nebo když kulička ztratí svůj původní tvar. V těchto případech se totiž původní kontaktní bod mění na kontaktní plochu. Při kontaktu kuličky s rovným povrchem vzniká tzv. Hertzův tlak. Jedná se o tlak, který vzniká v místech kontaktu dvou těles s definovaným zakřivením povrchu, mezi nimiž dochází k vzájemnému silovému působení. V případě metody „Ball-on-Disc“ je zakřivení testovaného vzorku nekonečně velké a zakřivení kuličky se odvíjí od jejího poloměru [28].

Přístroj také umožňuje zkoumání efektivnosti použití různých druhů maziv. Vzorek je ponořen do vaničky s mazivem, kde lze nastavit teplotu lázně, při které bude experiment probíhat.

Druhá metoda hodnocení třecích vlastností zkoumaných povrchů je „Pin-on-Disc“, kde místo zafixované kuličky je použit hrot (váleček s určitým poloměrem) [28].



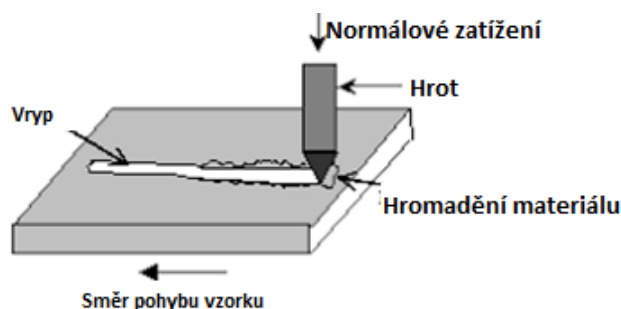
Obrázek 8 - Schéma tribometru metody „Ball-on-Disc“ [28]
(upraveno)

Scratch test

Tato metoda se používá při zkoumání adheze a otěruvzdornosti vrstev, nanesených na substrátu. Používají se dva módy zatížení. V prvním módu je zatížení s časem lineárně proměnné, v druhém konstantní. Při hodnocení adheze vrstvy je možné zkoumat i druh opotřebení, ke kterému v rámci experimentu dochází [29].

Součástí přístroje je diamantový hrot, kterým je samotný experiment prováděn. Dále mikroskop, sloužící ke zkoumání testované části vzorku, a držák se šroubky na fixaci vzorku. Princip testování adheze nanesené vrstvy na vzorku je znázorněn na obrázku 9. Na hrot působí zatížení, jehož velikost se s časem zvyšuje. Zároveň dochází k lineárnímu posunu hrotu po vrstvě. Vlivem těchto měnících se parametrů dochází k tvorbě rýhy, která má s přibývajícím dráhou větší hloubku a šířku. Hrot postupně proniká hlouběji do vrstvy až ji zcela odtrhne a dostane se až na substrát. Dle snímků, které jsou následně pořízeny pomocí instalovaného mikroskopu, je možno porovnat průběh hodnocení se sledovanými parametry v grafu. Na grafu jsou zobrazeny akustické emise, změna zatížení a součinitel tření. Pomocí sledovaných parametrů na snímku jsou následně určeny velikosti kritických zatížení. Při sledování přilnavosti vrstvy k základnímu materiálu jsou sledovány tři kritické hodnoty zatížení - Lc_1 , Lc_2 a Lc_3 . Lc_1 odpovídá hodnotě zatížení, při které se vrstva začíná poškozovat. Lc_2 je potom hodnota, která přísluší zatížení, kdy dochází k prvním náznakům odkrytí substrátu. U Lc_3 již dochází k úplnému odtržení vrstvy od substrátu [15].

Vyhodnocení spočívá v porovnání zatížení vzhledem k adhezi vrstvy. Předmětem zkoumání je i druh poškození vrstvy, respektive vzhled okolí rýhy. Oba tyto ukazatele vypovídají také o tvrdosti dané vrstvy. V případě, že se jedná o měkký materiál vrstvy, v okolí rýhy nejsou téměř patrné trhliny. Čím je vrstva tvrdší, tím více dochází k jejímu porušení. Pokud je adheze silnější, než soudržnost materiálu vrstvy, dochází k jejímu odlupování a vzniku poškození kruhového tvaru v okolí vrypu [30].



Obrázek 9 - Scratch test [29] (upraveno)

Konfokální mikroskop

V případě tohoto druhu mikroskopu má kondenzor a objektiv stejné ohnisko. Z toho vychází i název mikroskopu, kde slovo „Confocal“ znamená „mít stejné ohnisko“. Objektiv je totiž zároveň i kondenzor [31]. Mikroskop má různé typy objektivů, pomocí nichž je možné získat dané rozlišení [30]. Součástí tohoto přístroje je antivibrační stolek, který eliminuje vibrace a tím zamezuje vzniku chyb [32].

Zdrojem konfokálního mikroskopu je laser či LED světla [31].

Pomocí clonky a rastrovacího zařízení je laserový paprsek přiveden k objektivu, který fokusuje laser na vzorek. Objektivem prochází zpět odražené světlo od vzorku, případně rozptýlené světlo či vzniklá fluorescence. Díky tomu je tento obraz přiveden zpět k děliči paprsků a přenesen na konfokální bodovou clonku a následně na detektor. Rastrováním po vzorku pak získáváme celý měřený povrch. Existují tři typy rastrování po povrchu vzorku. Jimi jsou rozmítání po povrchu vzorku, posouvání vzorku či posunutí objektivu [33].

Díky clonkám je omezeno zobrazení bodů, které leží mimo rovinu ostrosti. Bod, který není v rovině ostrosti, není zobrazen a jeví se pouze jako bílé pole. Výhodou konfokálního mikroskopu je, že není díky laserovému paprsku limitován interferenčními jevy a tím je jeho rozlišovací schopnost několikanásobně větší oproti mikroskopu optickému. Další výhodou je, že se nejedná o destruktivní metodu. Díky tomu lze měřit značné množství vzorků, které toto kritérium vyžadují. Nedochozí k degradaci vzorků, není potřeba vodivý materiál ani vakuová

komora. V případě paralyzace je možné zkoumat i biologické vzorky bez usmrcení. Zobrazení vzorku může být buďto ve 2D nebo ve 3D. Konfokální mikroskop umožňuje sestavit 3D strukturu povrchu, což je velice důležité při zkoumání drsnosti vzorku. 3D struktura je vytvořena pomocí několika snímků vzájemně se lišících hloubkou zaostření [31].

V případě některých přístrojů je možné získat i skutečné barvy vzorku [31].

SEM – skenovací elektronový mikroskop

Skenovací, nebo také rastrovací elektronový, mikroskop je mikroskop používaný pro zobrazení vzorku pomocí rastrování elektronového svazku po jeho povrchu. Pro zobrazení struktury či chemického složení vzorku se využívá svazku elektronů, které mají lepší rozlišovací schopnost díky své menší vlnové délce oproti klasické optické mikroskopii využívající fotonů s větší vlnovou délkou. Hloubka průniku elektronového svazku do vzorku závisí na druhu materiálu, úhlu dopadu a intenzitě elektronového svazku [34].

Zdrojem elektronového svazku je autoemisní katoda. V průběhu dráhy svazku elektronů z katody ke vzorku, je elektronový svazek zaostřován a upravován pomocí několika elektromagnetických čoček (kondenzor, objektiv a rastrovací cívký). Čočky slouží k rastrování po povrchu vzorku či zaostření signálů, což vede k větší kvalitě vzniklého obrazu. Po dopadu elektronového svazku na povrch vzorku vzniká řada signálů, které se zaznamenávají pomocí daných detektorů. V případě SEM se nejčastěji používají dva typy detektorů, a to SE a BSE detektor [34].

Jelikož obraz získáváme díky primárnímu svazku elektronů, je zapotřebí, aby byl vzorek vodivý a zbavený nečistot. Pokud není vzorek vodivý, dochází při vyšším napětí k nabíjení vzorku a zkreslení obrazu. Při zkoumání je nutno vzorek umístit do vakuové komory, aby nedocházelo ke zkreslení způsobenému elektrony odraženými od nečistot ve vzduchu [34].

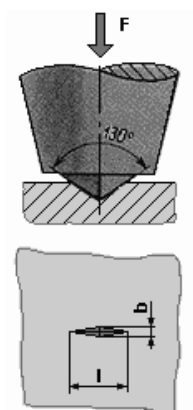
EDX je analýza vzorku, pomocí které je možné získat kvantitu a kvalitu zkoumaného materiálu. Tato metoda používá polovodičový Si(Li) detektor, v němž RTG záření generuje pár elektron-díra, které dále tvoří impuls. Velikost impulsu pak odpovídá energii tohoto záření. Z grafu dle pozice píků a jejich velikosti lze následně zjistit o jaký materiál, a s jakým složením se jedná [34].

Tvrdoměr – hodnocení podle Knoop, Berkoviche

„Tvrdost je definována jako odpor, který klade materiál proti vnikání cizího tělesa.“ Existuje několik zkoušek tvrdosti, které můžeme rozdělit na statické a dynamické. Mezi dynamické patří

například Poldiho kladívko či Shoreho skleroskop. Statické zkoušky dále dělíme na vrypové a vnikací. Mezi statické vnikací zkoušky patří Brinell, Vickers, Rockwell, Knoop a Berkovich [35], [36].

Knoop patří mezi statické vnikací zkoušky tvrdosti. Tato metoda využívá čtyřboký jehlan, jehož jedna úhlopříčka je delší (v poměru k druhé 7:1) a jehož úhly jsou 130° a $172,5^\circ$ (viz obrázek 10). Zkouška tvrdosti podle Knoopa zkoumá mikrotvrdost. Tvrdost je vypočítávána pomocí následujícího vzorce: $HK = (1,4509) * F/2l$, kde F je zatěžovací síla a l je délka delší z úhlopříček [35], [36]. Metoda je velice citlivá na kvalitu testovaného povrchu, protože vtisk je velmi mělký a nedosahuje do velké hloubky. Proto jakákoliv nerovnost či drsnost povrchu může významně ovlivnit výsledky testu [30].



Obrázek 10 - Knoop indentor a tvar vpichu [36]

Indentor Berkovich má tvar pyramidy. Tato metoda hodnocení je přesnější, protože se stěny indentoru scházejí v jednom bodě uprostřed vtisku. Hodnocení podle Berkoviche se používá pro nanoindentaci [4].

Viskozimetr

Viskozimetr je přístroj, který slouží k měření viskozity kapalin. Existuje několik principů, na kterých přístroje daná měření provádějí. Dle nich lze přístroje dělit na rotační, kapilární, tělískové, vibrační atd. Nejpoužívanějšími jsou rotační viskozimetry, které pracují na principu tělesa rotujícího v kapalině. Pomocí momentu síly rotujícího tělesa je možné následně vypočítat hodnotu viskozity dané kapaliny dle vzorce:

$$M = k * \eta * \omega \quad (2),$$

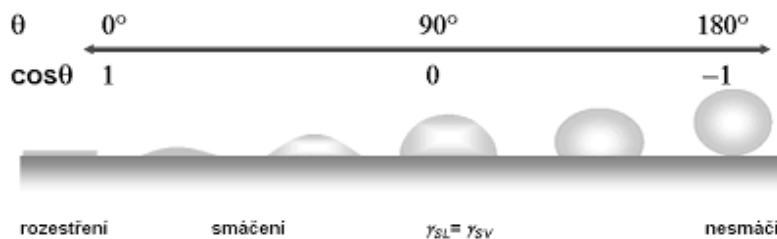
kde M je moment síly, η je viskozita (dynamická), ω je úhlová frekvence a k je konstanta, která v sobě nese geometrii přístroje [37].

Rotační viskozimetry HAAKE RotoVisco 1 a Rheometer MCR 502 Anton Paar umožňují měřit newtonovské i neneutronovské kapaliny. Přístroje používají dva možné způsoby měření. Prvním je destičkové a druhým je cylindrické. Při destičkovém měření je kapalina nanášena na spodní kruhovou destičku a vrchní destička, zajišťující rotační pohyb, na ni přitlačena. Následně je vrchní destička uvedena do pohybu. Při cylindrickém měření je rotující těleso válec, který je ponořen do nádoby válcového tvaru s měřenou kapalinou. Následně je opět válec uveden do pohybu [38] [39].

Díky rotaci lze získat hodnoty momentu síly, z kterých je programem následně vypočítávána viskozita vzorku. Přístroj dále umožňuje ohřev kapaliny pomocí nádrže s vodou. Proto je možné kapalinu ohřívat až do 100 °C a pozorovat měnící se viskozitu se vzrůstající teplotou [38].

Měření úhlu smáčení

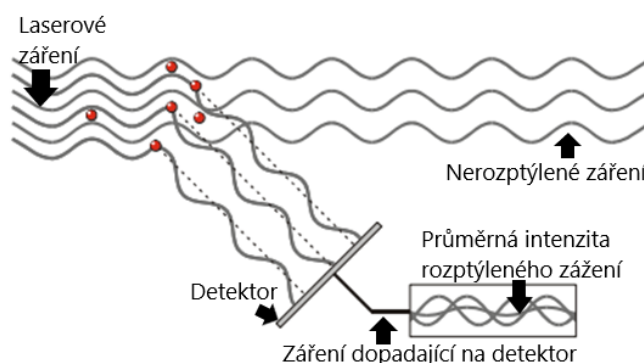
Jednou z metod měření kontaktního úhlu je DropTest. Jedná se o levnou metodu, která je poměrně rychlá a umožňuje dosažení přesných výsledků. Z kontaktního úhlu je možné vypočítat povrchové napětí a zjistit hydrofilitu či hydrofobitu povrchu materiálu, viz obrázek 11 [40]. Kontaktní úhel je úhel, který svírá tečna kapky v místě jejího styku s povrchem a povrchem materiálu. Z interpolace výšky a délky je možné určit poloměr kapky, které je následně obkreslena kružnice a změřen kontaktní úhel. Pomocí pipety je kapka kapaliny umístěna na povrch testovaného materiálu přímo před kameru, která snímá tvar kapky. Kapka může být umístěna pomocí ruční pipety. Nové přístroje obsahují elektronické pipety a čímž je zajištěno přesnější měření a vyloučení lidské chyby. Pokud je kontaktní úhel menší než 90° jedná se o dobře smáčivý povrch. Pokud však kontaktní úhel převyšuje tuto hodnotu, jedná se o materiál s nesmáčivým povrchem. V rámci testování je možné použít různé druhy kapalin. V případě, že kapalinou je voda, vlastnosti povrchu lze označit jako hydrofobní či hydrofilní, dle kontaktního úhlu a schopnosti smáčení. [41].



Obrázek 11 - Úhel smáčení [40]

Zetasizer

Princip přístroje spočívá v tzv. Dynamic Light Scattering (DLS) neboli dynamickém rozptylu světla. Přístroj měří Brownův pohyb částic, který závisí na jejich velikosti. Částice jsou osvětleny pomocí laseru a následně je analyzováno kolísání okolo průměrné hodnoty intenzity rozptýleného světla. Na obrázku 12 je znázorněno, jak reaguje světlo s částicemi, které ho rozptylují. Rozptýlené světlo se může skládat buďto konstruktivně, kde na detektoru pozorujeme světlá místa, nebo destruktivně, kde na detektoru zaznamenáváme černá místa.



Obrázek 12 - Princip DLS [40] (upraveno)

Brownův pohyb je zapříčiněn kolizemi mezi částicemi a molekulami kapaliny. Částice, které jsou větší se pohybují pomaleji než menší rychlejší částice. Rychlost je také ovlivněna teplotou a vlastnostmi prostředí. Vztah mezi velikostí a rychlostí částice je popsán pomocí Stokes-Einsteinovy rovnice [42].

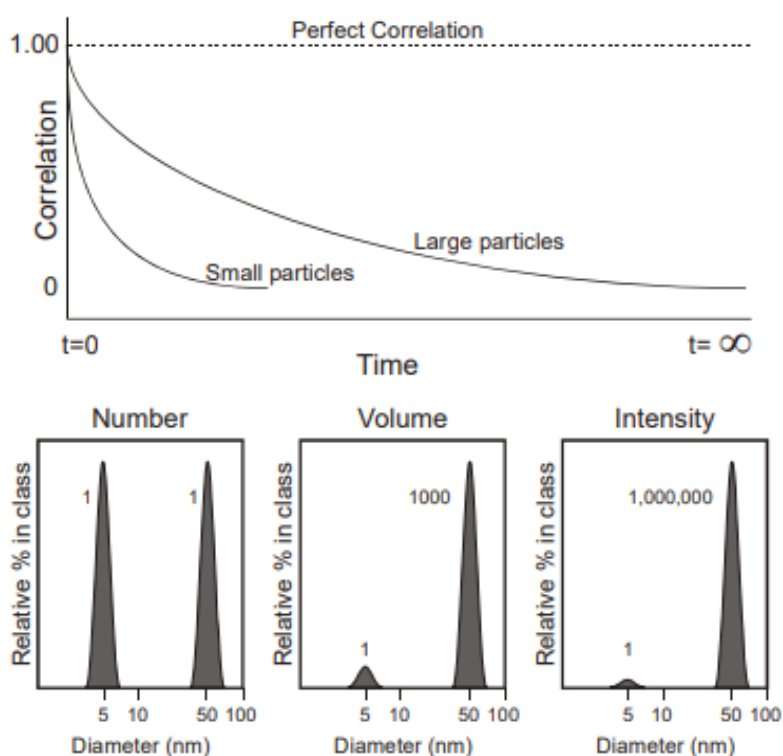
$$D(x) = kBT/3\pi\eta x, \quad (3)$$

kde D – difuzní konstanta, kB – Boltzmannova konstanta, T – absolutní teplota, η – dynamická viskozita kapaliny, x – průměr částice [43]

Systém Zetasizer Nano měří rychlost fluktuace intenzity, kterou poté využívá k výpočtu velikosti částic. Součástí přístroje je tzv. digitální korelátor, který měří stupeň podobnosti mezi dvěma signály po určité době. Pokud změříme jeden signál v určitém čase a druhý ve velmi krátkém časové úseku po něm signály si budou velmi podobné (neboli silně korelované). V případě většího časového úseku již signály nebudou korelované tolik jako ve výše uvedeném. Korelace se s přibývajícím časem snižuje. Čím je korelace vyšší, tím se blíží k 1 a čím je nižší, tím se více blíží k 0. Souvislost mezi kolísáním intenzity a velikostí částic je následující: pokud

měříme velké částice, které se zákonitě pohybují pomaleji, kolísání intenzity světla bude také pomalé. V případě rychlých malých částic bude fluktuace intenzity světa rychlá [42].

Je patrné, že graf korelační funkce pro menší částice rychle klesá oproti grafu pro větší částice. (obrázek 13). Po změření korelační funkce, mohou být data použita k výpočtu rozdělení velikosti částic pomocí algoritmů, které přístroj používá. Dále je možné signál převést na distribuci dle objemu či počtu částic. Větší částice odráží více světla a proto je u nich zaznamenána větší intenzita oproti menším částicím.

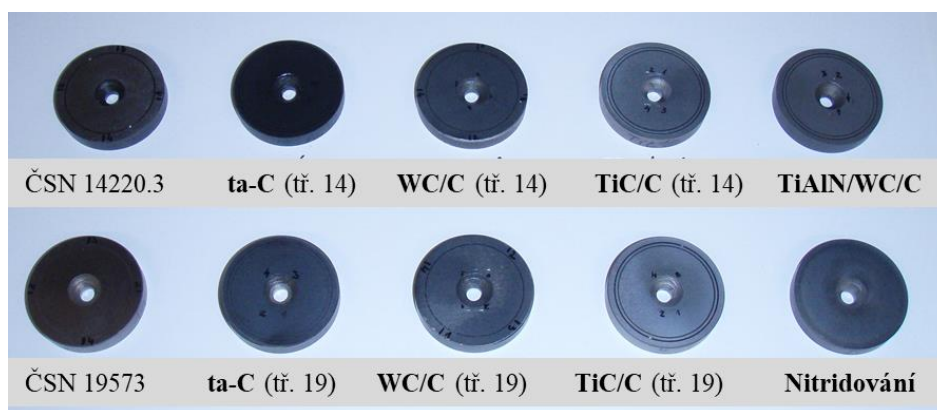


Obrázek 13 - Korelační funkce a distribuce částic dle různých kritérií [40]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité vzorky

Pro hodnocení užitečných vlastností tenkých vrstev bylo připraveno celkem deset testovaných vzorků. Jednalo se o dva typy substrátu ocel ČSN 14220.3, ocel ČSN 19573, tyto základní substráty s nanesenými vrstvami ta-C (amorfní uhlík), WC/C, TiC/C. Dále byl zkoumán nitridovaný povrch a vrstva TiAlN/WC/C (s obchodním označením *Balinit Hardlube*) na základních substrátech oceli ČSN 14220.3. Tyto vzorky jsou zobrazeny na obrázku 14. Vzorky byly uchovány v uzavíratelných sáčkích pro zamezení kontaminace povrchu.



Obrázek 14 - Vzorky, které byly použity na testování a vyhodnocení

3.2. Charakterizace tenkých vrstev

Rychlost růstu u všech od firmy SHM Šumperk byla zhruba 1 $\mu\text{m/h}$ s třemi rotacemi (*SHM Šumperk*).

Povlak ta-C (firma SHM Šumperk)

Tetraedrický amorfní uhlík má ze všech deponovaných vrstev svou strukturou největší podobnost se samotným diamantem. Je to způsobeno až 50 % podílem sp^3 vazeb. Podobně jako diamant má proto vysokou tvrdost, modul pružnosti, chemickou stálost a transparentnost. Tyto vrstvy jsou na vzduchu stabilní až do teplot kolem 600 °C a oproti ostatním PVD povlakům mají jednu zásadní odlišnost. Při tvorbě ta-C povlaku je použit DC magnetron s plošným výkonem na katodě odpovídající HIPIMSu s teplotou depozice uvedenou v tabulce 1. Substrát byl čištěn pomocí iontů Cr^+ při napětí 1000 V po dobu 15 min. Tento povlak obsahuje mezivrstvu CrN (*SHM Šumperk*).

Povlak WC/C (firma SHM Šumperk)

Průmyslově nejrozšířenějším povlakem ze skupiny MeC/a-C:H povlaků je povlak WC/C, který se aplikuje převážně na komponenty. Povlak WC/C je nanesen na povrchu oceli (ČSN 14220.3 a ČSN 19573) za teplot do 250°C. Magnetronové naprašování z W-katody v atmosféře C₂H₂. Množství C₂H₂ je v atmosféře tolik, aby byl veškerý uhlík (který se při hoření magnetronu v C₂H₂ na katodu nanáší) z povrchu odprášen. Výsledná WC/C vrstva má přibližně 10 at. % W. Povlak WC/C chrání velmi dobře proti adhesivnímu oděru (zadírání) a jeho nízký součinitel tření snižuje riziko únavy povrchu a tribo-oxidace. Povlak má velmi dobré kluzné vlastnosti a je vhodný pro obrábění za sucha. Povrch substrátu byl iontově čištěn pomocí doutnavého výboje Ar⁺ okolo 30 min při napětí 350 V (*SHM Šumperk*).

Povlak TiC/C (firma SHM Šumperk)

Povlak patřící do stejné strukturní skupiny (MeC/a-C:H) spadá do jiné oblasti využití, např. tváření či obrábění. Povlak TiC/C je velmi atraktivní i díky možnostem přípravy širšího spektra poměrů prvků Ti:C:N s různými výslednými vlastnostmi – od adhezní vrstvy TiN přes TiCN a TiC, které mají vysokou tvrdost až po konečnou kluznou variantu TiC/C s nadstechiometrickým obsahem uhlíku. Výsledný povlak kombinuje v principu všechny tyto čtyři vrstvy. Společný vývoj se zaměřil na řešení regulačních algoritmů řízení složení na válcových magnetronech, studium struktury, ověření tvrdostí a praktických aspektů depozice v komerčním měřítku. Iontové čištění je prováděno pomocí nízkonapěťového oblouku.. Vrstva je připravována magnetronovým naprašováním z magnetronové katody Ti. Zdrojem uhlíku je acetylen. Volba množství grafitu je určena podmínkou tvrdosti povlaku. Množství grafitu nesmí přesáhnout určenou hodnotu, jelikož to může způsobit pokles jeho tvrdosti. Teplota depozice povlaku je uvedena v tabulce 1 Před nanesením vrstvy byl substrát čištěn ionty Ti⁺ při napětí 800 V po dobu 20 min (*SHM Šumperk*).

V tabulce 1 jsou uvedeny podmínky depozice vrstev ta-C, WC/C a TiC/C.

Tabulka 1 - Podmínky depozice vrstev

	Depoziční teplota [°]	Výkon magnetronu celkově [kW]	Výkon magnetronu [W/cm ²]	Předpětí [V]	Tlak [Pa]
ta-C	110-150	10	500	100	0,3
WC/C	150-200	5	20	100	0,6
TiC/C	300-400	7	30	300	0,7

Před samotným povlakováním byly vzorky očištěny v alkalické lázni.

Povlak TiAlN/WC/C (firma Balzers)

Jedná se o kompozitní TiAlN/WC/C povlak, spojující vysokou tvrdost (2600 HV) a teplotní odolnost TiAlN s kluznými vlastnostmi a lubrikačními vlastnostmi vnější vrstvy WC/C. Pracovní teplota povlaku je 800 až 1000 °C. Povlak je vyvinut pro povlakování vrtáků, závitových fréz a závitníků k dosažení dobrého odvodu třísky u materiálů vytvářejících dlouhé a nalepující se třísky, u materiálů silně zpevňujících tvářením za studena v místě řezu a pro práci na sucho (*Balzers*).

Nitridace

Povrch materiálu je nasycený atomárním dusíkem, získaným např. rozkladem čpavku na vodík a dusík, při teplotě přibližně 500-550 °C. Vzhledem k uvedené teplotě lze nitridovat pouze oceli, které mají teplotu popouštění vyšší. Nitridovaná ocel také musí obsahovat legury, které nitridaci podporují a vytvářejí tvrdé nitridy. Těmi jsou zejména hliník a chrom, ale také molybden, nikl, vanad a titan.

V povrchové vrstvě oceli vznikají velmi tvrdé nitridy, které zvyšují její tvrdost (až 1200 HV). Tvrdost směrem do hloubky postupně ubývá bez ohledu na dobu nitridace. Proto je eventuální přebroušení povrchu možné pouze do hloubky max. 0,02 mm. Řezné nástroje se nitridují jenom do hloubky několika setin milimetru, aby nehrozilo vyštípnutí křehkého břitu. Větší hloubky nitridace se používají u tvářecích nástrojů. Hluboké nitridování je pochod trvající velmi dlouho, a proto je drahý. Nitridové vrstvy tloušťky cca 0,3 mm se dosáhne asi za 30 hodin (0,5 mm-50 hodin).

3.3. Charakteristika použitých nanočástic

Silicon Oxide Nanopowder / SiO₂ Nanoparticles (SiO₂, 99.5+%, 15-20 nm, S-type, Spherical)

Jedná se o SiO₂ nanočástice bílé barvy s čistotou 99.5+%, s rozměrem 15-20 nm, s hustotou menší než 0.10 g/cm³ a skutečnou hustotou 2.4 g/cm³. Jejich tvar je téměř sférický, UV reflektivita je větší než 75 % a jejich specifický povrch je v rozmezí 170-200 m²/g. Metoda výroby nanočástic SiO₂ se nazývá High-Temperature Combustion.

Alumina Nanoparticles (Al_2O_3 , amorphous, 50nm, Al_2O_3 93 hm. %, H_2O 6-7 hm. %)

Nanoprášek oxidu křemíku bílé barvy s amorfni strukturou je vysoce rozpustný, jeho čistota je 93 hm.% Al_2O_3 a 6-7 hm.% H_2O . Rozměry Al_2O_3 nanočástic jsou 50 nm s téměř sférickým tvarem, pH je v rozmezí 3,5 – 5,5. Jeho specifický povrch je $80 \text{ m}^2/\text{g}$.

3.4. Morfologie a chemické složení testovaných vzorků

Vzorky byly testovány pomocí mikroskopu Zeiss Ultra Plus s EDS detektorem Oxford X-Max 20 (viz obrázek 15) se zpracováním v programu SW AzTec. Jednalo se o plošnou analýzu lokálního chemického složení pomocí EDS detektoru. Dále bylo provedeno měření morfologie povrchu pomocí SE detektoru a analýza chemického složení vrstev pomocí EDX detektoru. Kvantitativní hodnocení bylo provedeno se zohledněním korekce týkající se uhlíku, aby nedocházelo ke zkreslení výsledků zbytky etanolu, obsaženými v poměrně porézních vrstvách. Tloušťka a homogenita vrstev byla vyhodnocena z jejich výbrusů. Hodnocení bylo provedeno pomocí lineární a plošné analýzy chemického složení a SE detektoru. Dále byl pomocí mikroskopu Zeiss Ultra Plus změřen profil opotřebení vrstev při použití oleje.



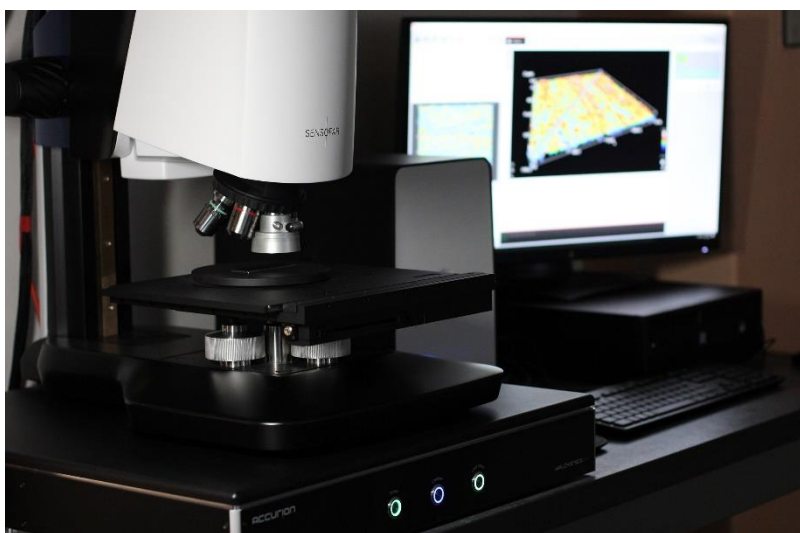
Obrázek 15 - Rastrovací elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus

3.5. Výbrus na vrstvách a měření jejich tloušťky a homogenity

Byly vyhotoveny výbrusy daných vzorků. Vzorky s vrstvami WC/C, TiAlN/WC/C byly zality do pryskyřice a leštěny pomocí diamantové pasty. U vrstev ta-C musely být vzorky pokoveny stříbrem, aby nedocházelo ke zkreslení obsahu uhlíku. Před samotným měřením byly vrstvy uloženy v komoře SEM na déle než 48 hod. za nízkého tlaku.

3.6. Měření drsnosti povrchů

Před samotným měřením byl povrch každého vzorku omyt etylalkoholem. Na konfokálním mikroskopu SENSO FAR S Neox (viz obrázek 16) byla při zvětšení 10 x naměřena morfologie povrchu, plošná průměrná drsnost S_a a výška nerovností profilu z deseti bodů S_z povrchu. Na každém vzorku byla provedena čtyři měření v odlišných částech povrchu. Tyto hodnoty byly zprůměrovány a zaneseny do tabulky 8.



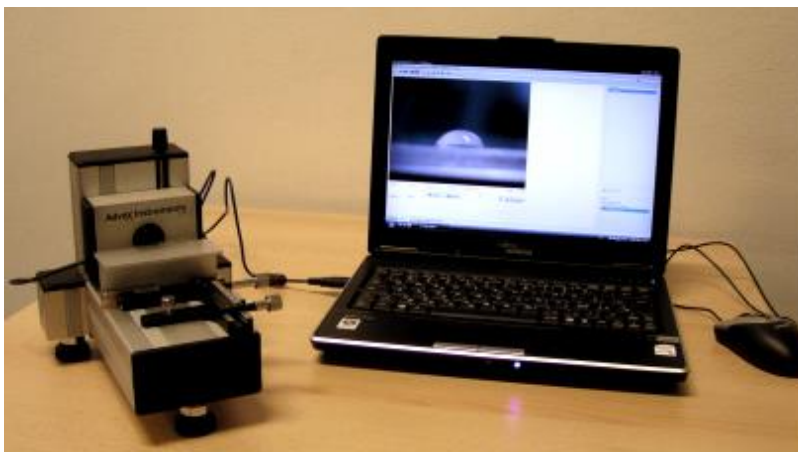
Obrázek 16 - Konfokální mikroskop SENSO FAR S Neox

3.7. Měření kontaktního úhlu

Přístroj *Surface Energy Evaluation* (obrázek 17) byl použit pro změření kontaktního úhlu. Před samotným měřením byl povrch každého vzorku omyt ethylalkoholem. V rámci celého měření byly použity rukavice, aby bylo zamezeno kontaminaci vzorku v průběhu práce. Měření bylo opakováno 10 x z důvodu opakovatelnosti výsledků.

Hodnocení bylo provedeno nejprve s destilovanou vodou a poté pro přiblížení se reálným podmínkám i s testovaným olejem PARAMO CLP 320. V případě experimentu s použitím

vody byla na povrch nanесena kapka o objemu 3,5 μL . V případě oleje byl nejprve použit stejný objem. Z důvodu malého objemu kapky oleje vzhledem k jeho viskozitě nebylo možné experiment provést, a proto bylo celé toto měření opakováno s objemem 5 μL s destilovanou vodou i olejem. Teplota v místnosti během měření byla 22 °C a vlhkost vzduchu $46 \pm 2 \%$.



Obrázek 17 - Přístroj Surface Energy Evaluation System (See System)

3.8. Tribologické chování

Pomocí tribometru TRB firmy Anton Paar (viz obrázek 18) bylo provedeno tribologické měření. Jedná se o metodu „Ball on Disc“. Koeficient tření a třecí síla byla vyhodnocována mezi danými vrstvami a protikusem, kterým byla kulička korundu (Al_2O_3). Další parametry jsou znázorněny v tabulce 2.

Tabulka 2 - Parametry tribologie

Materiál kuličky	Al_2O_3
Materiál substrátu	ČSN 14220.3 a ČSN 19573
Zatížení	10 N
Průměr kuličky	6,00 mm
Rychlost otáčení	60 ot/min
Lineární rychlost	8,8 cm/s
Délka dráhy	500 m
Teplota	22°C
Vlhkost	$46 \pm 2 \%$

Tribologie při kapalném tření a s použitím oleje bez nanočástic a s nanočásticemi SiO₂ a SiO₂ + Al₂O₃

Tribologické chování bylo nejprve zkoumáno při suchém tření, dále při kapalném tření s použitím oleje PARAMO CLP 320 a následně s tímto stejným olejem po aditivaci nanočásticemi SiO₂ a kombinace nanočástic SiO₂ a Al₂O₃ s poměrem 1:1. V případě použití oleje s přídavkem i bez přídavku nanočástic bylo mazivo zahříváno na teplotu 45 °C pro přiblížení se reálným podmínkám. Po zjištění předchozího tribologického chování byly pro tento experiment vybrány již jen vrstvy WC/C, ta-C a TiAlN/WC/C.



Obrázek 18 - Tribometr pro suché i kapalně prostředí

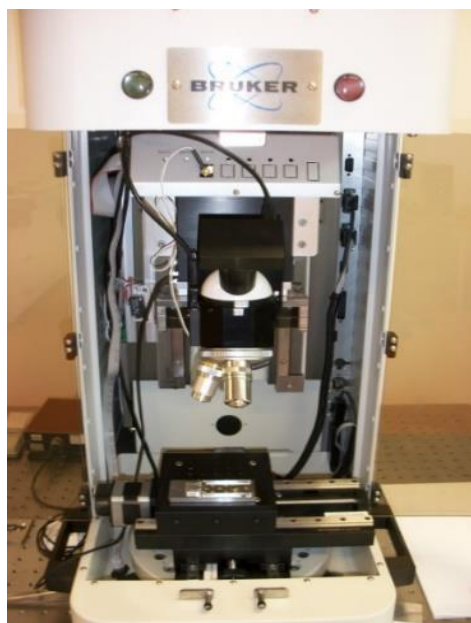
Měření opotřebení po tribologii při kapalném tření a s použitím oleje bez nanočástic a s nanočásticemi SiO₂ a SiO₂ + Al₂O₃

Opotřebení po tribologii bylo vyhodnocováno na konfokálním mikroskopu SENSOFAR S Neox. Opotřebení a poškození bylo měřeno na kuličce i na testovaném povrchu. Opotřebení kuličky bylo vyhodnoceno se zvětšením 20 x. V případě povrchu byl profil drážky měřen na čtyřech různých místech vzorku při zvětšení 20 x. Zde byla měřena hloubka a šířka profilu. V případě použití oleje již nedocházelo k velkému opotřebení a nebylo možné změřit hloubku profilu, a proto byla změřena pouze jeho šířka.

3.9. Scratch test

Pro měření adheze testovaných vrstev byl použit přístroj CETR UMT Multi-Specimen Test System (viz obrázek 19) s hrotem typu Rockwell C s vrcholovým poloměrem 200 μm. Použité zatížení dosahovalo hodnot od 2 do 80 N s rychlostí zatěžování 60 N/min. Na každém povrchu

byly naměřeny čtyři vrypy. Byly vyhodnoceny dva druhy kritického zatížení Lc_1 a Lc_3 pomocí změny akustické emise, použitým zatížením, koeficientu tření a optické revize vrypu.



Obrázek 19 - Scratch tester UMT Multi-Specimen Test System

3.10. Měření tvrdosti

Měření bylo provedeno na tvrdoměru Struers (viz obrázek 20). Substráty byly testovány pomocí indentoru Vickers se zatížením 1 kg. Tenké vrstvy byly hodnoceny pomocí indentoru Knoop se zatížením 50 g, kde bylo použito menší zatížení s ohledem na tloušťku vrstev. Při použití většího zatížení by mohlo dojít k ovlivnění tvrdosti vrstev substrátem, čemuž bylo tímto zamezeno. Pro opakovatelnost měření bylo provedeno na každém vzorku deset vpichů.



Obrázek 20 - Zařízení Struers pro hodnocení tvrdosti materiálu

Dále byla tvrdost vrstev testována na přístroji CSM Instruments Indentation tester (viz obrázek 21) s indentorem Berkovich. Opět bylo provedeno celkem 10 vpichů na každém vzorku z důvodu opakovatelnosti měření.



Obrázek 21 - Micro/Nanotvrdoměr CSM Instruments Indentation tester

3.11. Příprava olejů

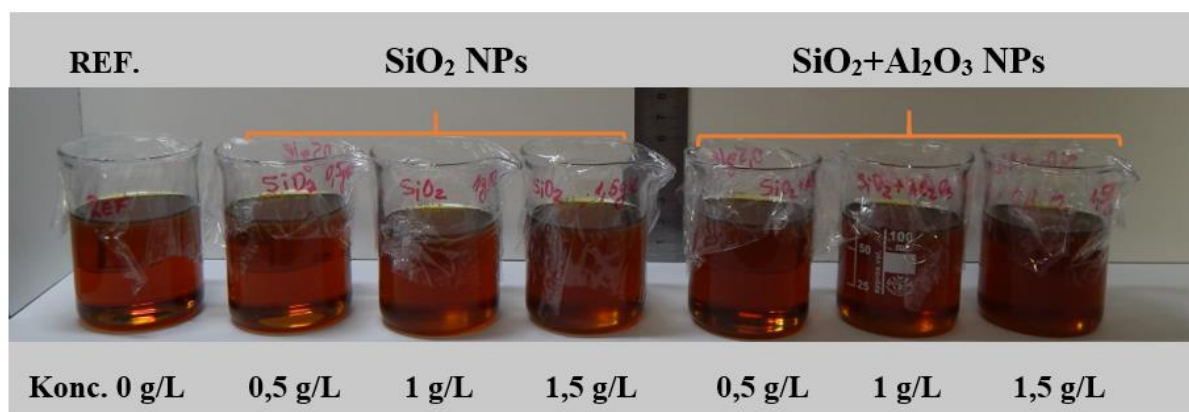
Pro hodnocení byl použit olej s obchodním názvem PARAMO CLP 320. Celkem bylo připraveno sedm testovaných olejů. První referenční vzorek (čistý olej), byl použit pro porovnání výsledků s aditivovanými oleji. Dále byly připraveny oleje s třemi různými koncentracemi komerčně dostupných nanočástic SiO_2 a dále s kombinací nanočástic $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ s poměru 1 : 1. Použité koncentrace byly vybrány 0,5 g/L, 1 g/L a 1,5 g/L. Tyto koncentrace byly zvoleny dle článku *The application potential of SiO_2 , TiO_2 or Ag nanoparticles as fillers in machining process fluids* [44]

Vždy bylo do objemu 400 ml přidáno dané množství nanočástic 0,2 g (0,4 g či 0,6 g) SiO_2 NPs. Stejně množství 0,2 g (0,4 g a 0,6 g) bylo přidáno v poměru 1:1, což odpovídá 0,1 g : 0,1 g (0,2 g : 0,2 g či 0,3 g : 0,3 g) SiO_2 a Al_2O_3 NPs, opět do objemu oleje 400 mL. Tyto oleje byly připraveny pro hodnocení tribologických vlastností. Dále byly připraveny oleje pro vyhodnocení stability disperzí pomocí sedimentace, kde bylo do objemu 70 mL přidáno 0,035 g (0,07 g či 0,11 g) SiO_2 NPs. Dále bylo do objemu 70 mL přidáno 0,035 g (0,07 g či 0,11 g) kombinace $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ NPs v poměru 1:1. Po přidání daného množství nanočástic

do oleje, byly tyto mechanicky rozmíchány pomocí skleněné tyčinky. Připravené oleje s NPs byly upevněny do míchačky s následujícími parametry: pro velké kádinky 180 ot/min na 1 hodinu a malé kádinky 240 ot/ min na 1 hodinu. Po částečném rozmíchání v míchačce, byly kádinky vloženy do ultrazvukové lázně s teplotou 60 °C na 1,5 hodiny.

3.12. Sedimentace NPs

Olej v kádinkách byl ponechán sedimentovat (viz obrázek 22). Každý den byla pořizována fotodokumentace jednotlivých koncentrací a porovnávána velikost sedimentace oproti referenčnímu vzorku, a to po dobu jednoho měsíce. Dále byla pozorována barva a čírost hodnocených olejů.

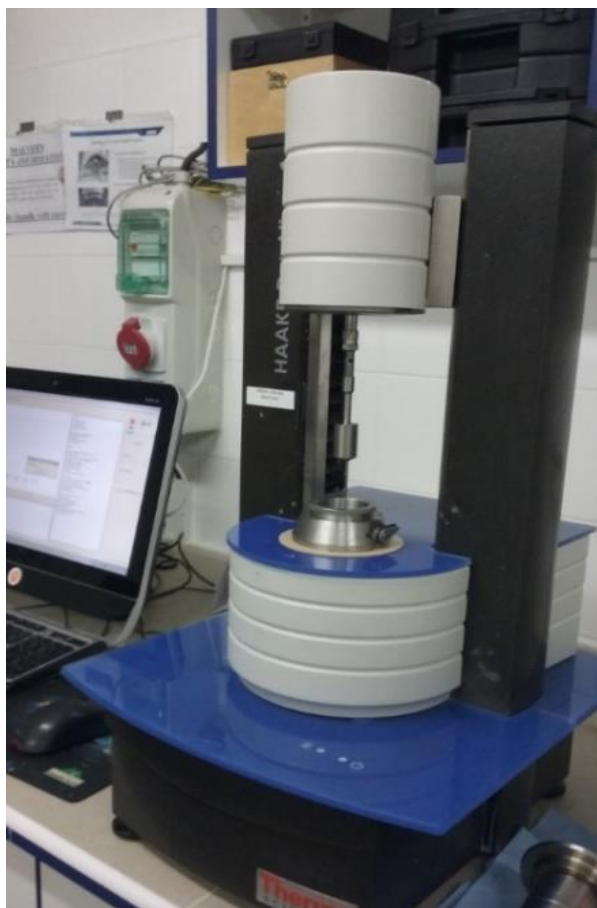


Obrázek 22 - Sedimentace olejů postupně zleva doprava – referenční vzorek, SiO₂ konc. 0,5 g/L, SiO₂ konc. 1 g/L, SiO₂ konc. 1,5 g/L, SiO₂ + Al₂O₃ konc. 0,5 g/L, SiO₂ + Al₂O₃ konc. 1 g/L, SiO₂ + Al₂O₃ konc. 1,5 g/L

3.13. Měření viskozity olejů

Měření viskozity oleje pomocí rotačního viskozimetru HAAKE RotoVisco 1

Viskozita oleje byla testována pomocí rotačního viskozimetru HAAKE RotoVisco 1 (viz obrázek 23). Při měření byl použit cylindrický nástavec. Nejprve bylo měření provedeno při teplotě 25 °C a dále při 45 °C. Byla proměřena viskozita oleje bez přídavku nanočástic pro zjištění, zda se jedná o newtonovskou či neneutronovskou kapalinu. Dále byla měřena viskozita základního oleje i oleje s přídavkem nanočástic při teplotě 25 °C a 45 °C.



Obrázek 23 - Rotační viskozimetr HAAKE RotoVisco

Měření viskozity oleje pomocí rotačního viskozimetru Anton Paar

Měření viskozity pomocí viskozimetru Rheometer MCR 502 od firmy Anton Paar (viz obrázek 24) bylo provedeno s deskovým nástavcem. Tento přístroj disponuje vzduchovým ložiskem, díky čemuž je přístroj možno použít i na kapaliny s velmi nízkými hodnotami viskozity. Byla proměřena viskozita oleje bez přídavku nanočástic pro zjištění, zda se jedná o newtonovskou či neneutronovskou kapalinu. Dále byla měřena viskozita základního oleje i oleje s přídavkem nanočástic při teplotě 25 °C. Měření u každého oleje bylo provedeno třikrát z důvodu opakovatelnosti měření. Celkem bylo v rámci jednoho měření získáno 30 hodnot viskozity jednotlivých olejů s lineárně se zvyšujícím počtem otáček. Zpočátku byl získán jeden bod za 10 s a závěrem jednotlivých měření byl získán jeden bod za 1 s. Obdobně hodnota Shear rate rostla lineárně z 1/s až na 100/s. Celkový interval jednoho měření byl 165 s.



Obrázek 24 - Rotační viskozimetr Anton Paar

3.14. Zetasizer

Pomocí přístroje Litesizer™ 500 od firmy Anton Paar (viz obrázek 25) byla měřena distribuce a velikost nanočástic v olejích. Nejprve byl změřen referenční vzorek oleje pro porovnání výsledků a následně byly proměřeny vzorky oleje s aditivací nanočástic. Do polystyrenové kyvety byl vložen 1 mL vzorku a následně nastaveny parametry měření. Pro měření bylo nutné znát viskozitu daného oleje, která byla předtím změřena pomocí Rheometer MCR 502 od firmy Anton Paar. Kyveta se vzorkem byla vložena do měřicího zařízení a následně spuštěno měření vzorku. Postupně byly proměřeny všechny koncentrace olejů s aditivací nanočástic SiO_2 a kombinací nanočástic SiO_2 a Al_2O_3 .

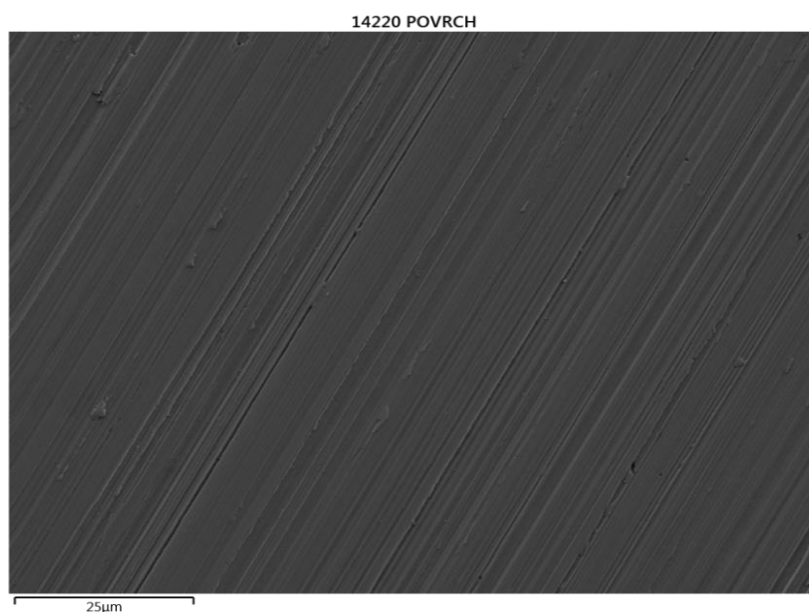


Obrázek 25 - Litesizer™ 500 Anton Paar

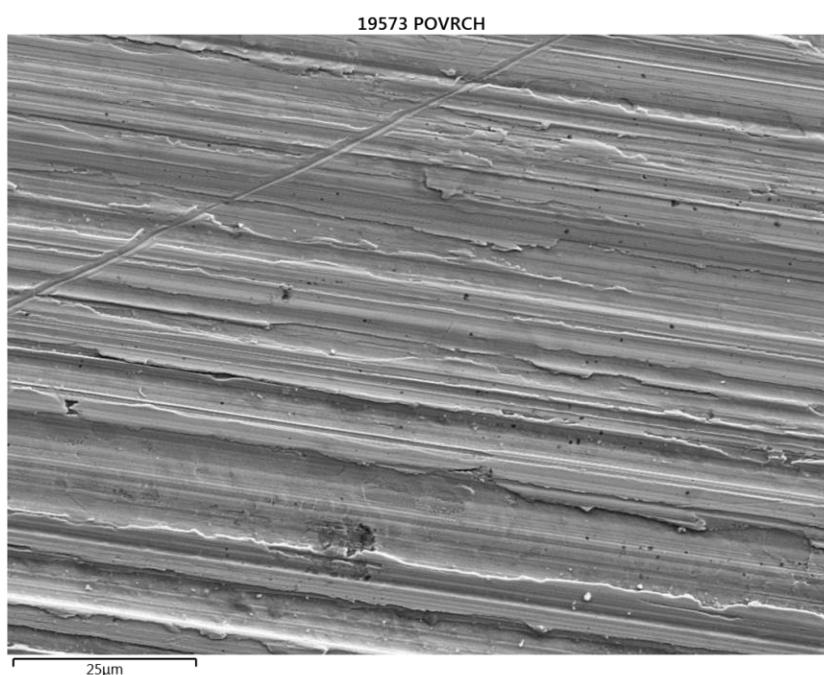
4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Morfologie a chemické složení povrchů

Na následující obrázcích 26 a 27 jsou znázorněny povrchy substrátů (ocel ČSN 14220.3 a ČSN 19573) před povlakováním.



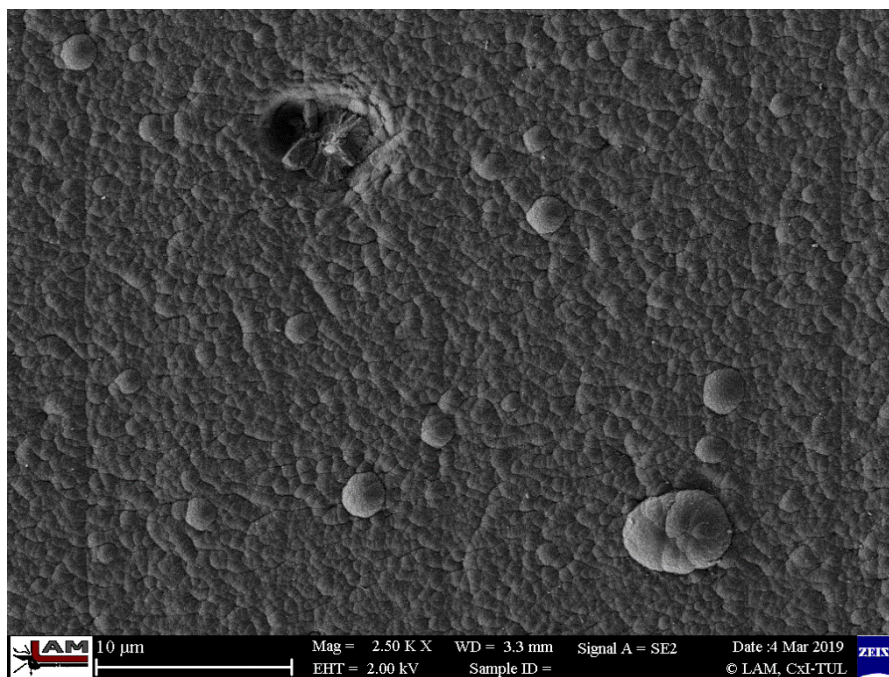
Obrázek 26 - Snímek oceli ČSN 14220.3 pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus



Obrázek 27 - Snímek oceli ČSN 19573 pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus

Na obrázcích 26 a 27 jsou základní typy substrátu pořízené pomocí mikroskopu Zeiss Ultra Plus. Drsnost povrchu oceli ČSN 14220.3 je nižší než drsnost povrchu oceli ČSN 19573.

Na obrázku 28 je znázorněna struktura tenké vrstvy ta-C nanesené na ocelovém substrátu ČSN 14220.3.



Obrázek 28 - Snímek vrstvy ta-C při zvětšení 5000 x pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus

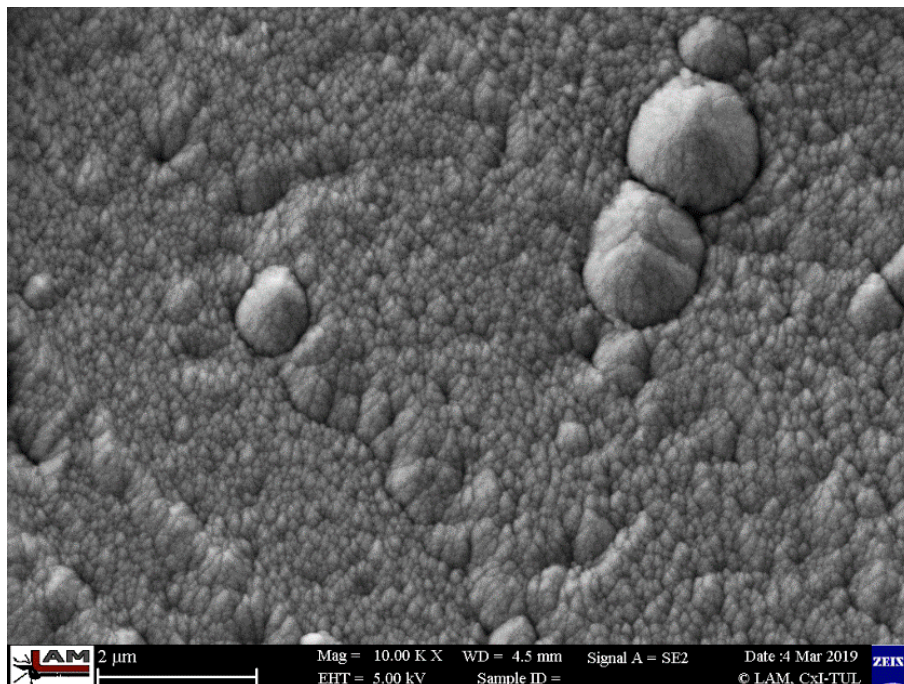
Procentuální zastoupení argonu 4,6 a 5,8 %, které se v těchto vrstvách vyskytuje, je pravděpodobně přítomno z procesu přípravy vrstev. Analýza zasáhla s nejvyšší pravděpodobností i substrát (železo, které bylo zaznamenáno). Na substrátu oceli ČSN 14220.3 je vrstva ta-C složena z 95 % uhlíku. Na substrátu ČSN 19573 je obsah uhlíku téměř 94 % (tabulka 3).

Tabulka 3 - Chemické složení vrstvy ta-C na substrátu oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573

ta-C 14220.3		ta-C 19573	
Prvek	At. %	Prvek	At. %
C	95,1	C	93,9
Ar	4,6	Ar	5,8
Fe	0,3	Fe	0,3

Pomocí této metody není možné kvantitativní vyhodnocení obsahu uhlíku. Jiné metody však nebyly k dispozici (např. XPS či RTG difrakci).

Na obrázku 29 je znázorněna struktura tenké vrstvy TiC/C nanesené na ocelovém substrátu ČSN 14220.3.



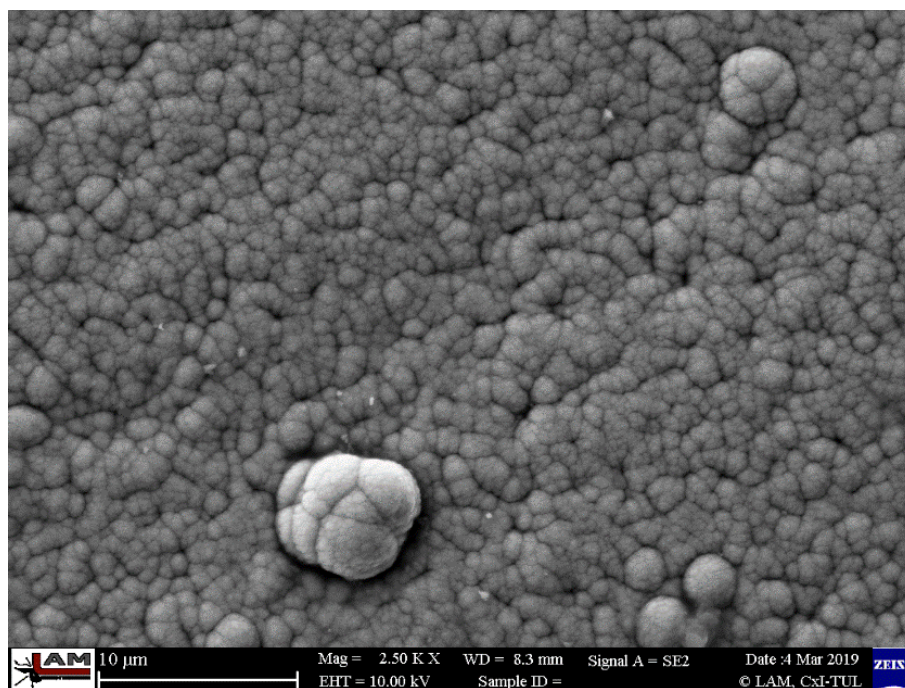
Obrázek 29 - Snímek vrstvy TiC/C při zvětšení 10000 x pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus

U vrstvy TiC/C je opět přítomno malé množství argonu (tabulka 4) z procesu přípravy vrstvy. Obsah titanu ve vrstvě TiC/C na substrátu oceli ČSN 14220.3 je 48 % a uhlíku téměř 50 %. Na substrátu oceli ČSN 19573 je obsah titanu téměř 52 % a uhlíku 46 %. Obsah uhlíku může být ovlivněn jeho přítomností v substrátu.

Tabulka 4 - Chemické složení vrstvy TiC/C na substrátu oceli ČSN 14220:3 a vrstvy TiC/C na substrátu oceli ČSN 19573

TiC/C 14220.3		TiC/C 19573	
Prvek	At. %	Prvek	At. %
C	49,9	C	46,5
Ar	1,4	Ar	1,1
Ti	48,1	Ti	51,9

Na obrázku 30 je znázorněna struktura tenké vrstvy WC/C nanesené na ocelovém substrátu ČSN 14220.3.



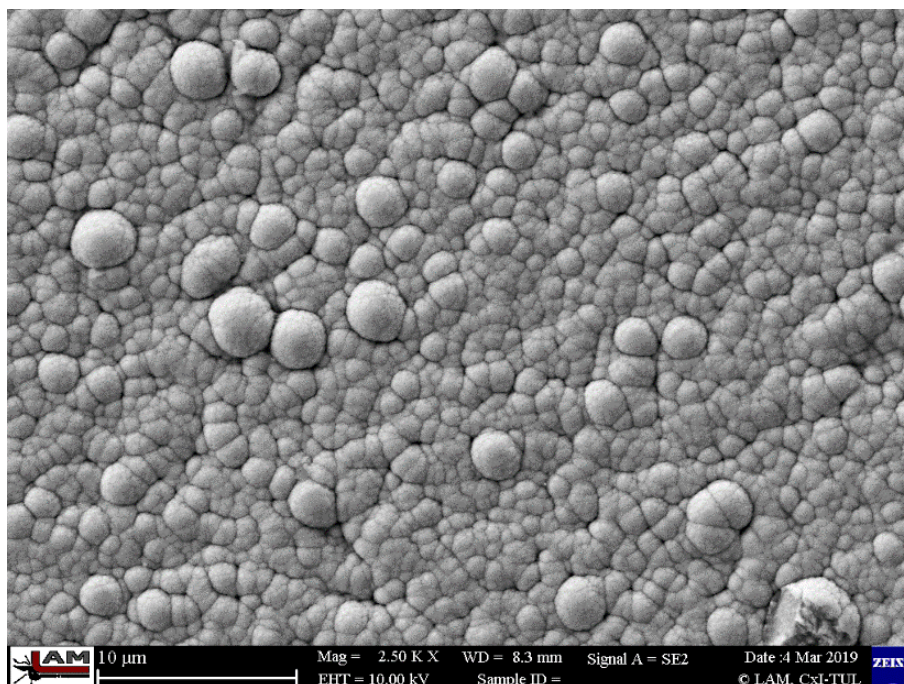
Obrázek 30 - Snímek vrstvy WC/C při zvětšení 2500 x pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus

Železo je přítomno ze substrátu. Vrstva WC/C na substrátu oceli ČSN 14220.3 je složena z 82 % uhlíku a 14 % wolframu. Na substrátu oceli ČSN 19573 je obsah uhlíku 81 % a obsah wolframu 16 % (tabulka 5).

Tabulka 5 - Chemické složení vrstvy WC/C na substrátu oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573

WC/C 14220.3		WC/C 19573	
Prvek	At. %	Prvek	At. %
C	81,8	C	81,2
Fe	1,4	Fe	1,1
W	13,6	W	15,5

Na obrázku 31 je znázorněna struktura tenké vrstvy TiAlN/WC/C nanesené na ocelovém substrátu ČSN 14220.3.



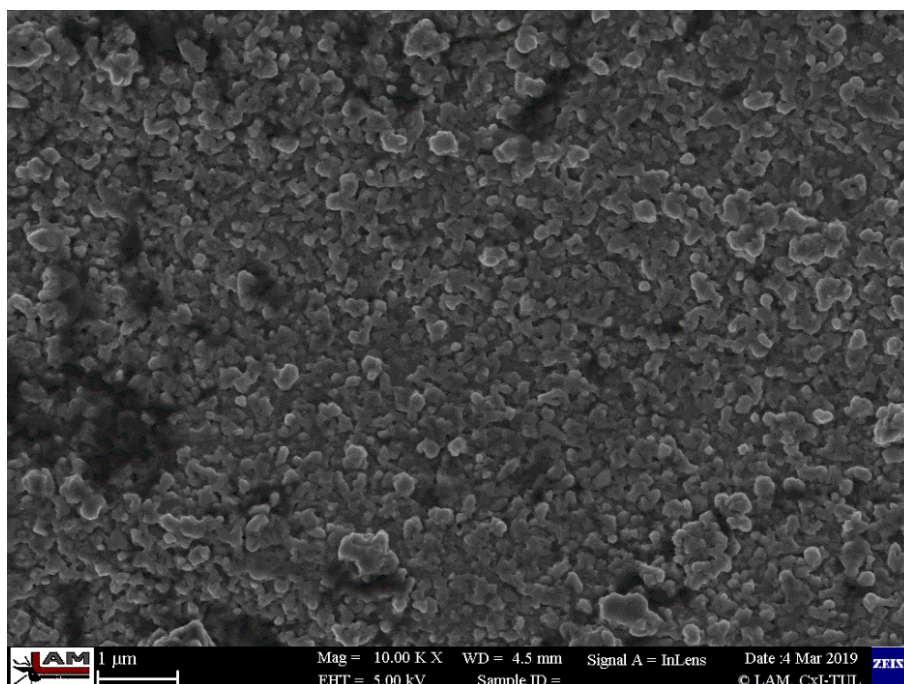
Obrázek 31 - Snímek vrstvy TiAlN/WC/C při zvětšení 2500 x pomocí Carl Zeiss ULTRA Plus

U vrstvy TiAlN/WC/C byl při plošné analýze povrchu ze všech zjištěných prvků v této vrstvě zaznamenán nejvyšší obsah wolframu a uhlíku (tabulka 6). Tato skutečnost se odvíjí od struktury vrstvy (viz kapitola *Hodnocení tloušťky a homogenity vrstev*). Na povrchu se nachází WC/C a zbylé prvky jsou obsaženy v hlubších vrstvách pod povrchem. Z tohoto důvodu nebylo možné titan, hliník a dusík zaznamenat. Povrchová vrstva WC/C z vrstvy TiAlN/WC/C se mírně liší od samotné vrstvy WC/C svou strukturou, což je pravděpodobně zapříčiněno odlišným složením vrstvy. Obsah uhlíku v této povrchové části vrstvy je 66 % a 24 % wolframu.

Tabulka 6 - Chemické složení vrstvy TiAlN/WC/C na substrátu oceli ČSN 14220:3

TiAlN/WC/C 14220.3	
Prvek	At. %
C	66,4
Ar	0,5
Fe	0,9
W	23,5

Na obrázku 32 je znázorněna struktura nitridované vrstvy nanesené na ocelovém substrátu ČSN 14220.3.



Obrázek 32 - Snímek vrstvy nitridace při zvětšení 10000 x pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus

U nitridovaného povrchu byly zaznamenány i prvky, nacházející se v základním substrátu oceli ČSN 14220.3. Jedná se o železo v procentuálním zastoupení 77 %, uhlík s 6,6 %, chrom s 1,5 % a křemík s 0,5 %. Obsah dusíku na nitridovaném povrchu je 14 % (tabulka 7).

Tabulka 7 - Chemické složení nitridovaného povrchu na substrátu oceli ČSN 14220.3

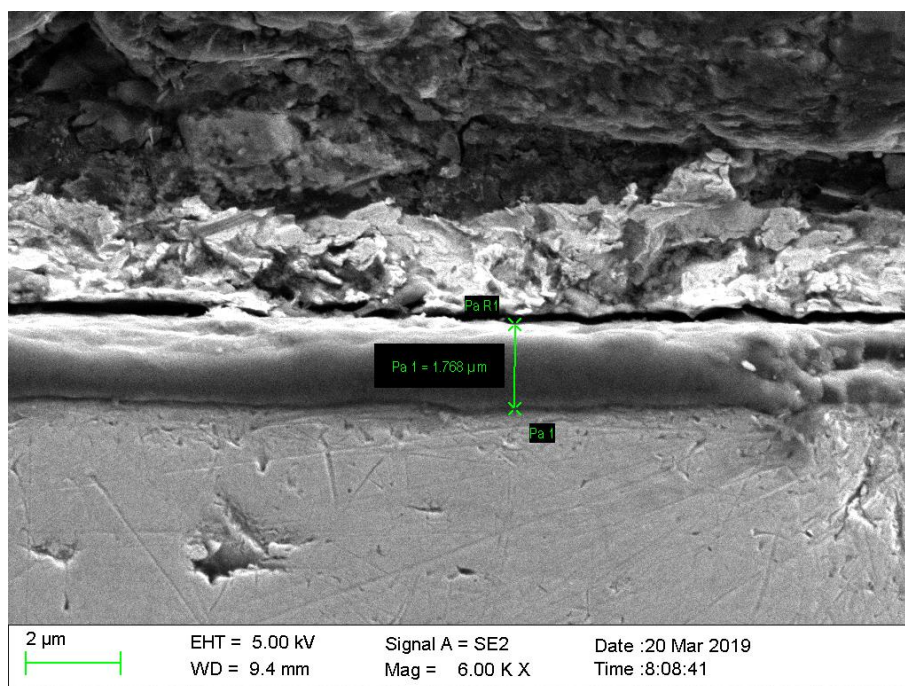
Nitridace 14220.3	
Prvek	At. %
C	6,6
N	14,3
Si	0,4
Cr	1,5
Fe	77,2

Dle snímků je možné usoudit, že jednotlivé vrstvy obsahují drobné defekty, které jsou způsobené metodou výroby těchto vrstev. Po nanesení vrstev na základní typy substrátu došlo

k viditelnému zvýšení drsnosti. Vrstvy jsou značně porézní, což se dále projevilo při tribologickém testování v oleji. Olej se dostal do pórů vrstev. Při pozorování pod mikroskopem Zeiss Ultra Plus po tribologickém testování v oleji, byly patrné jeho organické zbytky v pórech vrstvy (viz kapitola *Opotřebení vrstev při kapalném tření*).

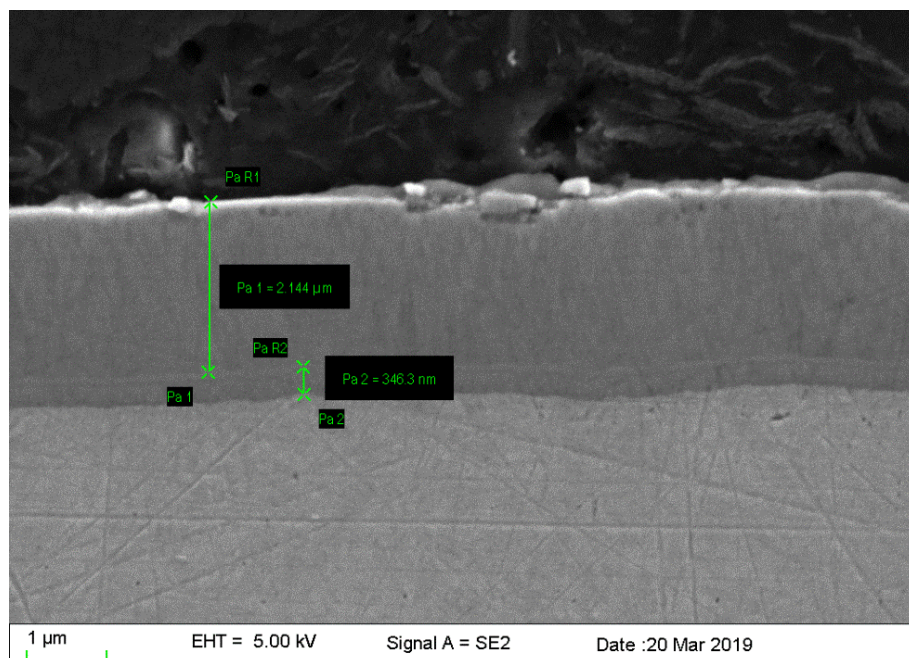
4.2. Hodnocení tloušťky a homogenity vrstev

Na obrázku 33 je znázorněn výbrus vrstvy ta-C na substrátu oceli ČSN 14220.3. Tloušťka vrstvy ta-C ve zkoumané oblasti je $1,76\ \mu\text{m}$ a je značně homogenní. Mezi základním substrátem a vrstvou ta-C byl zaznamenán chrom. Prvek je součástí přechodové vrstvy CrN mezi základním materiálem a vrstvou ta-C (dle informací firmy SHM Šumperk). Dusík nebyl zaznamenán pravděpodobně proto, že se jedná o „lehký“ prvek, který je složité na mikroskopu zaznamenat. Dále je dusík v periodické tabulce přímo vedle uhlíku, a tudíž s ním může být zaměněn. Z tohoto důvodu mohlo dojít ke zkreslení výsledků.



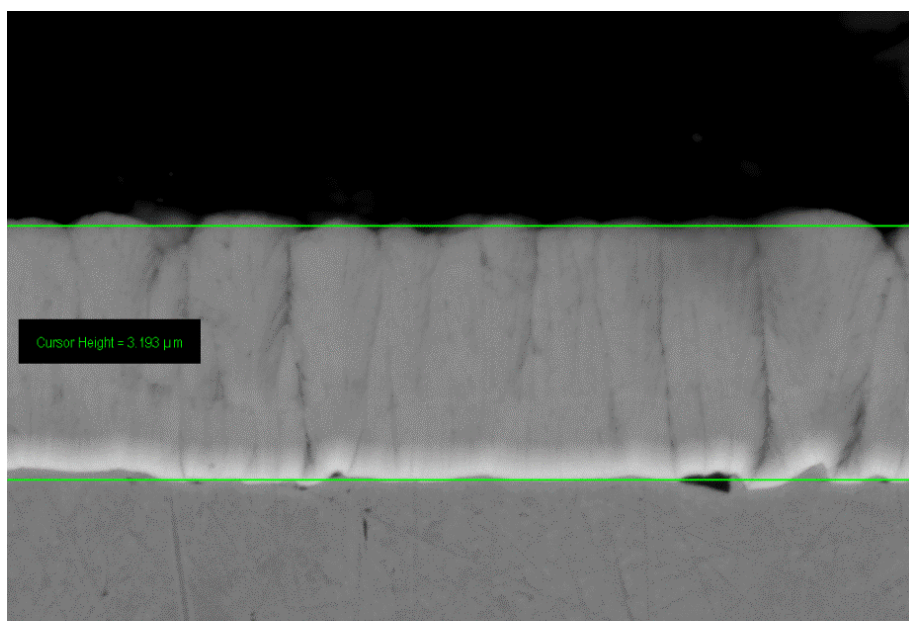
Obrázek 33 - Snímek výbrusu vrstvy ta-C na oceli ČSN 14220.3 pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus

Na obrázku 34 je znázorněn výbrus vrstvy TiC/C na substrátu oceli ČSN 14220.3. Vrstva TiC/C je k substrátu spojena mezivrstvou TiN. Vrstva TiC/C má ve zkoumané oblasti tloušťku 2,144 μm a TiN 346,3 nm. Celkově má vrstva ve zkoumané oblasti tloušťku 2,49 μm .



Obrázek 34 - Snímek výbrusu vrstvy TiC/C na oceli ČSN 14220.3 pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus

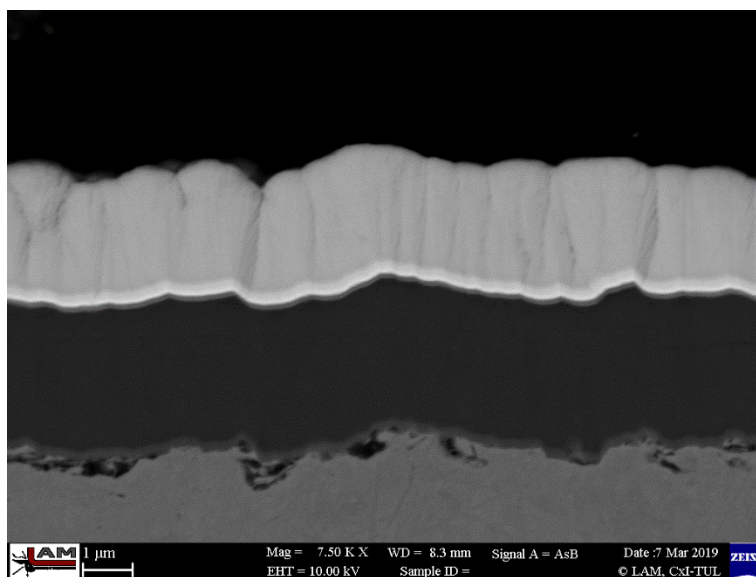
Na obrázku 35 je znázorněn výbrus vrstvy WC/C na substrátu oceli ČSN 14220.3.



Obrázek 35 - Snímek výbrusu vrstvy WC/C na oceli ČSN 14220.3 pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus

Vrstva WC/C se skládá ze slabé vrstvy wolframu, která postupně přechází ve vrstvu WC. Jedná se o tzv. gradientní vrstvu. Dle struktury vrstvy je možné soudit, že byl při výrobě nejprve do komory přiveden pouze wolfram a teprve poté byl do komory přiveden i uhlík. U vrstvy byly zaznamenány defekty. Na určitých místech docházelo ke špatné adhezi vrstvy, pravděpodobně způsobené nesprávným očištěním povrchu vzorku. Tloušťka této vrstvy ve zkoumané oblasti je 3,19 μm .

Na obrázku 36 je znázorněn výbrus vrstvy TiAlN/WC/C na substrátu oceli ČSN 14220.3.



Obrázek 36 - Snímek výbrusu vrstvy TiAlN/WC/C pomocí SEM Carl Zeiss ULTRA Plus

Vrstva s obchodním názvem Balinit Hardlube je složena z vrstvy TiAlN, která je od vrstvy WC/C oddělena mezivrstvou chromu. Tloušťka vrstvy TiAlN ve zkoumané oblasti je 2,84 μm . Vrstva chromu má tloušťku 93,27 nm. Vrstva WC/C začíná wolframem naneseným na mezivrstvu chromu a pokračuje gradientní vrstvou v kombinaci s uhlíkem. Tato část vrstvy je obdobná jako vrstva WC/C. Gradientní vrstva wolframu má 66,7 nm a zbývající část vrstvy WC má tloušťku 2,28 μm . Celková tloušťka vrstvy ve zkoumané oblasti je zhruba 6 μm .

4.3. Drsnost povrchů

Dle tabulky 8 je možné říci, že po povlakování došlo u všech druhů povlaků ke zvýšení drsnosti povrchu oproti základnímu substrátu. Největší průměrná drsnost byla naměřena u TiC/C na oceli ČSN 14220.3 s hodnotou 0,3 μm . Nejnížší naměřená hodnota průměrné drsnosti byla zaznamenána na vrstvě WC/C na oceli ČSN 14220.3 s hodnotou 0,2 μm a dále na vrstvě WC/C na oceli ČSN 19573 s hodnotou 0,21 μm . Vrstvy nanesené na substrátu oceli ČSN 14220.3 mají

průměrnou drsnost Sa cca o 3 % větší než základní materiál. Vrstvy, které byly nanесeny na substrát oceli ČSN 19573 mají průměrnou drsnost Sa o 13 % větší oproti základnímu substrátu oceli ČSN 19573.

Při porovnání morfologie zkoumaných povrchů na mikroskopu Zeiss Ultra Plus je patrné, že došlo po nanесení vrstev ke zvýšení drsnosti základního substrátu (viz kapitola 4.1 *Morfologie povrchů*).

Tabulka 8 - Drsnost testovaných vzorků

Vrstva	ČSN 14220.3	ta-C 14220.3	TiC/C 14220.3	WC/C 14220.3	ČSN 19573	ta-C 19573	TiC/C 19573	WC/C 19573	TiAlN/ WC/C	Nitridace
Sa [μm]	0,17	0,23	0,30	0,20	0,21	0,29	0,25	0,21	0,22	0,23
SMODCH	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,05	0,03	0,01	0,02	0,03
Sz [μm]	1,39	1,82	2,61	2,30	2,08	3,18	2,66	2,16	2,86	2,12
SMODCH	0,09	0,14	0,24	0,14	0,07	0,46	0,12	0,14	0,29	0,24

4.4. Měření kontaktního úhlu s povrchy

Kontaktní úhel vody s povrchy při použitém objemu kapky 3 μL

V tabulce 9 je znázorněn kontaktní úhel kapky vody s povrchy.

Tabulka 9 - Kontaktní úhel povrchu s kapkou vody o objemu 3 μL

Vrstva	ČSN 14220.3	ta-C 14220.3	TiC/C 14220.3	WC/C 14220.3	ČSN 19573	ta-C 19573	TiC/C 19573	WC/C 19573	TiAlN/ WC/C	Nitridace
Průměr	85,3	76,9	87,6	69,8	86,3	69,7	91,0	64,8	91,3	95,3
SMODCH	3,2	4,2	2,9	7,9	4,7	6,1	6,3	4,2	3,3	4,0

Díky naměřenému kontaktnímu úhlu u vrstvy TiC/C na oceli ČSN 19573, TiAlN/WC/C a na nitridovaném povrchu, jehož hodnoty při kontaktu povrchů s kapkou vody překročily mezní úhel 90°, lze vrstvy považovat za hydrofobní. Ostatní vrstvy měly úhel nižší než 90 ° a lze je tedy považovat za hydrofilní povrchy.

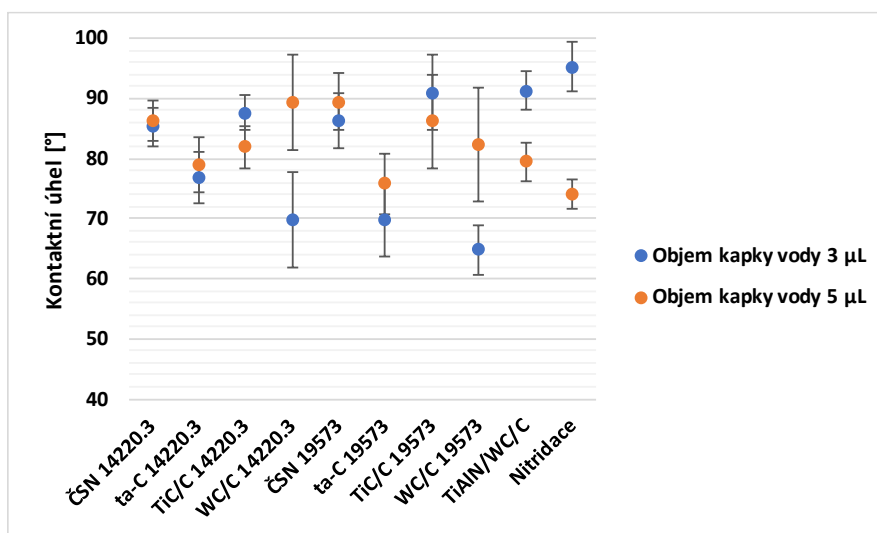
Nejvyšší kontaktní úhel byl naměřen u nitridovaného povrchu s hodnotou 95,3 °; u vrstvy TiAlN/WC/C s hodnotou 91,3° a u vrstvy TiC/C na oceli ČSN 19573 s hodnotou 91°. Nejnižší kontaktní úhel byl změřen u vrstvy WC/C na oceli ČSN 19573 s hodnotou 64,8 ° a na vrstvě WC/C na substrátu oceli ČSN 14220.3 s hodnotou 69,8 °. Při nanесení vrstvy TiC/C došlo

ke zvýšení kontaktního úhlu oproti základnímu substrátu. Oproti tomu u vrstev ta-C a WC/C došlo ke snížení kontaktního úhlu v porovnání se základními substráty.

Při porovnání naměřených hodnot kontaktního úhlu s drsností Sz jednotlivých vrstev lze říci, že u vrstev ta-C se při zvýšení drsnosti kontaktní úhel snižuje. Oproti tomu u vrstev WC/C a TiC/C, se při zvýšení drsnosti kontaktní úhel zvýšil.

Kontaktní úhel vody s povrchy při použitém objemu kapky 5 μL

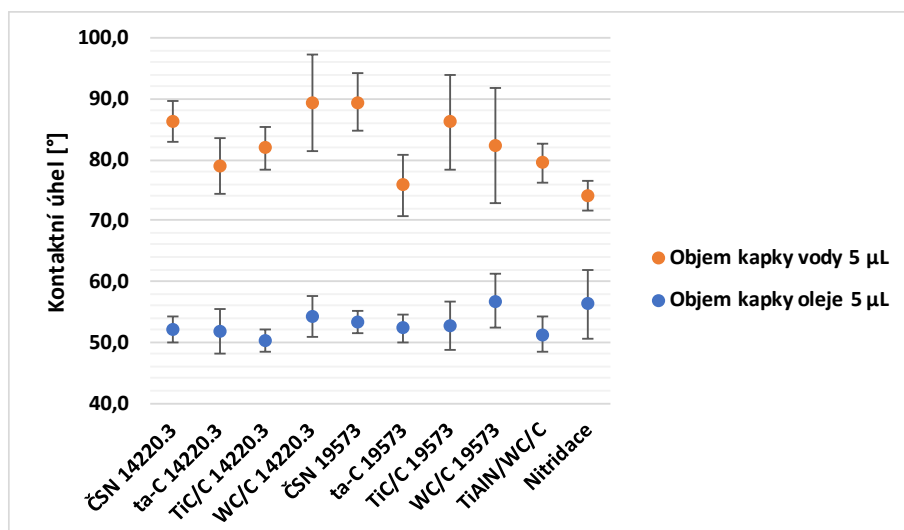
Pro porovnání vlivu gravitační síly (objem použité kapky) byl DropTest provedený s větším objemem kapky (5 μL). Dalším důvodem pro zvolený objem kapky byl ten, že na povrchu zkoumaných vrstev nebylo možno, kvůli vyšší viskozitě oleje, nakapat kapku o objemu 3 μL . Pro porovnání stejných objemů oleje a vody byl experiment zopakován s objemem kapky 5 μL . Při měření kontaktního úhlu s kapkou vody o objemu 5 μL se kontaktní úhel mírně lišil od měření s objemem kapky 3 μL (graf 1). Největší rozdíl byl zaznamenán u nitridovaného povrchu, vrstvy TiAlN/WC/C a vrstev TiC/C na obou typech substrátu, což je pravděpodobně způsobeno vyšší porozitou těchto vrstev. U ostatních vrstev se kontaktní úhel nijak významně nelišil. Z grafu 1 je patrné, že u základních substrátů ocelí ČSN 14220.3 a ČSN 19573 a vrstvy ta-C nemá objem kapky vody na kontaktní úhel velký vliv. Při použití většího objemu kapky vody se u těchto vzorků kontaktní úhel zanedbatelně zvýšil.



Graf 1 - Porovnání kontaktního úhlu s objeme kapky vody 3 μL a 5 μL

Kontaktní úhel oleje s povrchy při použitém objemu kapky 5 μ Lg

Graf 2 porovnává kontaktní úhel při použití objemu kapky oleje a vody o objemu 5 μ L. Nejmenší úhel při kontaktu vrstev s oleji byl zaznamenán u TiC/C na oceli ČSN 14220.3 s hodnotou 50,3° a u vrstvy ta-C na oceli ČSN 14220.3 s hodnotou 51,8°. Nejvyšší úhel byl potom naměřen na vrstvě WC/C na oceli 19573 s hodnotou 56,8° a dále na nitridovaném povrchu s hodnotou 56,3° a u vrstvy WC/C na oceli ČSN 14220.3 s hodnotou 54,2°. U vrstev TiC/C a ta-C se kontaktní úhel v porovnání se základními typy substrátu nepatrně snížil. U vrstev WC/C však došlo ke zvýšení kontaktního úhlu oproti základním substrátům. Kontaktní úhly oleje s povrchy se od sebe téměř neliší. Oproti tomu, při porovnání kontaktního úhlu povrchů s vodou, kde dochází ke značným odchylkám dle jednotlivých vrstev. Rozdíl mezi nejmenším a největším kontaktním úhlem při použití oleje je 11 %. Při použití vody tento rozdíl činí 17 %.



Graf 2 - Porovnání kontaktního úhlu kapky oleje a vody o objemu 5 μ L

4.5. Adheze povlaků

Nejvyšší hodnota adheze byla změřena na vrstvě amorfního uhlíku (ta-C), nanesené na oceli ČSN 19753 a na vrstvě amorfního uhlíku na oceli ČSN 14220.3. Nejnížší adheze byla změřena na WC/C na oceli ČSN 19573 (viz tabulka 10). Požadavkem pro průmyslové použití je hodnota adheze alespoň 25 N. Z uvedených údajů je patrné, že všechny zkoumané vrstvy mají adhezi o mnoho vyšší, než je tato mez. Výjimkou je vrstva WC/C na oceli ČSN 19573, kde byla naměřená hodnota adheze 20,8 N. Tato vrstva nesplňuje výše zmíněnou podmínku pro průmyslové využití. Špatná adheze je pravděpodobně zapříčiněna nesprávnou přípravou vzorku (čištění) před nanášením vrstvy. Zbylé vrstvy jsou vhodné z hlediska adheze

pro průmyslové použití. Adheze vrstev nanesených na oceli ČSN 19573 je lepší oproti vrstvám nanesených na oceli ČSN 14220.3. Adheze jednotlivých vrstev je postupně WC/C (19573) s hodnotou 20,8 N, TiC/C s hodnotami 44,7 a 47,7 N, WC/C (14220.3) s hodnotou 48,4 a dále u vrstvy TiAlN/WC/C s hodnotou 53,7 N. Nejvyšší hodnota adheze byla naměřena u vrstev ta-C s hodnotou 56,5 a 58,8 N.

Tabulka 10 - Adheze povlaků na substrátu oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573

Povlak	ta-C 14220.3		TiC/C 14220.3		WC/C 14220.3		ta-C (19573)		TiC/C (19573)		WC/C (19573)		TiAlN/WC/C	
	L _{C1}	L _{C3}	L _{C1}	L _{C3}	L _{C1}	L _{C3}	L _{C1}	L _{C3}	L _{C1}	L _{C3}	L _{C1}	L _{C3}	L _{C1}	L _{C3}
Průměr	21,8	56,5	18,1	44,7	16,5	48,4	20,7	58,8	16,3	47,7	9,5	20,8	18,6	53,7
<i>SMODCH</i>	<i>1,3</i>	<i>11,3</i>	<i>1,9</i>	<i>2,4</i>	<i>1,4</i>	<i>5,6</i>	<i>1,2</i>	<i>3,6</i>	<i>2,4</i>	<i>3,5</i>	<i>1,6</i>	<i>0,4</i>	<i>3,6</i>	<i>3,7</i>

M. Stuber ve své studii *Microstructure and properties of low friction TiC–C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering* používá vrstvy o složení 70 mol.% TiC a 30 mol.% C s tloušťkou 5 µm na substrátu tvrdokovu. Adheze této vrstvy byla mezi 20–30 N. Při složení vrstvy TiC/C 50 mol.% TiC a 50 mol.% C byla hodnota adheze 30–35 N. Při složení 30 mol.% TiC a 70 mol.% C se pak hodnota adheze snížila na 26 N [45].

Vrstva TiC/C zkoumaná v této práci by měla mít složení zhruba 50 mol.% TiC a 50 mol.% C. Při porovnání hodnoty adheze této vrstvy s jednotlivými vrstvami zkoumanými v práci M. Stubera, se hodnota adheze liší.

4.6. Měření tvrdosti

Hodnocení tvrdosti podle Vickerse

Tabulka 11 zobrazuje hodnoty tvrdosti substrátu podle Vickerse.

Tabulka 11 - Tvrdost substrátů podle Vickerse

Substrát oceli	ČSN 14220.3	ČSN 19573
Průměr	652	731
<i>SMODCH</i>	<i>13</i>	<i>16</i>

Ocel ČSN 14220.3 má menší tvrdost než ocel ČSN 19573 a to o 16 %.

Hodnocení tvrdosti podle Knoop

Následující tabulky 12 a 13 obsahují hodnoty tvrdosti tenkých vrstev při měření podle Knoop a podle Berkoviche.

Tabulka 12 - Tvrdost povlaku podle Knoop na substrátech oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573

Vrstva	ta-C 14220.3	TiC/C 14220.3	WC/C 14220.3	ta-C (19573)	TiC/C (19573)	WC/C (19573)	TiAlN/W C/C	Nitridace
Průměr	2233	1421	1121	2532	2079	1159	1087	752
SMODCH	113	29	91	253	173	51	4	85

Hodnocení tvrdosti podle Berkoviche

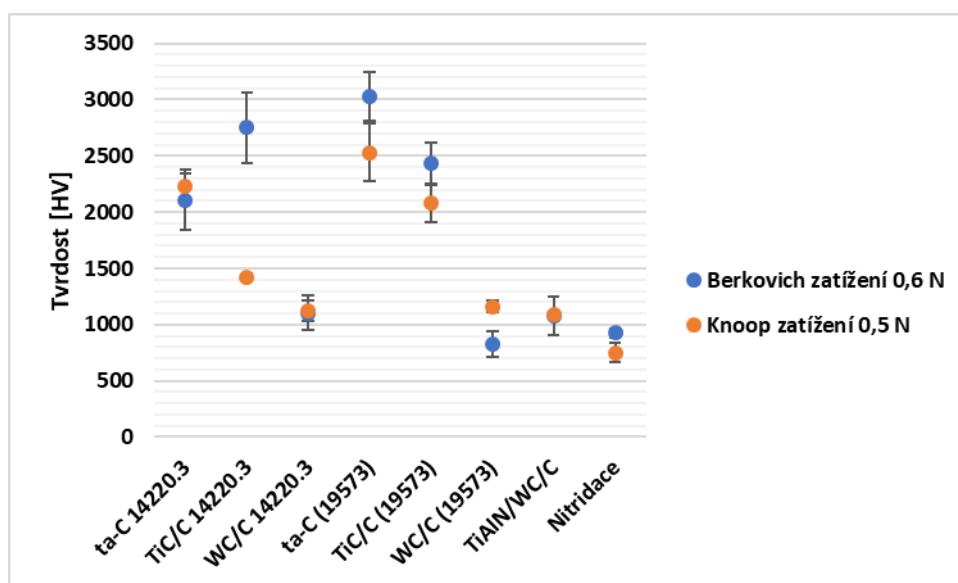
Tabulka 13 - Tvrdost povlaku podle Knoop na substrátech oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573

Vrstva	ta-C 14220.3	TiC/C 14220.3	WC/C 14220.3	ta-C (19573)	TiC/C (19573)	WC/C (19573)	TiAlN/W C/C	Nitridace
Průměr	2109	2751	1103	3029	2433	828	1076	926
SMODCH	265	316	156	217	187	118	170	40

I přesto, že u každé z metod byly naměřeny jiné hodnoty tvrdosti, byla nejvyšší tvrdost v případě obou druhů testování zaznamenána u vrstvy ta-C na oceli ČSN 19573. Nejmenší tvrdost byla zaznamenána u obou metod na vrstvách WC/C na obou typech substrátu a na vrstvě TiAlN/WC/C.

Při měření metodou podle Berkoviche došlo ke značným odchylkám v porovnání s měřením podle Knoop. Tyto odchylky byly pozorovány u všech testovaných vrstev s výjimkou vrstvy TiAlN/WC/C. U typu testování tvrdosti podle Berkoviche jsou směrodatné odchylky vyšší v porovnání s testováním podle Knoop, avšak jejich hodnoty se výrazně neliší. U některých vrstev byla při testování indentorem Berkovich zaznamenána vyšší tvrdost, např. u TiC/C (tř. 14 a 19) a ta-C (tř. 19). Oproti tomu u některých vrstev byla naměřena nižší tvrdost, např. u WC/C (tř. 19) či WC/C (tř. 14) viz graf 3.

U testování tvrdosti podle Berkoviche bylo použité zatížení 0,6 N a u metody podle Knoop bylo použito zatížení 0,5 N.



Graf 3 - Porovnání tvrdosti při měření podle Berkoviche a podle Knoop

4.7. Koeficient tření bez použití oleje (suché tření)

Oproti základnímu substrátu došlo u všech vrstev k výraznému snížení koeficientu tření, s výjimkou nitridovaného povrchu (viz tabulka 14). Nejvyšší koeficient tření byl naměřen na nezmodifikovaných površích oceli ČSN 19573 s hodnotou 0,681 a oceli ČSN 14220.3 s hodnotou 0,671. Již samotné vrstvy mají velmi dobré kluzné vlastnosti oproti základnímu substrátu. U vrstvy ta-C na oceli ČSN 19573 se koeficient tření oproti základnímu substrátu snížil téměř o 86 %. Nejnižší koeficient tření byl zaznamenán právě u této vrstvy (ta-C na substrátu oceli ČSN 19573) s hodnotou 0,097 a dále na vrstvě ta-C na oceli ČSN 14220.3 s hodnotou 0,112. Nejvyšší hodnota koeficientu tření u testovaných vrstev byla zaznamenána na TiC/C na oceli ČSN 19573 s hodnotou 0,240; což je však stále o 75 % méně než u základní oceli ČSN 19573. Koeficient tření se tedy postupně zvyšuje od vrstev ta-C, TiAlN/WC/C, WC/C, TiC/C až k nezmodifikovaným povrchům ocelí.

Tabulka 14 - Koeficient tření u povlaků a základního substrátu oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573 při suchém tření

Vrstva	ČSN 14220.3	ta-C 14220.3	TiC/C 14220.3	WC/C 14220.3	ČSN 19573	ta-C (19573)	TiC/C (19573)	WC/C (19573)	TiAlN/WC/C	Nitridace
CoF [-]	0,671	0,112	0,229	0,189	0,681	0,097	0,240	0,199	0,160	0,834
SMODCH	0,067	0,011	0,029	0,011	0,180	0,007	0,020	0,021	0,030	0,169

Wiklund et al., 2000 uvádí ve své studii „Evaluation of a flexible physical vapor deposited TiC-C coating system“, že díky koeficientu tření v rozmezí 0,14-0,2 u vrstvy TiC/C, může být tato vrstva alternativou komerčně dostupné vrstvy WC/C. Při tribologii byla použita metoda „Ball-on-Disc“ a kulička byla z kalené oceli (AISI 52100). Koeficient tření se u vrstvy WC/C pohyboval v rozmezí mezi 0,1 až 0,2 [46].

V rámci těchto publikací se výsledky získané v mé diplomové práci liší. Změřený koeficient tření u vrstvy TiC/C byl vyšší, než uvádí tato publikace. Důvodem je druh zvoleného protikusu, ve své práci jsem použila keramickou kuličku Al_2O_3 . Vrstva WC/C však spadá do uvedeného rozmezí koeficientu tření.

V publikaci *Microstructure and properties of low friction TiC-C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering* od M. Stuber při použití protikusu z 100Cr6 byla hodnota koeficientu tření u vrstvy TiC/C o tloušťce 5 μm 0,8 - 0,9 v případě vrstvy o složení 70 mol. % a TiC a 30 mol. % C. V případě složení vrstvy TiC/C 50 mol. % TiC a 50 mol. % C byl koeficient tření v rozmezí hodnot 0,4 - 0,5. U posledního druhu vrstvy 30 mol. % TiC a 70 mol. % C byl koeficient tření naměřen v rozmezí hodnot 0,08 a 0,14 [45].

Ve srovnání s výsledky v rámci diplomové práce jsou tyto hodnoty koeficientu tření vyšší. Důvodem je zvolený protikus při tribologii.

4.8. Opotřebení tenkých vrstev při suchém tření

V následujících tabulkách 15 a 16 je zaznamenáno opotřebení tenkých vrstev. Největší šířka profilu byla zaznamenána na oceli ČSN 19573 s hodnotou 512,66 μm , hloubka profilu činila 2,25 μm . Nejmenší šířka profilu byla změřena na amorfním uhlíku na substrátu oceli ČSN 19573 s hodnotou 88,85 μm , kde nebylo možné změřit hloubku profilu. U vrstev WC/C na obou typech substrátu a vrstvě ta-C na oceli ČSN 19573 nebylo možné změřit hloubku profilu, jelikož došlo k velmi malému opotřebení.

Tabulka 15 - Opotřebení povlaků a základního substrátu oceli ČSN 19573 při suchém tření

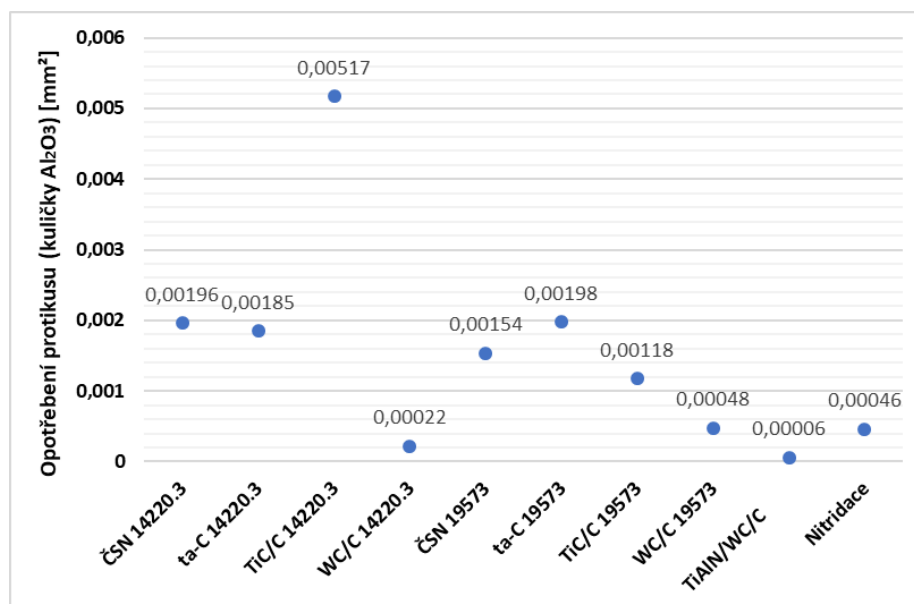
měření	ČSN 14220.3		ta-C (14220.3)		TiC/C (14220.3)		WC/C (14220.3)		Nitridace	
	šířka profilu [μm]	hloubka profilu [μm]	šířka profilu [μm]	hloubka profilu [μm]	šířka profilu [μm]	hloubka profilu [μm]	šířka profilu [μm]	hloubka profilu [μm]	šířka profilu [μm]	hloubka profilu [μm]
Průměr	472,74	3,83	90,75	0,62	316,74	0,43	137,62	N/A	543,44	6,20
<i>SMODCH</i>	6,74	0,27	24,42	0,12	18,84	0,08	6,86	-	3,97	0,54

Tabulka 16 - Opotřebení povlaků a základního substrátu oceli ČSN 14220.3 při suchém tření

měření	ČSN 19573		ta-C (19573)		TiC/C (19573)		WC/C (19573)		TiAlN/WC/C	
	šířka profilu [μm]	hloubka profilu [μm]	šířka profilu [μm]	hloubka profilu [μm]	šířka profilu [μm]	hloubka profilu [μm]	šířka profilu [μm]	hloubka profilu [μm]	šířka profilu [μm]	hloubka profilu [μm]
Průměr	512,66	2,25	85,58	N/A	339,80	0,62	212,57	N/A	218,38	N/A
<i>SMODCH</i>	<i>13,03</i>	<i>0,30</i>	<i>13,30</i>	<i>-</i>	<i>59,19</i>	<i>0,16</i>	<i>25,48</i>	<i>-</i>	<i>21,07</i>	<i>-</i>

4.9. Opotřebení kuličky při suchém tření

Nejmenší opotřebení protikusu (kuličky Al_2O_3) bylo změřeno při kontaktu s vrstvou TiAlN/WC/C a dále s vrstvou WC/C na obou typech substrátu. Nejvyšší opotřebení protikusu bylo zaznamenáno při kontaktu se základními substráty a vrstev amorfního uhlíku. V případě TiC/C na oceli ČSN 14220.3, došlo k velké odchylce opotřebení. Pravděpodobně je to zapříčiněno abrazivními částicemi, které se dostaly mezi vrstvu a protikus během tribologického experimentu (viz graf 4).



Graf 4 - Opotřebení protikusu kuličky Al_2O_3 při suchém tření

4.10. Koeficient tření při použití oleje (kapalné tření)

V případě kapalného tření s použitím oleje se koeficient tření základních typů substrátu oproti vrstvám nijak významně neliší. Koeficient tření se pohybuje v rozmezí od 0,094 do 0,126. Nejnížší koeficient při kapalném tření byl zaznamenán u vrstvy ta-C na oceli ČSN 19573 s hodnotou 0,094 a u vrstvy ta-C na oceli ČSN 14220.3 s hodnotou 0,105. Nejvyšší koeficient tření byl naměřen na oceli ČSN 19573 s hodnotou 0,13, vrstvě TiC/C s hodnotou 0,123, dále na oceli ČSN 14220.3 a vrstvě WC/C (ČSN 14220.3) se shodnými hodnotami 0,122 (viz tabulka 17).

Tabulka 17 - Koeficient tření u povlaků a základního substrátu oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573 při použití oleje PARAMO CLP 320

Vrstva	ČSN 14220.3	ta-C 14220.3	TiC/C 14220.3	WC/C 14220.3	ČSN 19573	ta-C 19573	TiC/C 19573	WC/C 19573	TiAlN/ WC/C
CoF [-]	0,122	0,105	0,126	0,122	0,130	0,094	0,123	0,105	0,115
SMODCH	0,003	0,006	0,002	0,006	0,002	0,008	0,003	0,019	0,004

4.11. Opotřebení tenkých vrstev při kapalném tření (šířka profilu)

U všech testovaných vzorků v případě použití oleje při tribologii nebylo možné změřit hloubku profilu, jelikož došlo k velmi malému opotřebení. U vrstev nanesených na oceli ČSN 14220.3 došlo při kapalném tření ke vzniku užších profilů oproti tření na sucho (viz tabulka 18).

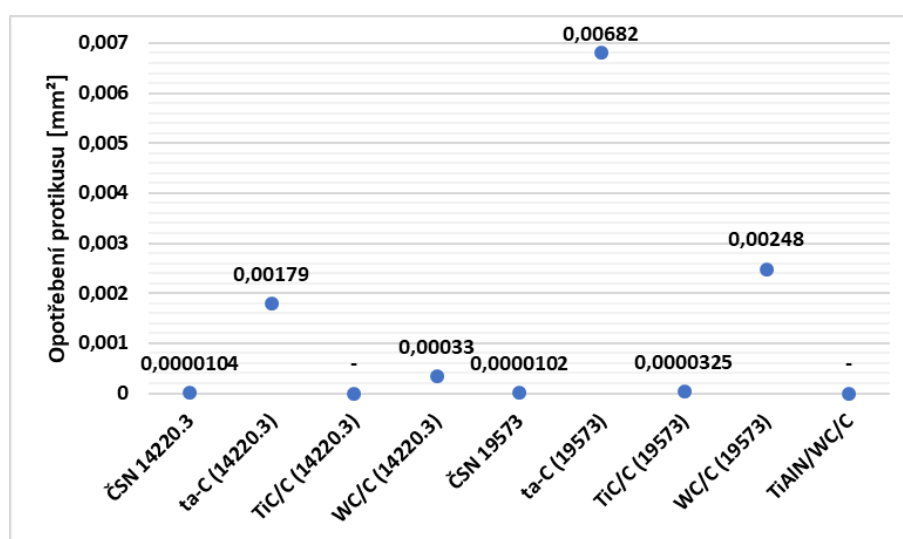
Pomocí konfokálního mikroskopu nelze dostatečně přesně vyhodnotit opotřebení na vrstvách. Proto hodnocení bylo uskutečněno na rastrovacím elektronovém mikroskopu (viz podkapitola *Opotřebení tenkých vrstev při použití oleje s aditivací NPs SiO₂ a oleje s aditivací NPs SiO₂+Al₂O₃*).

Tabulka 18 - Opotřebení povlaků a základních substrátů oceli ČSN 14220.3 a ČSN 19573 při použití oleje PARAMO CLP 320

Vrstvy	ČSN 14220.3	ta-C 14220.3	TiC/C 14220.3	WC/C 14220.3	ČSN 19573	ta-C 19573	TiC/C 19573	WC/C 19573	TiAlN/ WC/C
PRŮMĚR	140,76	29,98	271,71	164,40	292,87	441,61	459,20	350,91	156,30
SMODCH	5,86	1,95	25,06	7,21	28,84	105,38	54,97	4,92	10,09

4.12. Opotřebení kuličky při kapalném tření

Při kapalném tření došlo oproti tření na sucho k výraznému snížení opotřebení protikusu u základních substrátů a vrstev WC/C a TiAlN/WC/C. V případě vrstvy ta-C na oceli ČSN 14220.3 nedošlo k výrazným změnám opotřebení protikusu oproti suchému tření. U ta-C a TiC/C na oceli ČSN 19573 se opotřebení protikusu dokonce zvýšilo při porovnání se suchým třením a u vrstvy TiC/C na oceli ČSN 14220.3 došlo k mírnému poklesu opotřebení. U vrstev TiC/C na substrátu oceli ČSN 14220.3 a na vrstvě TiAlN/WC/C nebylo zaznamenáno žádné opotřebení protikusu (viz graf 5).



Graf 5 - Opotřebení kuličky Al_2O_3 jako protikusu po tribologii testovaných vrstev a substrátu oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573 při použití oleje PARAMO CLP 320

Po vyhodnocení olejů s aditivací nanočástic (viz kapitola *Sedimentace NPs v oleji*) byly zvoleny oleje s nanočásticemi SiO_2 a s nanočásticemi $SiO_2+Al_2O_3$ o koncentraci 0,5 g/L. U oleje s nanočásticemi SiO_2 o koncentraci 0,5 g/L nebyla pozorována žádná sedimentace. U skupiny olejů s aditivací $SiO_2+Al_2O_3$ byla nejmenší sedimentace zaznamenána u koncentrace 0,5 g/L. Tyto dva typy olejů byly zvoleny pro tribologické testování vzorků.

Cílem DP je volba vhodných tenkých vrstev, které zajistí funkčnosti přístroje při extrémních podmínkách, např. tření nasucho, s nízkým součinitelem tření. Proto tribologické hodnocení při použití oleje s přídavkem nanočástic bylo provedeno pouze u vzorků, které byly vybrány pro dílčí výzkum. Jedná se o vrstvy ta-C, WC/C a TiAlN/WC/C.

4.13. Koeficient tření při použití oleje s aditivací SiO₂ NPs

U vrstvy WC/C na substrátu oceli ČSN 19573 došlo po 94 minutách k poškození vrstvy. Pravděpodobně je to zapříčiněno špatnou adhezí této vrstvy k základnímu substrátu. Hodnota adheze této vrstvy je z testovaných vrstev nejnižší s hodnotou 20,8 N.

Při porovnání hodnot v tabulce 19 je patrné, že oproti koeficientu tření v případě čistého oleje a oleje s aditivem SiO₂ NPs s koncentrací 0,5 g/L nedochází k patrným rozdílům. Hodnoty se mírně liší, rozdíly se však pohybují v mezích požadované tolerance, a proto lze říci, že u obou olejů (s použitím i bez použití aditiv) byl naměřen téměř stejný koeficient tření.

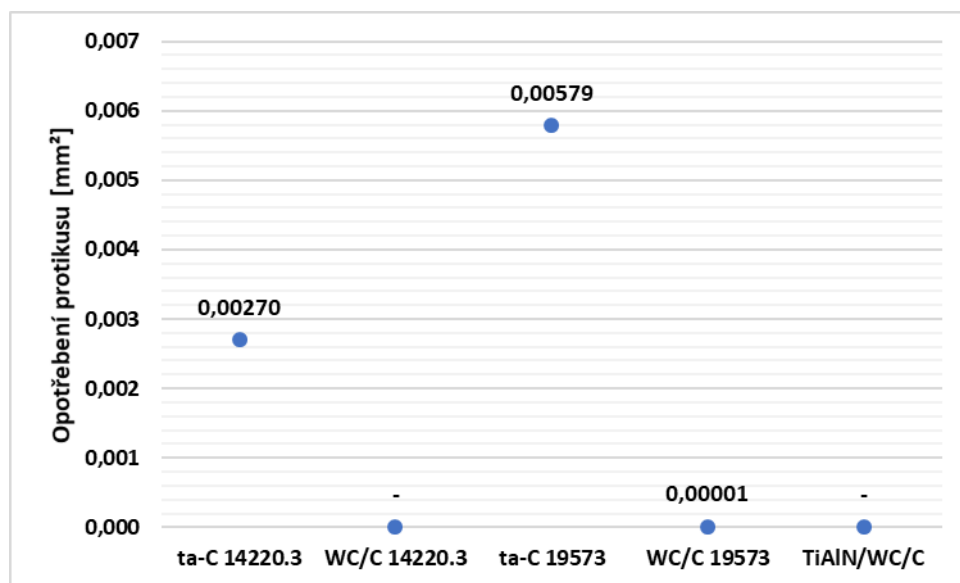
Opotřebení vrstev při použití oleje s aditivací SiO₂ NPs jsou shrnuty v kapitole *Opotřebení tenkých vrstev při použití oleje s aditivací NPs SiO₂ a oleje s aditivací NPs SiO₂+Al₂O₃*.

Tabulka 19 - Koeficient tření u povlaků při použití oleje PARAMO CLP 320 s aditivací SiO₂ NPs

Vrstva	ta-C 14220.3	WC/C 14220.3	ta-C 19573	WC/C 19573	TiAlN/W C/C
CoF [-]	0,101	0,122	0,095	Poškození vrstvy	0,113
SMODCH	0,009	0,006	0,11	0,014	0,006

4.14. Opotřebení kuličky při použití oleje s aditivací SiO₂ NPs

Graf 6 zaznamenává opotřebení protikusu kuličky korundu.



Graf 6 - Opotřebení kuličky Al₂O₃ jako protikusu po tribologii testovaných vrstev při použití oleje PARAMO CLP 320 s aditivací NPs SiO₂

Opotřebení kuličky při použití NPs SiO₂ se se mírně zvýšilo. U vrstev TiAlN/WC/C a WC/C (14220.3) nebylo možné opotřebení prokázat.

4.15. Koeficient tření při použití oleje s aditivací SiO₂+Al₂O₃ NPs

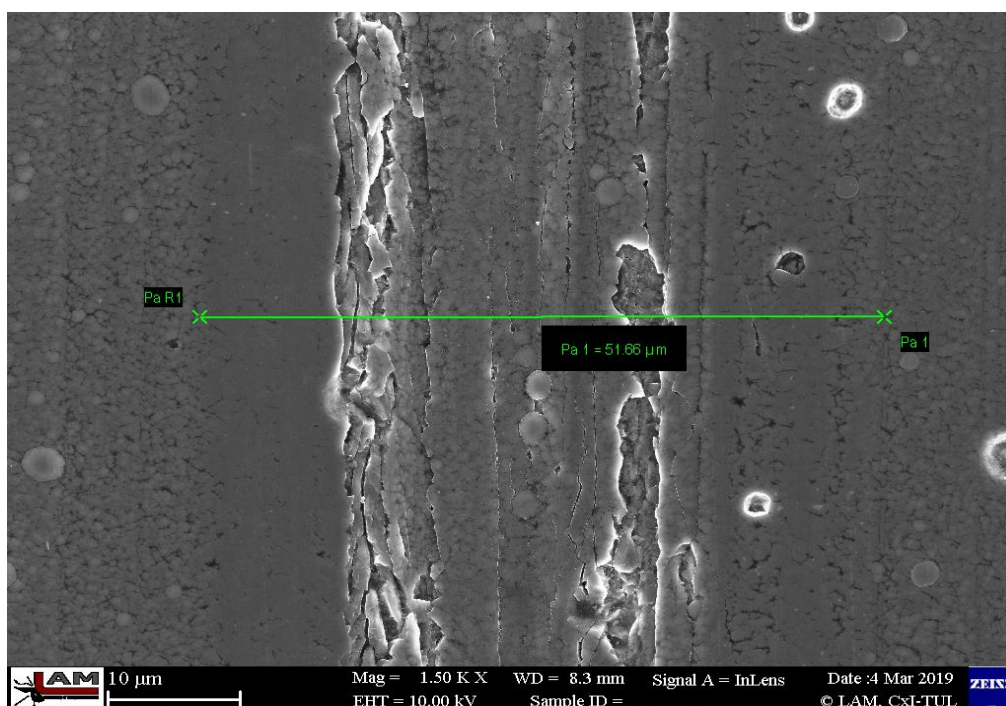
Před i po aditivaci olejů nanočásticemi nedošlo u hodnot koeficientu tření k výrazným změnám (tabulka 20). U vrstvy WC/C na substrátu oceli ČSN 19573 došlo po 93 minutách k poškození vrstvy.

Tabulka 20 - Koeficient tření u povlaků při použití oleje PARAMO CLP 320 s aditivací NPs SiO₂+Al₂O₃

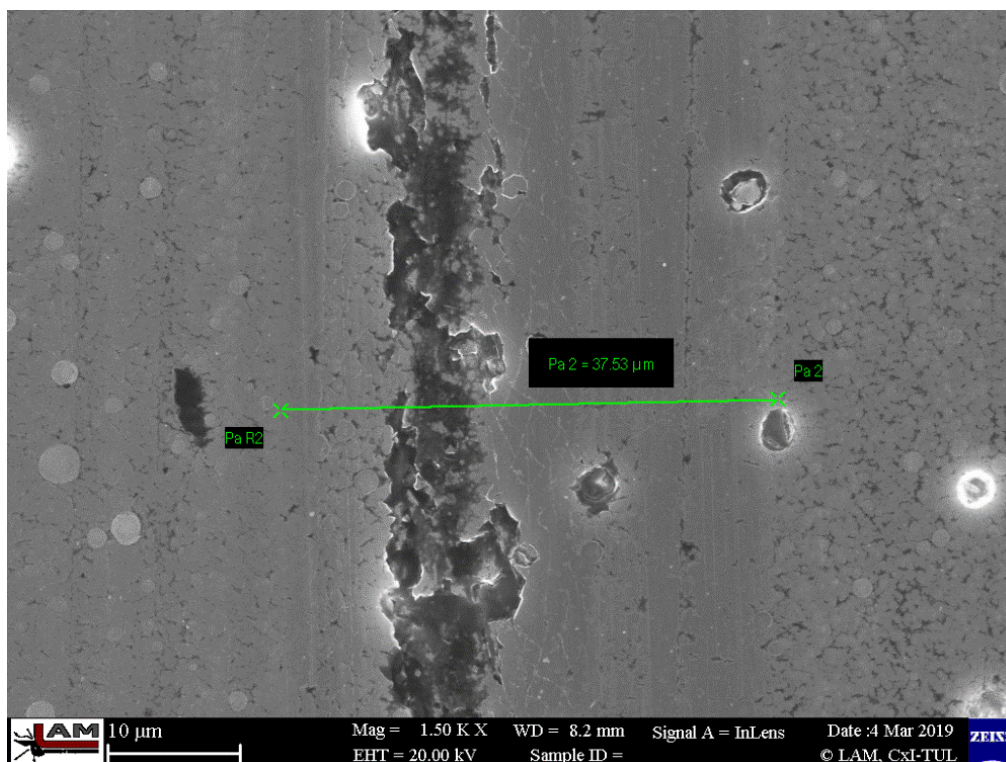
Vrstva	ta-C 14220.3	WC/C 14220.3	ta-C 19573	WC/C 19573	TiAlN/W C/C
CoF [-]	0,105	0,12	0,095	Poškození vrstvy	0,111
SMODCH	0,008	0,005	0,011	-	0,006

4.16. Opotřebení tenkých vrstev při použití oleje s aditivací SiO₂ NPs a oleje s aditivací SiO₂+Al₂O₃ NPs

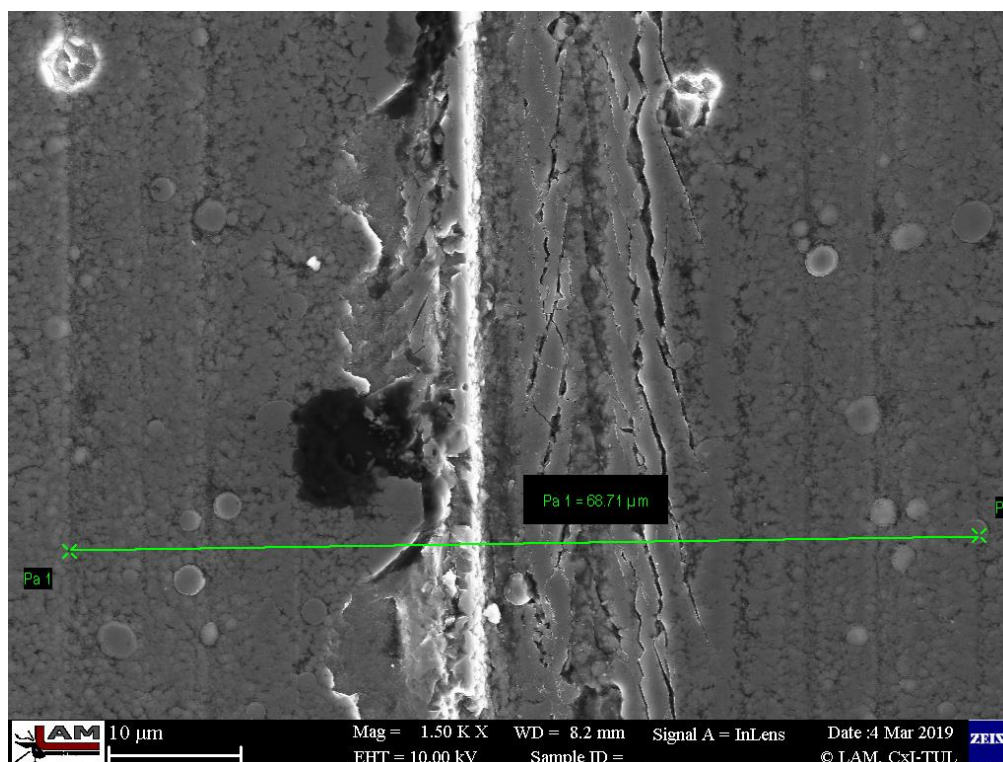
Na následujících obrázcích 37, 38, 39 je znázorněno opotřebení vrstvy ta-C před a po aditivaci nanočásticemi.



Obrázek 37 - Snímek opotřebení vrstvy ta-C při použití čistého oleje

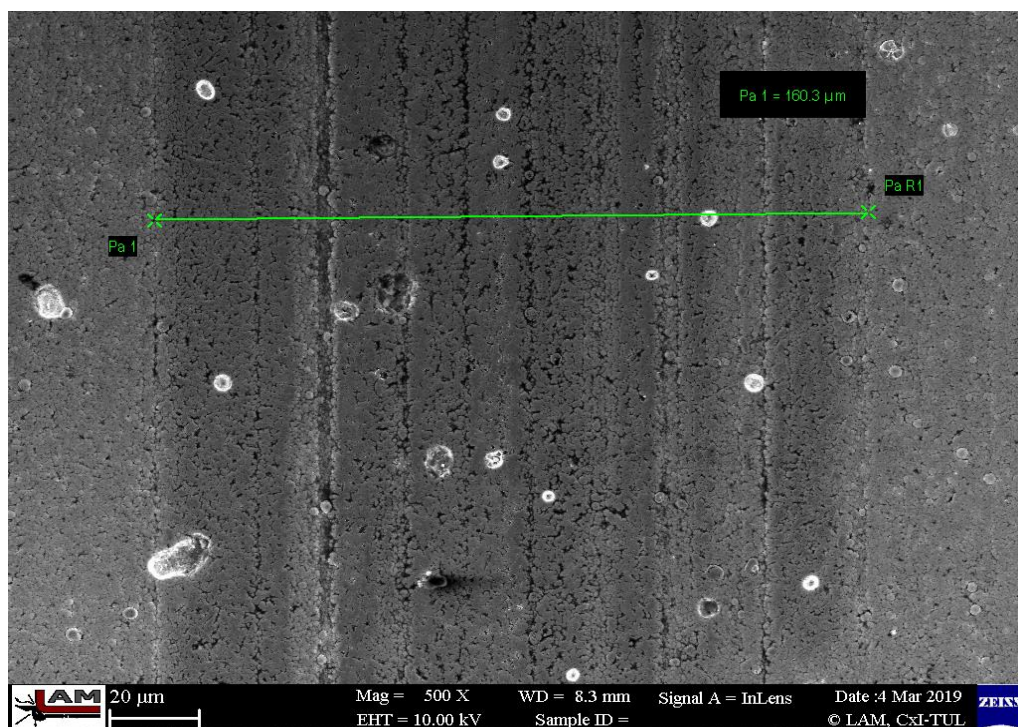


Obrázek 38 - Snímek opotřebení vrstvy ta-C při použití oleje s aditivací SiO_2 NPs

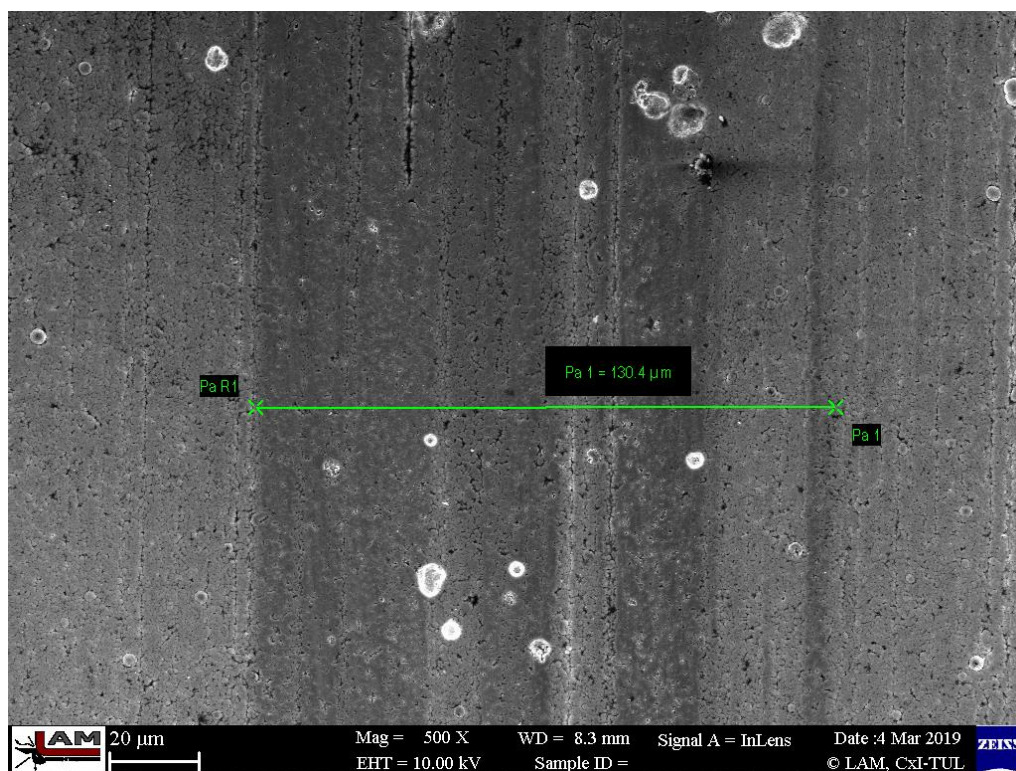


Obrázek 39 - Snímek opotřebení vrstvy ta-C při použití oleje s aditivací $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ NPs

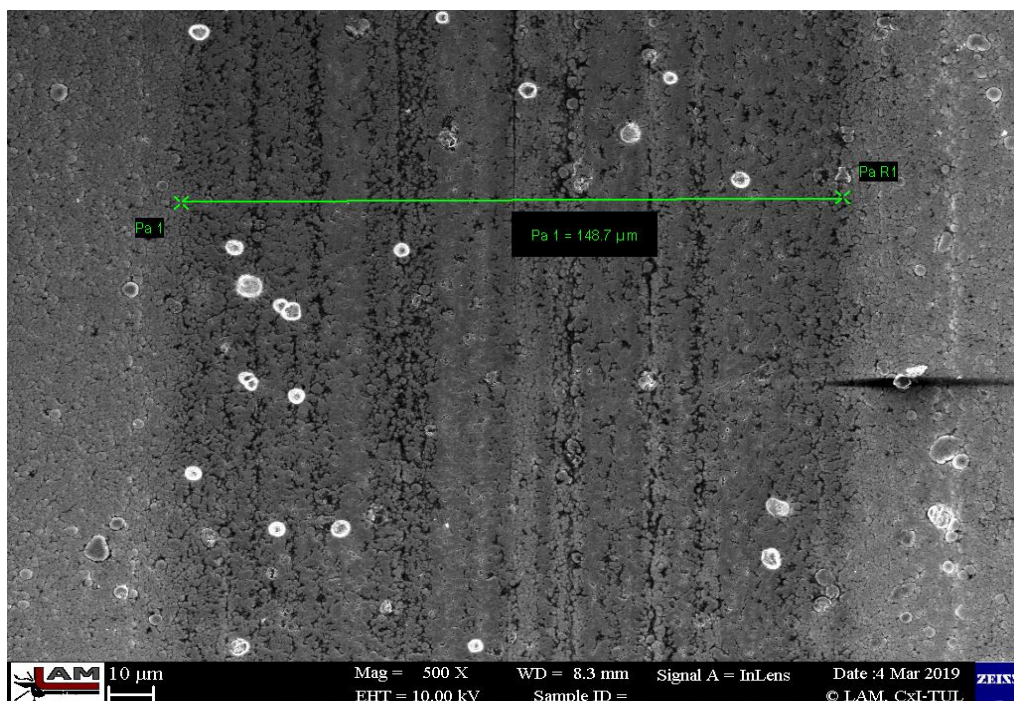
Na obrázcích 40, 41 a 42 je znázorněno opotřebení vrstvy WC/C před a po aditivaci nanočásticemi.



Obrázek 40 - Snímek opotřebení vrstvy WC/C při použití čistého oleje

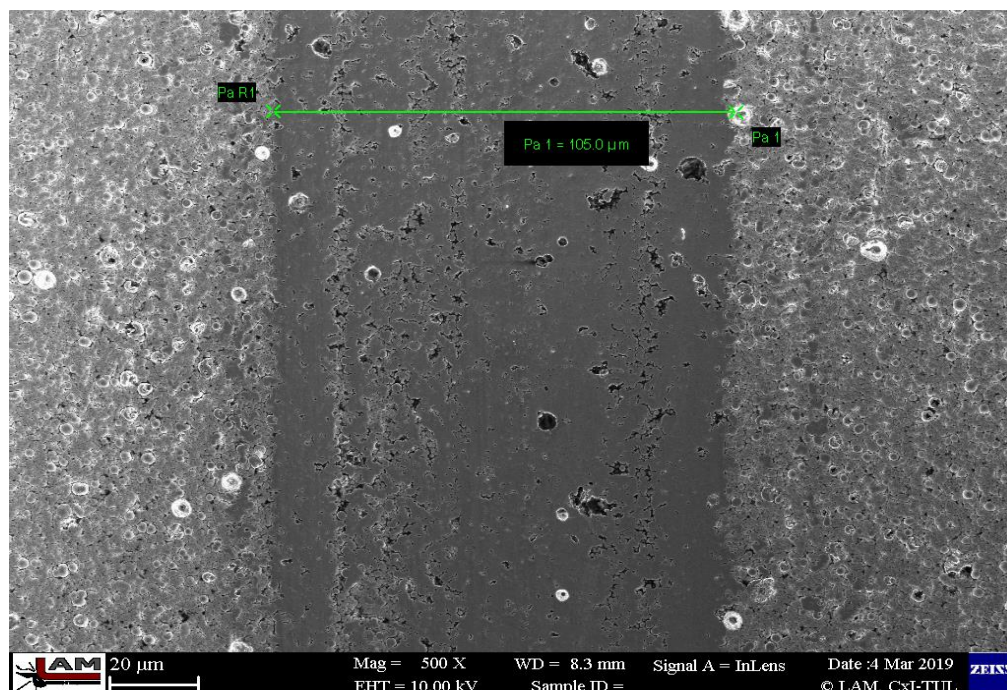


Obrázek 41 - Snímek opotřebení vrstvy WC/C při použití oleje s aditivací SiO₂ NPs

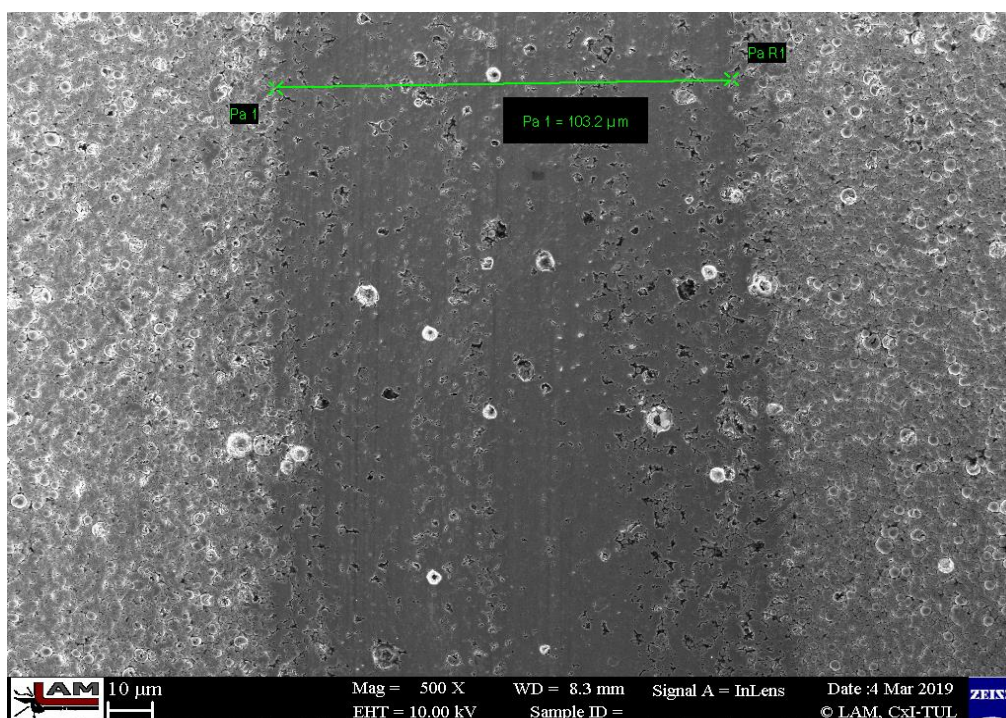


Obrázek 42 - Snímek opotřebení vrstvy WC/C při použití oleje s aditivací $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ NPs

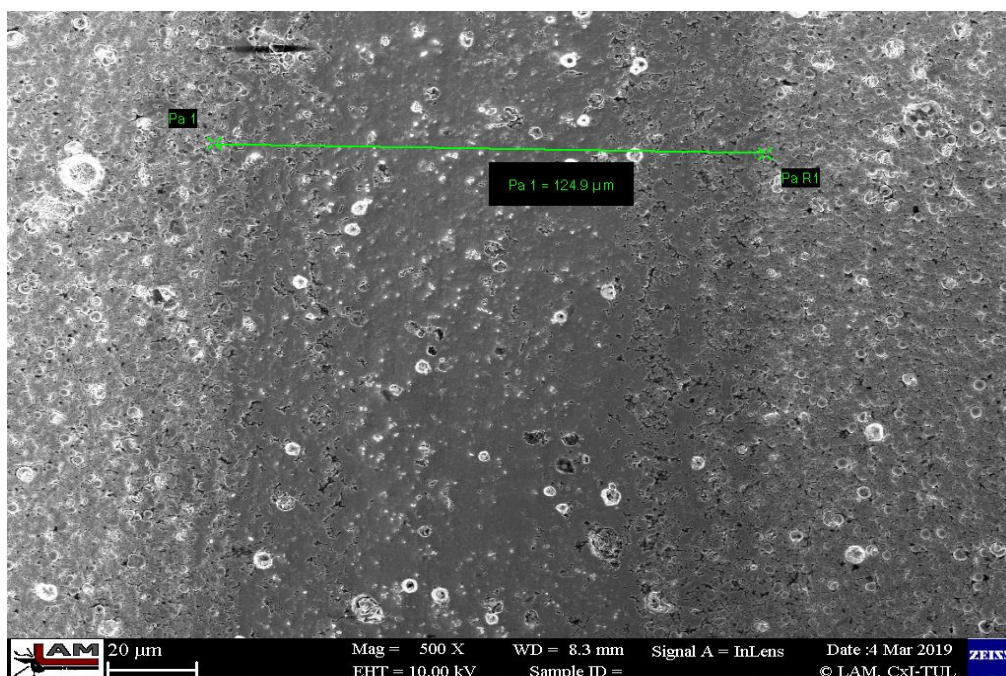
Na obrázcích 43, 44 a 45 je znázorněno opotřebení vrstvy TiAlN/WC/C před a po aditivaci nanočásticemi.



Obrázek 43 - Snímek opotřebení vrstvy TiAlN/WC/C při použití čistého oleje



Obrázek 44 - Snímek opotřebení vrstvy TiAlN/WC/C při použití oleje s aditivací SiO_2 NPs



Obrázek 45 - Snímek opotřebení vrstvy TiAlN/WC/C při použití oleje s aditivací $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ NPs

Z detailních snímků při porovnání vzhledu drážky i její šířky je patrné, že v případě vrstvy ta-C (ČSN 14220.3) došlo při použití SiO_2 NPs ke snížení opotřebení oproti čistému oleji. Při použití oleje s $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ NPs se opotřebení vzhledem k čistému oleji zvýšilo. U tohoto typu vrstvy došlo ke vzniku prasklin v drážce během tribologického testování ve všech typech oleje. V případě použití oleje s SiO_2 NPs byly praskliny vrstvy zredukovány a při použití oleje s $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ NPs došlo k jejich zvětšení. Šířka profilu opotřebení vrstvy s použitím čistého oleje je 51,66 μm , při použití oleje s SiO_2 NPs je šířka opotřebení 37,53 μm a při použití oleje s $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ NPs je šířka drážky 68,71 μm . U vrstvy ta-C na oceli ČSN 19573 nebylo možné měřitelné opotřebení jak při použití oleje bez aditiv, tak při použití oleje aditivací NPs. Nebylo zaznamenáno žádné opotřebení, jen stopa organické látky (olej), která se do vrstvy zakomponovala v průběhu experimentu.

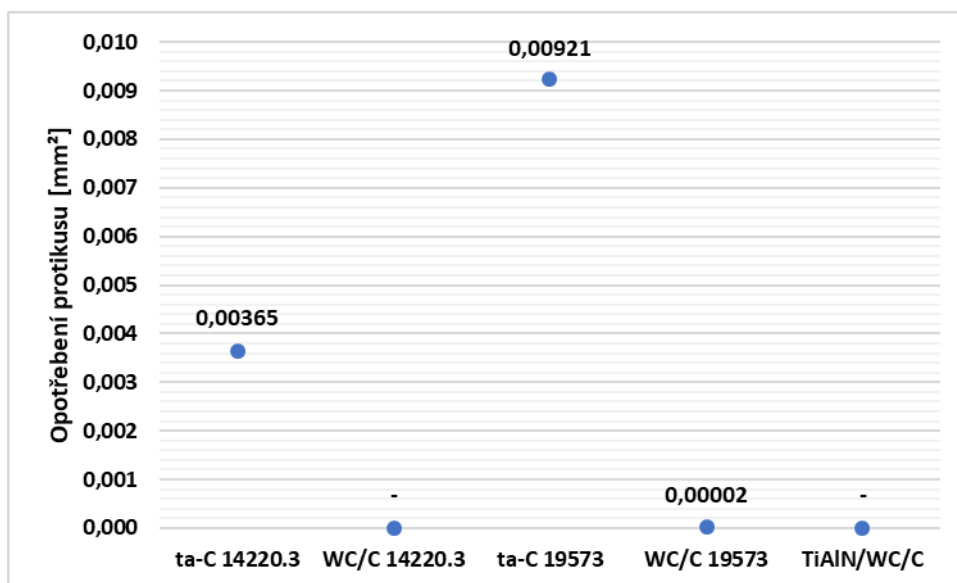
U vrstvy WC/C na oceli ČSN 14220.3 došlo ke stlačení pórů vrstvy. Na snímku je možné pozorovat, jak olej vnikl do pórů vrstvy. Nebylo ho možno odstranit. Šířka stopy po kuličce na vrstvě s použitím čistého oleje je 160,3 μm , při použití oleje s SiO_2 NPs je šířka opotřebení 130,4 μm a při použití oleje s $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ NPs je šířka drážky 148,7 μm . U vrstvy WC/C (ČSN 19573) došlo k odtržení vrstvy až na substrát, což bylo zapříčiněno špatnou adhezí povlaku k základnímu materiálu ($\text{Lc}_3 = 20 \text{ N}$).

U vrstvy TiAlN/WC/C došlo k podobnému efektu jako u vrstvy ta-C. V tomto případě však nedošlo ke vzniku prasklin v drážce. Šířka profilu opotřebení vrstvy s použitím čistého oleje je 105 μm , při použití oleje s SiO_2 NPs je šířka opotřebení 103,2 μm a při použití oleje s $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ NPs je šířka drážky 125 μm . Vrstva TiAlN/WC/C má obdobný charakter opotřebení jako vrstva WC/C. Vrstvy se od sebe liší strukturou, kde u vrstvy TiAlN/WC/C je povrch více drsný a při tribologii dochází k odtrhávání jednotlivých zrn z povrchu vrstvy (viz obrázek 45).

Dle pořízených snímků lze předpokládat, že olej s aditivací SiO_2 NPs mírně snižuje opotřebení oproti čistému oleji. Olej s aditivací $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ opotřebení vrstvy mírně zvyšuje. Dále samotný olej vniká do pórů vrstev, kde zůstává. To je výhodou, pokud dojde ke tření na sucho.

4.17. Opotřebení kuličky při použití oleje s aditivací $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ NPs

Opotřebení kuličky se při použití oleje s aditivací $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ oproti čistému oleji mírně zvýšilo, což se dalo předpokládat, kvůli abrazivnímu účinku Al_2O_3 NPs (graf 7).



Graf 7 - Opotřebení kuličky Al_2O_3 jako protikusu po tribologii testovaných vrstev při použití oleje PARAMO CLP 320 s aditivací NPs $SiO_2+Al_2O_3$

4.18. Sedimentace NPs v oleji

V den namíchání NPs do olejů

U obou typů NPs a všech koncentrací nejsou patrné žádné změny oproti výchozímu stavu.

Druhý den od namíchání NPs do olejů

U koncentrací 0,5 g/L nebyla zaznamenána žádná sedimentace NPs. U koncentrace 1 g/L byly dna kádinek matnější. V případě koncentrace 1,5 g/L je u $SiO_2+Al_2O_3$ NPs parná částečná sedimentace, kde na dně jsou viditelné sedimenty. U oleje s 1,5 g/L SiO_2 je olej matnější oproti výchozímu stavu.

Třetí den od namíchání NPs do olejů

Opět u koncentrací 0,5 g/L není viditelná žádná sedimentace. U koncentrace 1 g/L u nanočástic SiO_2 je olej matnější a u $SiO_2+Al_2O_3$ je patrná začínající sedimentace s drobnými sedimenty na dně kádinky. U koncentrace 1,5 g/L je vzorek SiO_2 matný a není skrz něj vidět. U $SiO_2+Al_2O_3$ při koncentraci 1,5 g/L je patrná větší sedimentace než v případě koncentrace 1 g/L.

Čtvrtý den od namíchání NPs do olejů

U olejů s SiO_2 NPs je výsledek stejný jako předešlý den, a to u všech koncentrací. V případě $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ není u 0,5 g/L zaznamenána žádná sedimentace. U koncentrace 1 g/L $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ jsou na jedné třetině dna patrné sedimenty a u koncentrace 1,5 g/L $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ je také jedna třetina dna se sedimenty, kde je vyšší množství sedimentu, než v případě koncentrace 1 g/L.

Pátý den od namíchání NPs do olejů

U vzorků s koncentrací 0,5 g/L není pozorována žádná sedimentace. U olejů s aditivací NPs SiO_2 není u koncentrace 1 g/L a 1,5 g/L pozorována žádná sedimentace, ale vzorky se liší matností dle koncentrace (u vyšší koncentrace je zaznamenána vyšší matnost vzorku). U koncentrací 1 g/L a 1,5 g/L $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ NPs je pozorována sedimentace, kde u koncentrace 1,5 g/L je sedimentace podstatně vyšší.

Po měsíci od namíchání NPs do olejů

Teprve po jednom měsíci od namíchání olejů došlo k sedimentaci u $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ při koncentraci 0,5 g/L.

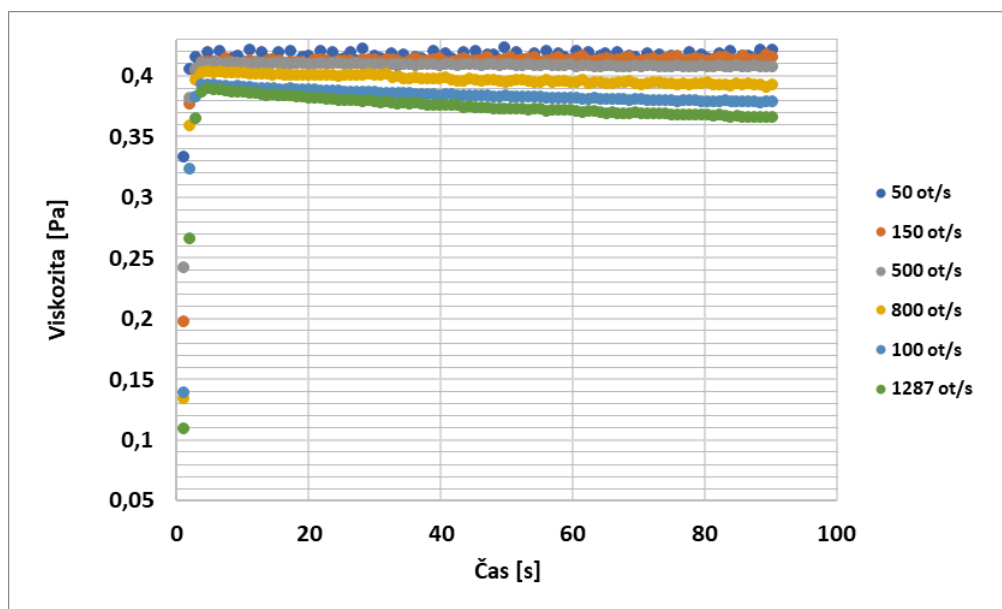
Ani po jednom měsíci nebyla u vzorku oleje s aditivací NPs SiO_2 a koncentrací 0,5 g/L zaznamenána žádná sedimentace. V případě vzorků s přídavkem Al_2O_3 došlo ke vzniku většího množství sedimentu na dně kádinek, což je pravděpodobně způsobeno především vyšší hmotností Al_2O_3 NPs. U vzorků s SiO_2 NPs s koncentracemi 1 g/L a 1,5 g/L došlo k zmatnění olejů a částečné sedimentaci na dně kádinky.

Jelikož nedošlo u oleje s aditivací SiO_2 NPs o koncentrací 0,5 g/L k žádné sedimentaci, byl tento vybrán pro další zkoumání. U skupiny olejů s aditivací $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ došlo u všech koncentrací k částečné sedimentaci. Proto byla vybrána pro další zkoumání koncentrace 0,5 g/L, u níž došlo k nejmenší sedimentaci.

4.19. Velikost a distribuce částic v oleji PARAMO CLP 320 a zeta potenciál

Distribuci NPs ani zeta potenciál nebylo možno u připravených olejů změřit. Již samotný olej (bez NPs) byl velice problematický a přístroj Litesizer™ 500 neměřil žádné reálné hodnoty velikosti a distribuce částic v oleji. Pravděpodobně je to způsobeno vysokou viskozitou testovaného oleje, který potlačuje Brownův pohyb, z kterého toto měření vychází.

4.20. Měření olejů z hlediska newtonovského či neneutronovského chování pomocí rotačního viskozimetru HAAKE ViscoRoto 1



Graf 8 - Viskozita oleje při různých úhlových rychlostech

Z naměřených hodnot viskozity oleje PARAMO CLP 320 bylo zjištěno, že se jedná o newtonovskou kapalinu, která při zvyšování otáček nevykazuje velké rozdíly ve svých hodnotách viskozity. Rozdíly, které byly zaznamenány, se pohybují v rámci odchylek měření, a proto je možné konstatovat, že kapalina při změně otáček téměř nemění svou viskozitu. Hodnoty viskozity při použitých otáčkách od 50 do 1287 ot/s se pohybují od 0,36 do 0,42 Pa. (viz graf 8)

4.21. Měření viskozity olejů pomocí rotačního viskozimetru HAAKE ViscoRoto 1

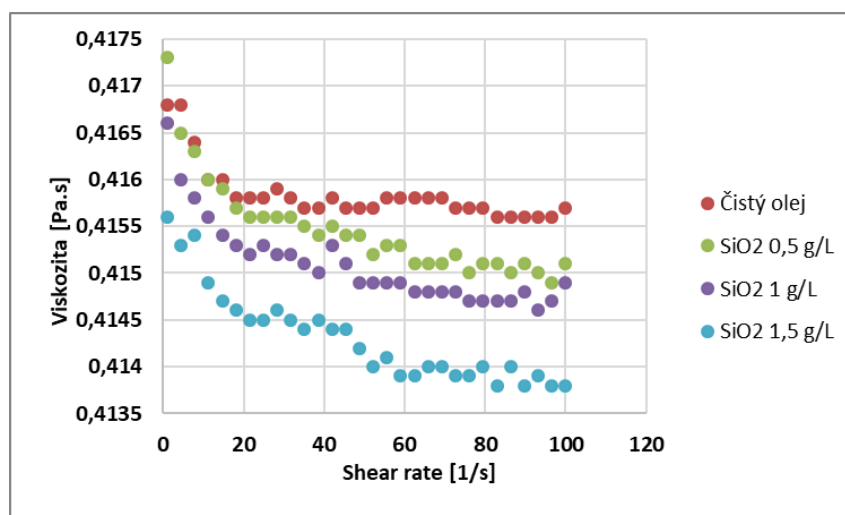
Z uvedených hodnot v tabulce 21 je patrné, že viskozita oleje se po přidání nanočástic prakticky nezměnila. Změna viskozity nebyla zaznamenána u žádné z koncentrací ani u jednoho typu nanočástic. Měření viskozity oleje s aditivací nanočásticemi bylo testováno při provozních podmínkách 45 °C.

Tabulka 21 - Viskozita olejů s třemi různými koncentracemi dvou druhů nanočástic

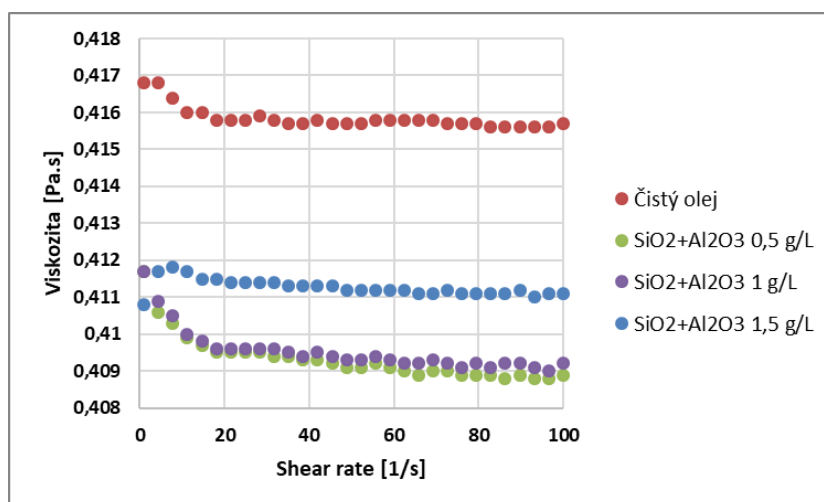
	ref vzorek	0,5 g/l SiO ₂ NPs	1,0 g/l SiO ₂ NPs	1,5 g/l SiO ₂ NPs	0,5 g/l SiO ₂ +Al ₂ O ₃ NPs	1,0 g/l SiO ₂ +Al ₂ O ₃ NP	1,5 g/l SiO ₂ +Al ₂ O ₃ NP
η-Průměr [Pa]	0,1591	0,1564	0,1581	0,1592	0,1570	0,1582	0,1562
<i>SMODCH</i>	<i>0,0018</i>	<i>0,0006</i>	<i>0,0013</i>	<i>0,0014</i>	<i>0,0010</i>	<i>0,0008</i>	<i>0,0006</i>

4.22. Měření viskozity olejů rotačním viskozimetrem Rheometer MCR 502 od firmy Anton Paar

Grafy 9 a 10 znázorňují změnu viskozity olejů s přidavkem SiO₂ a SiO₂ + Al₂O₃ NPs oproti základnímu oleji.



Graf 9 - Porovnání viskozity čistého oleje s aditivovaným olejem SiO₂ NPs o koncentraci 0,5 g/L



Graf 10 - Porovnání viskozity čistého oleje s aditivovaným olejem SiO₂+Al₂O₃ NPs o koncentraci 0,5 g/L

Při měření viskozimetrem Rheometer MCR 502 od firmy Anton Paar byly potvrzeny hodnoty viskozity změřené na viskozimetru HAAKE ViscoRoto 1. Měření bylo provedeno při pokojové teplotě. U všech aditivovaných olejů, bylo obdobně jako při použití přístroje HAAKE ViscoRoto 1 zjištěno, že jejich viskozita je oproti referenčnímu oleji mírně nižší. Tyto rozdíly se však pohybují v řádu setin až tisícín, a proto je možné považovat i v tomto případě viskozitu aditivovaných olejů za nezměněnou vzhledem k referenčnímu vzorku. Viskozita aditivovaných olejů (s SiO_2 a $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ NPs) se pohybovala od hodnoty 0,4132 do hodnoty do hodnoty 0,4168 Pa.s. Viskozita referenčního vzorku se pohybuje okolo hodnoty 0,4162 Pa.s. Tyto rozdíly lze zanedbat a předpokládat, že olej po aditivaci NPs svou viskozitu téměř nezměnil.

5. ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo zhodnotit užité vlastnosti tenkých vrstev pro jejich použití pro konkrétní průmyslovou aplikaci a zvolit vrstvy s nejlepšími charakteristikami. Diplomová práce se skládá z teoretické části, která je zaměřena na integritu povrchu, tribologické chování a na metody vyhodnocování tenkých vrstev. Další částí mé diplomové práce je část experimentální, kde se zaměřuji na zkoumání drsnosti povrchu vrstev, jejich adhezi k podkladovému materiálu, tvrdost, tribologické chování a smáčivost. Všechny stanovené cíle diplomové práce byly splněny a výsledky jsou následující.

Z testovaných vzorků bylo největší drsnosti povrchu dosaženo u vrstvy s označením TiC/C (ČSN 14220.3), u vrstvy ta-C (ČSN 19573), TiC/C (ČSN 19573) a TiAlN/WC/C. Povrchové úpravy nijak výrazně neovlivnily smáčivost povrchu. Nejlepší adhezi prokázala vrstva ta-C na obou typech substrátu (na oceli ČSN 14220.3 a oceli ČSN 19573). Po nanesení tenkých vrstev bylo zaznamenáno zvýšení tvrdosti povrchu testovaných vzorků ve srovnání se základními materiály. Nanesené tenké vrstvy na povrchu snížily koeficient tření až o 85 %. Nejlepší třecí vlastností prokázaly vrstvy TiAlN/WC/C, WC/C a ta-C. Nejmenší opotřebení u modifikovaných povrchů prokázaly vrstvy ta-C na obou podkladových materiálech (ČSN 14220.3 a ČSN 19573) a vrstva WC/C na oceli ČSN 14220.3. Nejmenší opotřebení protikusů (Al_2O_3) bylo naměřeno při kontaktu s vrstvami WC/C na obou podkladových materiálech (ČSN 14220.3 a ČSN 19573) a TiAlN/WC/C. Vrstvy do dílčího výzkumu byly zvoleny ta-C (amorfni uhlík), WC/C a Balinit Hardlube (TiAlN/WC/C).

Sedimentace nebyla pozorována u vzorku oleje s SiO_2 NPs s koncentrací 0,5 g/L. U skupiny olejů s aditivací $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ byla nejmenší sedimentace zaznamenána u koncentrace 0,5 g/L. Tyto dva typy olejů byly zvoleny pro tribologické testování vzorků. U oleje s aditivací SiO_2 NPs a kombinací $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ NPs nebyla zaznamenána změna viskozity oproti čistému oleji. Při použití čistého oleje došlo k výraznému snížení koeficientu tření u substrátů oceli, které se svými hodnotami významně přiblížily testovaným vrstvám. U vrstev došlo k mírnému snížení koeficientu tření, tyto rozdíly však byly v rámci tolerance měření. Při použití oleje s aditivací NPs nedošlo u hodnot koeficientu tření k žádným změnám oproti čistému oleji, či byly tyto změny v rámci chyby měření. Dle pořízených snímků bylo zjištěno, že olej s aditivací SiO_2 NPs snižuje opotřebení oproti čistému oleji až o 27 %. Kdežto olej s aditivací $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ opotřebení vrstvy zvyšuje až o 33 %. Vrstvy ta-C a WC/C (14220.3) v kombinaci s mazivem PARAMO s aditivací SiO_2 NPs vedly k nejlepším výsledkům.

LITERATURA

- [1] BELLOWS, G. and D. N. TISHLER. Introduction to surface integrity [online]. [7. 12. 2018]. Dostupné z: <https://www.shotpeener.com/library/pdf/1970007.pdf>
- [2] Komplexní charakteristika povrchové vrstvy - integrita povrchu. *QM profi* [online]. [7. 12. 2018]. Dostupné z: https://www.qmprofi.cz/33/komplexni-charakteristika-povrchove-vrstvy-integrita-povrchu-uniqueidgOkE4NvrWuOKaQDKuox_Z2Q0tbA5lha00qo8wlGnpwxw/
- [3] SEDLÁČEK, V. *Povrchy a povlaky kovů*. 1. vyd. Praha: České vysoké učení technické, 1992. ISBN 80-01-00799-5.
- [4] Understanding The Different Types Of Hardness Tests. *Willrich Precision Instrument* [online]. [7. 12. 2018] Dostupné z: <https://willrich.com/understanding-different-types-hardness-tests/>
- [5] WATERS, P. Stress analysis and mechanical characterization of thin films for microelectronics and MEMS applications [online]. [7. 12. 2018] Dostupné z: <https://scholarcommons.usf.edu/cgi/viewcontent.cgi?referer=https://www.google.com/&httpsredir=1&article=1557&context=etd>
- [6] DAĐOUREK, K. Adheze. [online]. [1. 2. 2019]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/NKM/02adheze.pdf
- [7] CARLSSON, J.-O. a P. M. MARTIN. Chemical Vapor Deposition. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. 2010, 314–363. [3. 3. 2019]. ISBN: 9780815517467
- [8] DAĐOUREK, K. *Vybrané technologie povrchových úprav*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2017. ISBN 978-80-7372-168-8.
- [9] PRABU, R. RAMESH S. Review of Physical Vapour Deposition (PVD) Techniques [online]. 2013. DOI:10.13140/RG.2.1.5063.4964
- [10] KOPELIOVICH, D. Vapor deposition. *SubsTech* [online]. [3. 3. 2019]. Dostupné z: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=vapor_deposition
- [11] ROUŠ, J. *Nitridování* [online]. zima 2019. Dostupné z: https://kke.zcu.cz/export/sites/kke/about/projekty/enazp/projekty/14_Strojirenska-technologie_35-37/36_MMP/186_Nitridovn---Rous---P1.pdf
- [12] GRESHAM, R. What's Tribology. *Lubrication Fundamentals* [online]. 2007. [3. 3. 2019]. Dostupné z: https://stle.org/Shared_Content/TLT_Articles/Lubrication_Fundamentals/What's_Tribology.aspx?WebsiteKey=d30229f1-d53b-48d7-99ae-d0ce9fea621d
- [13] SOUTO, E. *Friction and Wear Measurement Techniques*. [online]. [3. 3. 2019]. Dostupné z: http://home.ufam.edu.br/berti/nanomateriais/8403_PDF_CH13.pdf
- [14] KRAUS, V. *Povrchy a jejich úpravy*. 1 vyd. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2000. ISBN 978-80-7043-668-1.

- [15] DENG, Z. and A. SMOLYANITSKY. Adhesion-dependent negative friction coefficient on chemically modified graphite at the nanoscale. *Nature Materials*. 2012, **11**, 1032. DOI: 10.1038/nmat3452
- [16] SOUTO, E. *Wear Mechanisms*. [online]. [2. 1. 2019]. Dostupné z: http://home.ufam.edu.br/berti/nanomateriais/8403_PDF_CH07.pdf
- [17] Opotřebení strojních soustav a vznik poruch. [online]. [4. 1. 2019]. Dostupné z: <http://www.elearn.vsb.cz/archivcd/FS/TU/TU/4kapitola.pdf>
- [18] SRIVYAS, P. D. and M. S. CHAROO. *A Review on Tribological characterization of Lubricants with Nano Additives for Automotive Applications* [online]. 2018(4), **40**, 594-623. DOI:10.24874/ti.2018.40.04.08
- [19] Maziva pro motorová vozidla. *Hamioil Tábor* [online]. [25. 3. 2019]. Dostupné z: http://www.hazmioil.cz/pdf/normy_specifikace.pdf
- [20] Vlastnosti motorových olejů - Viskozita. *Oleje CZ svět maziv* [online]. [25. 3. 2019]. Dostupné z: <https://www.oleje.cz/clanek/Vlastnosti-motorovych-oleju---Viskozita>
- [21] JIANG, B., J. J. HE, X. S. et al. Effect of SiO₂ nanoparticles as lubricating oil additives on the cold-rolling of AZ31 magnesium alloy sheet AU - Xie, H. M. *Materials Research Innovations* [online]. 2015, **19**(4), 127–132. ISSN 1432-8917. DOI:10.1179/1432891715Z.0000000001531
- [22] BORDA L., G. et al. Experimental investigation of the tribological behavior of lubricants with additive containing copper nanoparticles. *Tribology International* [online]. **117**, 2018, 52-58. DOI: 10.1016/j.triboint.2017.08.012
- [23] MOHD ZAKI, S. et al. Comparative study of thermo-physical properties of SiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles dispersed in PAG lubricant. *Applied Thermal Engineering* [online]. **116**, 2017, 823-832. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.01.108
- [24] PENG X. et al. Tribological properties of diamond and SiO₂ nanoparticles added in paraffin. *Tribology International* [online]. 42, 6, 2009, 911-917. DOI: 10.1016/j.triboint.2008.12.015
- [25] AKBULAT, M. Nanoparticle-Based Lubrication Systems. *Journal of Powder Metallurgy & Mining*. 1.ISSN: 2168-9806. DOI:10.4172/2168-9806.1000e101
- [26] GULZAR, M. et al. Tribological performance of nanoparticles as lubricating oil additives. *Journal of Nanoparticle Research* [online]. 2016. DOI:10.1007/s11051-016-3537-4
- [27] ALEMDAĞ, Y. et ea. *Effect of Age Hardening on The Wear Behaviour of The Al-7Si-4Zn-3Cu Alloy*. 2015.
- [28] *User Manual Tribometer TRB* (k přístroji tribometr).
- [29] Pin and collar, Adhesion Strength and Scratch Test. *Adhesives Toolkit* [online]. Dostupné z: <http://www.adhesivestoolkit.com/Docs/test/MECHANICAL%20TEST%20METHOD%201%20-%20Continued.xtp>
- [30] BAKALOVA, Totka. Osobní konzultace.

- [31] Konfokální mikroskop. *Fakulta stavební ústav fyziky* [online]. Dostupné z: http://fyzika.fce.vutbr.cz/file/kusak/konfokalni_mikroskopie.pdf
- [32] Vývoj mikroskopů. *Oddělení povrchového inženýrství* [online]. [2. 12. 2018]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/download/historie_mikroskopie.pdf
- [33] PLÁŠEK, J. Konfokální mikroskop. *Vesmír*, **74**, 508, 1995/9. [online]. [2.12. 2019]. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/1995/cislo-9/konfokalni-mikroskop.html>
- [34] KEJZLAR, P. Osobní konzultace.
- [35] Tvrdost. *Měření tvrdosti* [online]. [2. 12. 2019]. Dostupné z: <http://www.merenitvrdosti.cz/tvrdost.html>
- [36] Zkouška tvrdosti dle Knoop. *conVERTER* [online]. [2.12. 2019]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/jednotky/tvrdost-knoop.htm>
- [37] Měření viskozity. *WikiSkripta* [online]. [2. 12. 2018]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/w/M%C4%9B%C5%99en%C3%AD_viskozity
- [38] ZÁLEŠÁKOVÁ, D. Osobní konzultace.
- [39] *Instruction Manual HAAKE RotoVisco® 1, HAAKE RheoStress® 1.*
- [40] LANGER, P. *Studium smáčivosti práškových materiálů Wilhelmyho metodou* [online]. [2. 2. 2019]. Bakalářská práce. univerzita palackého v olomouci. Dostupné z: https://theses.cz/id/68393v/BC-final_public.pdf
- [41] Měření kontaktního úhlu sedící kapky jako metoda charakterizace povrchu. *chempoint* [online]. [2. 12. 2018]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/mereni-kontaktniho-uhlu-sedici-kapky-jako-metoda-charakterizace-povrchu>
- [42] *Manual: Zetasizer Nano User Manual (Man0485-1.1)1/26* [online]. [6. 2. 2019]. Dostupné z: <https://www.chem.uci.edu/~dmitryf/manuals/Fundamentals/DLS%20measurement%20principles.pdf>
- [43] HÜBNER, T. et al. Nanočástice – Měření velikosti a stability pomocí fotonové křížové korelační spektroskopie (PCCS). [6. 2. 2019], **21(4)**, 16–17.
- [44] BAKALOVA, T. SVOBODOVÁ L. et al. The application potential of SiO₂, TiO₂ or Ag nanoparticles as fillers in machining process fluids. *Cleaner production*. [online]. DOI:10.1016/j.jclepro.2016.11.054
- [45] STÜBER, M. Microstructure and properties of low friction TiC-C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*. [online]. **150(2–3)**, 218–226. DOI:10.1016/S0257-8972(01)01493-1
- [46] WIKLUND, U. et al. Evaluation of a flexible physical vapor deposited TiC–C coating system. *Surface and Coatings Technology*. [online]. **124(2)**:154-161. DOI:10.1016/S0257-8972(99)00627-1

PŘÍLOHY

A – Bezpečnostní list oleje PARAMO CLP 320



BEZPEČNOSTNÍ LIST

podle nařízení (ES) č. 1907/2006 (REACH), ve znění nařízení komise (EU) č. 2015/830

Název výrobku: **PARAMO CLP 320**

Datum vydání: 28. 8. 2007

Datum změny: 5. 4. 2017 (verze 3.2)

ODDÍL 1: IDENTIFIKACE LÁTKY/SMĚSI A SPOLEČNOSTI/PODNIKU

1.1 Identifikátor výrobku

Obchodní název:

PARAMO CLP 320

Chemický název:

Směs

Registrační číslo:

Není

Indexové číslo:

Není

1.2 Příslušná určená použití látky nebo směsi a nedoporučená použití

Určená použití směsi: Průmyslový převodový olej.

Nedoporučená použití směsi: Produkt nesmí být používán jinými způsoby, než které jsou uvedeny v oddíle 1 a 7.

1.3 Podrobné údaje o dodavateli bezpečnostního listu

Obchodní jméno: PARAMO, a.s.

Adresa: Přerovská 560, 530 06 Pardubice, Česká republika

Telefon: +420 466 810 111

Fax: +420 466 335 019

E-mail: paramo@paramo.cz

Internetové stránky: www.paramo.cz

Osoba odpovědná za BL: Ladislava Víchová, ladislava.vichova@paramo.cz

1.4 Telefonní čísla pro naléhavé situace

Dispečink PARAMO, a.s.: +420 466 303 175

Toxikologické informační středisko: Na Bojišti 1, 128 08 Praha 2, tel. pro ČR (24 h denně): 224 919 293,

224 915 402, Informace pouze pro zdravotní rizika – akutní otravy lidí a zvířat

TRINS (Transportní informační a nehodový systém) tel. +420 476 709 826

ODDÍL 2: IDENTIFIKACE NEBEZPEČNOSTI

2.1 Klasifikace látky nebo směsi

Podle Nařízení (ES) č. 1272/2008 (CLP) je výrobek klasifikován jako nebezpečný.

Senzibilizace kůže: Skin Sens. 1, H317

2.2 Prvky označení

Výstražný symbol nebezpečnosti:



Signální slovo: Varování

Nebezpečné látky: Obsahuje: Polysulfidy, di-terc. butyl; Reakční produkty bis(4-methylpentan-2-yl) dithiofosforečné kyseliny s oxidem fosforečným, propylenoxidem a rozvětvenými C12-14 alkylaminy

Standardní věty o nebezpečnosti:

H317 Může vyvolat alergickou kožní reakci.

Pokyny pro bezpečné zacházení:

P272 Kontaminovaný pracovní oděv neodnášejte z pracoviště.

P280 Používejte ochranný oděv.

P302+P352 PŘI STYKU S KÚŽÍ: Omyjte velkým množstvím vody a mýdlem.

P333+P313 Při podráždění kůže nebo vyrážce: Vyhledejte lékařskou pomoc.

P362 Kontaminovaný oděv svlékněte a před opětovným použitím vyperte.

P501 Odstraňte obsah a obal podle zákona o odpadech.

Další náležitosti

Nejsou.

BEZPEČNOSTNÍ LIST

podle nařízení (ES) č. 1907/2006 (REACH), ve znění nařízení komise (EU) č. 2015/830

Název výrobku: **PARAMO CLP 320**

Datum vydání: 28. 8. 2007

Datum změny: 5. 4. 2017 (verze 3.2)

2.3 Další nebezpečnost

Není látkou perzistentní, bioakumulativní a toxickou nebo vysoce persistentní a vysoce bioakumulativní dle kritérií v příloze XIII. nařízení ES (PBT, vPvB).

Hořlavá kapalina. Nebezpečí hoření hrozí v případě zahřátí nad teplotu bodu vzplanutí. Při dlouhodobé, resp. často opakované expozici může vyvolat senzibilizaci kůže. Inhalace olejové mlhy může podráždit dýchací cesty. Nepředpokládá se, že by mohl ve vodním prostředí vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky.

ODDÍL 3: SLOŽENÍ/INFORMACE O SLOŽKÁCH

3.1 Látky

Nejedná se o látku.

3.2 Směsi

Chemická charakteristika

Směs níže uvedených látek a přísad.

Směs obsahuje tyto nebezpečné látky a látky se stanovenými nejvyššími přípustnými koncentracemi v pracovním ovzduší

Identifikační čísla	Název látky	Obsah v % hmotnosti	Klasifikace dle nařízení (ES) č. 1272/2008	Pozn.
ES: 273-103-3 CAS: není dostupné Registrační číslo: 01-2119540512-43	Polysulfidy, di-terc. butyl	1,20	Skin Sens. 1, H317 Aquatic Chronic 3, H412	
ES: 931-384-6 CAS: není dostupné Registrační číslo: 01-2119493620-38	Reakční produkty bis (4-metylpentan-2-yl) dithiofosforečné kyseliny s oxidem fosforečným, propylenoxidem a rozvětvenými C12-14 alkylaminy	0,30	Acute Tox. 4, H302 Aquatic Chronic 2, H411 Eye Dam. 1, H318 Skin Sens. 1, H317	
ES: 204-015-5 CAS: není dostupné Registrační číslo: není dostupné	Cis-oktadec-9-enylamin	0,014	Acute Tox. 4, H302 Asp. Tox. 1, H304 Eye Dam. 1, H318 Skin Corr. 1B, H314 STOT RE 2, H373 STOT SE 3, H335 Aquatic Acute 1, H400, M=10 Aquatic Chronic 1, H410, M=10	
ES: 265-077-7 CAS: 64741-76-0 Registrační číslo: 01-2119486951-26	Základový olej, nespecifikovaný			
ES: 278-012-2 CAS: 74869-22-0 Registrační číslo: 01-2119495601-36	Mazací olej			

Úplné texty všech klasifikací a H-vět jsou uvedeny v oddíle 16.

ODDÍL 4: POKYNY PRO PRVNÍ POMOC

4.1 Popis první pomoci

V případě první pomoci se postiženému uvolní těsný oděv a udržuje se v teple a v klidu. Pokud je postižený při vědomí, uloží se do stabilizované polohy a okamžitě se přivolá lékařská pomoc. V případě zástavy srdeční činnosti se poskytne postiženému masáž srdce a přivolá se okamžitě lékařská pomoc. Pokud postižený není při vědomí a dýchá, uloží se do stabilizované polohy a přivolá se lékařská pomoc.

Pokyny pro první pomoc se člení podle jednotlivých cest expozice:

Expozice vdechováním: V případě nadýchání aerosolu přemístit postiženého na čerstvý vzduch.

Styk s kůží: Při kontaktu pokožky s přípravkem urychleně postižené místo důkladně omýt vodou a mýdlem, ošetřit vhodným krémem.

BEZPEČNOSTNÍ LIST

podle nařízení (ES) č. 1907/2006 (REACH), ve znění nařízení komise (EU) č. 2015/830

Název výrobku: **PARAMO CLP 320**

Datum vydání: 28. 8. 2007

Datum změny: 5. 4. 2017 (verze 3.2)

Zasažení očí: Zkontrolovat přítomnost kontaktních čoček, pokud je postižený má nasazené, tak je vyjmout. Oči vymývat dostatečným množstvím vody (pokud možno vlažné) po dobu minimálně 15 minut. V případě přetrvávajícího podráždění vyhledat lékaře.

Požiti: Vypláchnout ústa vodou, nikdy nevyvolávat zvracení.

4.2 Nejdůležitější akutní a opožděné symptomy a účinky

Nejsou.

4.3 Pokyn týkající se okamžité lékařské pomoci a zvláštního ošetření

Inhalace: Kontrolujte dýchání a tepovou frekvenci postiženého. Nevyvolávejte zvracení.

Požiti a vdechnutí: Vyvolání zvracení a výplach žaludku jsou kontraindikující. Aplikace živočišného uhlí je neefektivní. Postižený je nepřetržitě monitorován po dobu 48 až 72 hodin. Sledování příznaku plicního otoku začíná 6 hodin po požití nebo vdechnutí a pokračuje nejméně 48 až 72 hodin.

ODDÍL 5: OPATŘENÍ PRO HAŠENÍ POŽÁRU**5.1 Hasiva**

Vhodná hasiva: Těžká, střední, lehká vzduchomechanická pěna, hasicí prášek, CO₂.

Nevhodná hasiva: Proud vody (použít pouze na chlazení).

5.2 Zvláštní nebezpečnost vyplývající z látky nebo směsi

Produkty hoření a nebezpečné plyny: kouř, oxid uhelnatý, oxid uhlíčitý.

5.3 Pokyny pro hasiče

Zásahové jednotky vystaveny kouři nebo parám musí být vybaveny prostředky pro ochranu dýchání a očí. Při zásahu v uzavřených prostorech je nutno použít izolační dýchací přístroj.

ODDÍL 6: OPATŘENÍ V PŘÍPADĚ NÁHODNÉHO ÚNIKU**6.1 Opatření na ochranu osob, ochranné prostředky a nouzové postupy**

Zabránit znečištění oděvu a obuvi produktem a kontaktu s kůží a očima. Použít vhodný ochranný oděv, znečištěný oděv urychleně vyměnit. Větší úniky mohou být pokryty penou, pokud je to možné, z důvodu omezení tvorby par a aerosolů. Zajistit odvětrání zasaženého místa. Všechny osoby, nepodílející se na záchranných pracích, vykázat do dostatečné vzdálenosti.

6.2 Opatření pro ochranu životního prostředí

Co nejrychleji zabránit rozšíření úniku a vniku do kanalizací, podzemních a povrchových vod a zeminy, nejlépe ohraničením prostoru (hrázky, norné stěny, uzavření kanálových vpustí). Uvédomit příslušné orgány.

6.3 Metody a materiál pro omezení úniku a pro čištění

V případě úniku lokalizovat, a pokud je to možné, produkt odčerpat nebo produkt mechanicky odstranit, stáhnout z povrchu vod. Zbytky nebo menší množství nechat vsáknout do vhodného sorbentu (Vapex, Chezcarb, piliny, písek) a umístit do vhodných popsaných nádob k předání k zneškodnění v souladu s platnou legislativou pro odpady.

6.4 Odkaz na jiné oddíly

Kromě pokynů uvedených v tomto oddíle jsou důležité informace uvedené také v oddíle 8 – Omezování expozice a v oddíle 13 – Pokyny pro odstraňování.

ODDÍL 7: ZACHÁZENÍ A SKLADOVÁNÍ**7.1 Opatření pro bezpečné zacházení**

Objekt musí být vybaven podle příslušného standardu ČSN 75 3415. Při manipulaci s těžkými obaly použít vhodné manipulační prostředky a vyloučit možnost uklouznutí. Při práci nejíst, nepít, nekouřit.

7.2 Podmínky pro bezpečné skladování látek a směsí včetně neslučitelných látek a směsí

Skladovat v dobře uzavřených obalech na místech chráněných proti dešti, prachu, horku a jiným povětrnostním vlivům. Maximální teplota pro skladování je 40 °C. Chránit před vniknutím vody.

BEZPEČNOSTNÍ LIST

podle nařízení (ES) č. 1907/2006 (REACH), ve znění nařízení komise (EU) č. 2015/830

Název výrobku: **PARAMO CLP 320**

Datum vydání: 28. 8. 2007

Datum změny: 5. 4. 2017 (verze 3.2)

7.3 Specifické konečné/specifická konečná použití

Mazání všech typů průmyslových převodovek s velkými tlaky mezi zuby (čelní a kuželová soukolí, šnekové převody).

ODDÍL 8: OMEZOVÁNÍ EXPOZICE/OSOBNÍ OCHRANNÉ PROSTŘEDKY**8.1 Kontrolní parametry**

Směs obsahuje látky, pro něž jsou stanoveny expoziční limity pro pracovní prostředí

PEL oleje minerální (aerosol): 5 mg/m³

NPK-P oleje minerální (aerosol): 10 mg/m³

Inhalace: dlouhotrvající expozice: pracovníci DNEL (inhalace) občasná = 5,4 mg/m³/8 h (aerosol)

veřejnost DNEL (inhalace) občasná = 1,2 mg/m³/24 h (aerosol)

8.2 Omezování expozice

Dodržování obecných bezpečnostních a hygienických opatření, nejíst, nepít, nekouřit. Po omytí pokožky teplou vodou a mýdlem preventivně ošetřit reparačním krémem.

Ochrana očí a obličeje: Ochranné brýle, případně obličejový štítek.

Ochrana kůže: Používat ochranné rukavice odolné ropným látkám testované dle EN 374, nejlépe z nitrilového nebo neoprenového kaučuku.

Ochrana dýchacích cest: Není nutná, pokud koncentrace par ve vzduchu nepřekročí koncentrační limity. V případě překročení, resp. při tvorbě aerosolu použít únikovou masku s filtrem A, AX (hnědý) nebo jiný vhodný typ proti organickým plynům a parám organických látek.

Tepelné nebezpečí: Není.

Omezování expozice životního prostředí: Je třeba zamezit úniku do životního prostředí všemi dostupnými prostředky.

ODDÍL 9: FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI**9.1 Informace o základních fyzikálních a chemických vlastnostech**

Vzhled

skupenství: kapalina

barva: hnědá

Zápach: charakteristický ropný

Prahová hodnota zápachu: nestanoveno

pH: nestanoveno

Bod tekutosti: pod -12 °C

Počáteční bod varu a rozmezí bodu varu: nestanoveno

Bod vzplanutí OK: nad 230 °C

Rychlost odpařování: nestanoveno

Hořlavost (pevné látky, plyny): hořlavá kapalina (IV. třída nebezpečnosti)

Horní/dolní mezní hodnoty hořlavosti nebo výbušnosti: za běžných podmínek netvoří výbušné páry

Tlak páry: < 10 Pa při 20 °C

Hustota páry: vzhledem k nízkému tlaku par se nestanovuje

Relativní hustota: 895 kg/m³ při 15 °C

Rozpusťnost: nerozpustný ve vodě

Rozdělovací koeficient: n-oktanol/voda: nestanoveno

Teplota samovznícení: nad 390 °C

Teplota rozkladu: nestanoveno

Viskozita při 40 °C: 288 až 352 mm²/s

Výbušné vlastnosti: není výbušný

Oxidační vlastnosti: není oxidující

BEZPEČNOSTNÍ LIST

podle nařízení (ES) č. 1907/2006 (REACH), ve znění nařízení komise (EU) č. 2015/830

Název výrobku: **PARAMO CLP 320**
Datum vydání: 28. 8. 2007
Datum změny: 5. 4. 2017 (verze 3.2)

9.2 Další informace

Bod hoření: nad 255 °C
Výhřevnost: nestanoveno

ODDÍL 10: STÁLOST A REAKTIVITA**10.1 Reaktivita:** Není reaktivní.**10.2 Chemická stabilita:** Při předepsaném způsobu skladování je přípravek stabilní.**10.3 Možnost nebezpečných reakcí:** K nebezpečným reakcím nedochází.**10.4 Podmínky, kterým je třeba zabránit:** Přítomnost zdrojů vznícení, styk s otevřeným ohněm.**10.5 Neslučitelné materiály:** Silná oxidační činidla.**10.6 Nebezpečné produkty rozkladu:** Za normálních podmínek žádné, při hoření za nedostatku vzduchu možný vznik oxidu uhelnatého.**ODDÍL 11: TOXIKOLOGICKÉ INFORMACE****11.1 Informace o toxikologických účincích látky/směsi***Pro složku minerální olej:*

Akutní toxicita: orální toxicita (potkan) LD₅₀ > 5 000 mg/kg (OECD TG 401)
dermální toxicita (králík) LD₅₀ > 2 000 mg/kg (OECD TG 402)
inhalační toxicita (potkan) LC₅₀ > 5 000 mg/m³ (OECD TG 403)

Chronická toxicita: inhalační toxicita NOAEL > 220 mg/m³ (OECD 412)**Žíravost/dráždivost pro kůži:** Výsledky testů OECD TG 404 neprokázaly dráždivost na kůži.**Vážné poškození očí/podráždění očí:** Výsledky testů OECD TG 405 neprokázaly dráždivost očí.**Senzibilizace dýchacích cest/senzibilizace kůže:** Data pro senzibilizaci dýchacích cest chybí, ale neočekává se. U senzibilizace na kůži byly provedeny testy OECD TG 406, které senzibilizaci neprokázaly.**Mutagenita v zárodečných buňkách:** Obsah PAU je < 3 % (IP 346). Testy genetické toxicity in vitro ani in vivo neprokázaly mutagenitu v zárodečných buňkách.**Karcinogenita:** Obsah PAU je < 3 % (IP 346). Není karcinogenní při dermální, ani inhalační expozici.**Toxicita pro reprodukci:** Látka není toxická pro reprodukci.**Toxicita pro specifické cílové orgány – jednorázová expozice:** nestanoveno**Toxicita pro specifické cílové orgány – opakovaná expozice:** nestanoveno**Nebezpečnost při vdechnutí:** Není.**ODDÍL 12: EKOLOGICKÉ INFORMACE**

Na základě hodnot akutní toxicity není výrobek klasifikován jako nebezpečný pro vodní prostředí.

12.1 Toxicita

Akutní toxicita pro vodní prostředí: ryby LL₅₀ (96 h) > 100 mg/l, NOEL ≥ 100 mg/l (OECD 203)
řasy NOEL (72 h) ≥ 100 mg/l (OECD 201)
bezobratlí EL₅₀ (48 h) > 10 000 mg/l, NOEL ≥ 1000 mg/l (OECD 202)

Chronická toxicita pro vodní prostředí: bezobratlí NOEL (21 dní) 10 mg/l, ryby NOEL (21 dní) 10 mg/l

Toxicita pro půdní mikroorganismy a makroorganismy: Netestováno.

12.2 Persistence a rozložitelnost: Není lehce biologicky odbouratelný.**12.3 Bioakumulační potenciál:** Neudává se. Na základě hodnoty log P o/w podobných výrobků je možno očekávat velmi nízký.**12.4 Mobilita v půdě:** Nepředpokládá se.**12.5 Výsledky posouzení PBT a vPvB:** Produkt neobsahuje látky splňující kritéria pro látky PBT nebo vPvB v souladu s přílohou XIII, nařízení (ES) č. 1907/2006 (REACH), v platném znění.

BEZPEČNOSTNÍ LIST

podle nařízení (ES) č. 1907/2006 (REACH), ve znění nařízení komise (EU) č. 2015/830

Název výrobku: **PARAMO CLP 320**

Datum vydání: 28. 8. 2007

Datum změny: 5. 4. 2017 (verze 3.2)

12.6 Jiné nepříznivé účinky: Neočekávají se.

ODDÍL 13: POKYNY PRO ODSTRAŇOVÁNÍ**13.1 Metody nakládání s odpady**

Způsoby zneškodňování látky: Odpad nebo nevyužitý zbytek předat osobě s oprávněním k nakládání s odpady podle zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech za účelem využití nebo zneškodnění (podle pokynů výrobce).

Kód odpadu: N 13 02 05, v sorbentu: N 15 02 02

Způsoby zneškodňování kontaminovaného obalu: Řádně vyprázdněný obal odevzdat na sběrné místo nebezpečných odpadů. Obaly se zbytky výrobku odkládat na místě určeném obcí nebo předat osobě s oprávněním k nakládání s odpady.

Právní předpisy o odpadech: Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech, v platném znění a související prováděcí vyhlášky a nařízení.

ODDÍL 14: INFORMACE PRO PŘEPRUVU

Pojmenování a označení podle evropské dohody o přepravě nebezpečného zboží RID/ADR.

Není nebezpečnou věcí z pohledu předpisů ADR, RID, ADN, IATA-DGR a IMDG Code.

14.1 UN číslo: nepodléhá předpisům ADR

14.2 Oficiální (OSN) pojmenování pro přepravu: nevztahuje se

14.3 Třída/třídy nebezpečnosti pro přepravu: nevztahuje se

14.4 Obalová skupina: nevztahuje se

14.5 Nebezpečnost pro životní prostředí: není

14.6 Zvláštní bezpečnostní opatření pro uživatele:

Ropné kapalné látky jsou podle zákona o vodách, v platném znění, považovány za nebezpečné, proto z hlediska požadavků ochrany jakosti povrchových a podzemních vod je při dopravování větších objemů nezbytné se řídit pokyny ČSN 75 3418.

14.7 Hromadná přeprava podle přílohy II MARPOL 73/78 a předpisu IBC:

Nejsou určeny k hromadné přepravě podle těchto předpisů.

ODDÍL 15: INFORMACE O PŘEDPISECH**15.1 Nařízení týkající se bezpečnosti, zdraví a životního prostředí/specifické právní předpisy týkající se látky nebo směsi**

✓ Zákon o ochraně ovzduší, v platném znění, včetně souvisejících předpisů a nařízení.

Výrobek není těkavou organickou látkou (VOC) ve smyslu zákona o ochraně ovzduší, v platném znění, a související vyhlášky MŽP.

✓ ČSN 65 0201 Hořlavé kapaliny – Prostory pro výrobu, skladování a manipulaci

Podle ČSN 65 0201 je výrobek zařazen do IV. třídy hořlavosti.

✓ ČSN 33 0371 Nevýbušná elektrická zařízení – Výbušné směsi – Klasifikace a metody zkoušení

Podle ČSN 33 0771 je výrobek zařazen do teplotní třídy T3.

✓ Nařízení vlády č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci, v platném znění

✓ ČSN 75 3415 Ochrana vody před ropnými látkami. Objekty pro manipulaci s ropnými látkami a jejich skladování

✓ ČSN 75 3418 Ochrana povrchových a podzemních vod před znečištěním při dopravě ropy a ropných látek silničními vozidly

✓ Zákon č. 350/2011 Sb., o chemických látkách a chemických směsích, a o změně některých zákonů

✓ Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky (REACH)

✓ Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1272/2008, o klasifikaci, označování a balení látek a směsí (CLP)

✓ Nařízení komise (EU) 2015/830, kterým se mění nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek

BEZPEČNOSTNÍ LIST

podle nařízení (ES) č. 1907/2006 (REACH), ve znění nařízení komise (EU) č. 2015/830

Název výrobku: **PARAMO CLP 320**
Datum vydání: 28. 8. 2007
Datum změny: 5. 4. 2017 (verze 3.2)

15.2 Posouzení chemické bezpečnosti

Posouzení chemické bezpečnosti bylo provedeno pro složku minerální olej.

ODDÍL 16: DALŠÍ INFORMACE**Seznam standardních vět o bezpečnosti použitých v bezpečnostním listu**

H302 Zdraví škodlivý při požití.
H304 Při požití a vniknutí do dýchacích cest může způsobit smrt.
H314 Způsobuje těžké poleptání kůže a poškození očí.
H317 Může vyvolat alergickou kožní reakci.
H318 Způsobuje vážné poškození očí.
H335 Může způsobit podráždění dýchacích cest.
H373 Může způsobit poškození orgánů při prodloužené nebo opakované expozici.
H400 Vysoce toxický pro vodní organismy.
H410 Vysoce toxický pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky.
H411 Toxický pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky.
H412 Škodlivý pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky.

Seznam pokynů pro bezpečné zacházení použitých v bezpečnostním listu

P272 Kontaminovaný pracovní oděv neodnášejte z pracoviště.
P280 Používejte ochranný oděv.
P302+P352 PŘI STYKU S KÚŽÍ: Omyjte velkým množstvím vody a mýdlem.
P333+P313 Při podráždění kůže nebo vyrážce: Vyhledejte lékařskou pomoc.
P362 Kontaminovaný oděv svléknete a před opětovným použitím vyperte.
P501 Odstraňte obsah a obal podle zákona o odpadech.

Doplňující údaje na štítku

Nejsou.

Další informace důležité z hlediska bezpečnosti a ochrany zdraví člověka

Výrobek nesmí být – bez zvláštního souhlasu výrobce/dovozce – používán k jinému účelu, než je uvedeno v oddíle 1 a 7. Uživatel je odpovědný za dodržování všech souvisejících předpisů na ochranu zdraví.

Legenda ke zkratkám a zkratkovým slovům použitým v bezpečnostním listu

ADR	Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí
BCF	Biokoncentrační faktor
CAS	Chemical Abstract Service
CLP	Nařízení (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí
ČSN	Česká technická norma
DNEL	Odvozená úroveň, při které nedochází k nepříznivým účinkům
EC ₅₀	Koncentrace látky, při které je zasaženo 50 % populace
EINECS	Evropský systém existujících obchodovatelných chemických látek
EMS	Pohotovostní plán
ES	Číslo ES je číselný identifikátor látek ne seznamu ES
EU	Evropská unie
IATA	Mezinárodní asociace leteckých dopravců
IBC	Mezinárodní předpis pro stavbu a vybavení lodí hromadně přepravujících nebezpečné chemikálie
IC ₅₀	Koncentrace působící 50% blokádu
ICAO	Mezinárodní organizace pro civilní letectví
IMDG	Mezinárodní námořní přeprava nebezpečného zboží
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitnou chemii
LC ₅₀	Smrtelná koncentrace látky, při které lze očekávat, že způsobí smrt 50 % populace
LD ₅₀	Smrtelná dávka látky, při které lze očekávat, že způsobí smrt 50 % populace
LOAEC	Nejnižší koncentrace s pozorovaným nepříznivým účinkem
LOAEL	Nejnižší dávka s pozorovaným nepříznivým účinkem
Log Kow	Oktan-ol-voda rozdělovací koeficient
MARPOL	Mezinárodní úmluva o zabránění znečišťování z lodí
MFAG	Příručka první pomoci
NOAEC	Koncentrace bez pozorovaného nepříznivého účinku

BEZPEČNOSTNÍ LIST

podle nařízení (ES) č. 1907/2006 (REACH), ve znění nařízení komise (EU) č. 2015/830

Název výrobku: **PARAMO CLP 320**

Datum vydání: 28. 8. 2007

Datum změny: 5. 4. 2017 (verze 3.2)

NOAEL	Hodnota dávky bez pozorovaného nepříznivého účinku
NOEC	Koncentrace bez pozorovaných účinků
NOEL	Hodnota dávky bez pozorovaného účinku
NPK	Nejvyšší přípustná koncentrace
PBT	Persistentní, bioakumulativní a toxický
PEL	Přípustný expoziční limit
PNEC	Odhad koncentrace, při které nedochází k nepříznivým účinkům
ppm	Miliontina
REACH	Registrace, hodnocení, povolování a omezování chemických látek (nařízení EP a Rady (ES) č. 1907/2006)
RID	Dohoda o přepravě nebezpečných věcí po železnici
UN	Čtyřmístné identifikační číslo látky nebo předmětu převzaté ze Vzorových předpisů OSN
UVCB	Látky neznámého nebo proměnlivého složení, komplexní reakční produkty nebo biologické materiály
VOC	Těkavé organické sloučeniny
vPvB	Vysoce perzistentní a vysoce bioakumulativní
w/w	Hmotnostní % (zkratkou hmot. %)
Acute Tox.	Akutní toxicita (inhalační)
Aquatic Chronic	Nebezpečný pro vodní prostředí
Aquatic Acute	Toxicita pro vodní prostředí
Asp. Tox.	Nebezpečnost při vdechnutí
Eye Dam.	Poškození očí
Skin Corr.	Poškození kůže
Skin Sens.	Senzibilizace kůže
STOT RE	Toxicita pro specifické cílové orgány – opakovaná expozice
STOT SE	Toxicita pro specifické cílové orgány – jednorázová expozice

Pokyny pro školení

Před zahájením práce s produktem je uživatel povinen seznámit se s bezpečnostními zásadami týkajícími se zacházení s produktem. Je nutné absolvovat příslušná školení na pracovišti.

Informace o změnách

- ✓ Verze 2.0 byla provedena na základě platnosti Nařízení komise (EU) č. 453/2010.
- ✓ Verze 2.1 nahrazuje BL z 25. 6. 2012, změna je v čl. 3.2, 16.1 a 16.2.
- ✓ Verze 2.2 nahrazuje BL z 5. 11. 2012, změna je v čl. 3.2, 14.6, 15.1, 16.1 a 16.2.
- ✓ Verze 3.0 nahrazuje BL z 23. 10. 2013. Klasifikace a značení podle CLP.
- ✓ Verze 3.1 nahrazuje BL z 20. 1. 2015, změna je v čl. 2.1, 3.2, 14.5, 15.1, 16.1, 16.2.
- ✓ Verze 3.2 nahrazuje BL z 9. 7. 2015, změny jsou v čl. 1.2, 1.3, 1.4, 2.2, 3.2, 8.1, 9.1, 12.5, 14, 15.1, 16.

Prohlášení: Bezpečnostní list byl vypracován v souladu s nařízením (ES) č. 1907/2006 REACH. Obsahuje údaje, které jsou potřebné pro zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při práci a ochrany životního prostředí. Tyto údaje nenahrazují jakostní specifikaci a nemohou být považovány za záruku vhodnosti a použitelnosti tohoto výrobku pro konkrétní aplikaci. Uvedené údaje odpovídají současnému stavu znalostí a zkušeností a jsou v souladu s našimi platnými právními předpisy. Za dodržování regionálních platných právních předpisů zodpovídá odběratel.

Silicon Oxide (SiO₂) Nanopowder

US Research Nanomaterials, Inc.

www.us-nano.com

SAFTY DATA SHEET

Revised Date 1/20/2017

1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

1.1 Product identifiers

Product name: Silicon Oxide (SiO₂) Powder
Product Number : US3436
Silicon Oxide (SiO₂) CAS#: 7631-86-9

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Identified uses : Research

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Company: [US Research Nanomaterials, Inc.](http://www.us-nano.com)
3302 Twig Leaf Lane
Houston, TX 77084
USA
Telephone: +1 832-460-3661
Fax: +1 281-492-8628

1.4 Emergency telephone number

Emergency Phone # : (832) 359-7887

2. HAZARDS IDENTIFICATION

2.1 Classification of the substance or mixture

GHS Classification in accordance with 29 CFR 1910 (OSHA HCS)
Eye irritation (Category 2A), H319
Respiratory system, H335
For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16.

2.2 GHS Label elements, including precautionary statements



Pictogram

Signal word

Warning

Hazard statement(s)

H319 Causes serious eye irritation.
H335 May cause respiratory irritation.

Precautionary statement(s)

P261 Avoid breathing dust/ fume/ gas/ mist/ vapours/ spray.
P264 Wash skin thoroughly after handling.
P271 Use only outdoors or in a well-ventilated area.
P280 Wear protective gloves/ eye protection/ face protection.
P304 + P340 IF INHALED: Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing.
P305 + P351 + P338 IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing.
P312 Call a POISON CENTER or doctor/ physician if you feel unwell.
P337 + P313 If eye irritation persists: Get medical advice/ attention.
P403 + P233 Store in a well-ventilated place. Keep container tightly closed.
P405 Store locked up.
P501 Dispose of contents/ container to an approved waste disposal plant.
2.3 Hazards not otherwise classified (HNOC) or not covered by GHS
None

3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

3.1 Substances

Synonyms : Silicon Oxide (SiO₂) Powder
Silicon Oxide (SiO₂) CAS#: 7631-86-9

Hazardous components

Component: Silicon Oxide (SiO₂) Powder
Classification: Eye Irrit. 2A; STOT SE 3;
H319, H335

Concentration:

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16.

4. FIRST AID MEASURES

4.1 Description of first aid measures

General advice

Consult a physician. Show this safety data sheet to the doctor in attendance. Move out of dangerous area.

If inhaled

If breathed in, move person into fresh air. If not breathing, give artificial respiration. Consult a physician.

In case of skin contact

Wash off with soap and plenty of water. Consult a physician.

In case of eye contact

Rinse thoroughly with plenty of water for at least 15 minutes and consult a physician.

If swallowed

Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water. Consult a physician.

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

The most important known symptoms and effects are described in the labeling (see section 2.2) and/or in section 11

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

no data available

5. FIREFIGHTING MEASURES

5.1 Extinguishing media

Suitable extinguishing media

Use water spray, alcohol-resistant foam, dry chemical or carbon dioxide.

5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

The product is not flammable

5.3 Advice for firefighters

Wear self contained breathing apparatus for firefighting if necessary.

5.4 Further information

no data available

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES**6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures**

Use personal protective equipment. Avoid dust formation. Avoid breathing vapors, mist or gas. Ensure adequate ventilation. Evacuate personnel to safe areas. Avoid breathing dust. For personal protection see section 8.

6.2 Environmental precautions

Do not let product enter drains.

6.3 Methods and materials for containment and cleaning up

Pick up and arrange disposal without creating dust. Sweep up and shovel. Keep in suitable, closed containers for disposal.

6.4 Reference to other sections

For disposal see section 13.

7. HANDLING AND STORAGE**7.1 Precautions for safe handling**

Avoid contact with skin and eyes. Avoid formation of dust and aerosols. Provide appropriate exhaust ventilation at places where dust is formed. For precautions see section 2.2.

7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place.

7.3 Specific end use(s)

Apart from the uses mentioned in section 1.2 no other specific uses are stipulated

8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION**8.1 Control parameters****Components with workplace control parameters**

Contains no substances with occupational exposure limit values.

8.2 Exposure controls**Appropriate engineering controls**

Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice. Wash hands before breaks and at the end of workday.

Personal protective equipment**Eye/face protection**

Safety glasses with side-shields conforming to EN166 Use equipment for eye protection tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or EN 166(EU).

Skin protection

For any handling steps where the substance is in particulate form or in a suspension with pure water where the substance is not solubilized, the gloves must be comprised of material that successfully passes ASTM F-1671. For any handling steps where the substance is part of a carrier liquid, other than the aqueous suspension noted in the previous paragraph, gloves must be comprised of material that successfully passes ASTM F-739 (continuous liquid contact method). Gloves must be changed before they show degradation and before the designated breakthrough time for the carrier liquid (as determined by the ASTM F-739 testing or by the manufacturer). Handle with gloves. Gloves must be inspected prior to use. Use proper glove removal technique (without touching glove's outer surface) to avoid skin contact with this product. Dispose of contaminated gloves after use in accordance with applicable laws and good laboratory practices. Wash and dry hands.

Body Protection

Impervious clothing. The type of protective equipment must be selected according to the concentration and amount of the dangerous substance at the specific workplace.

Respiratory protection

The EPA mandates the use of full face respirators with minimum N100 grade cartridges if there is any risk of exposure to the dust. For nuisance exposures use type P95 (US) or type P1 (EU EN 143) particle respirator. For higher level protection use type OV/AG/P99 (US) or type ABEK-P2 (EU EN 143) respirator cartridges. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).

Control of environmental exposure

Do not let product enter drains.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

9.1 Information on basic physical and chemical properties

- a) Appearance: solid
- b) Odor: no data available
- c) Odor Threshold: no data available
- d) pH: no data available
- e) Melting point/freezing point: 1610 °C
- f) Initial boiling point and boiling range: 2230 °C
- g) Flash point: no data available
- h) Evaporation rate: no data available
- i) Flammability (solid, gas): no data available
- j) Upper/lower flammability or explosive limits: no data available
- k) Vapor pressure: no data available
- l) Vapor density: no data available
- m) Relative density: 2.4
- n) Water solubility: insoluble
- o) Partition coefficient - octanol/water: no data available
- p) Auto-ignition temperature: no data available
- q) Decomposition temperature: no data available
- r) Viscosity: no data available
- s) Explosive properties: no data available
- t) Oxidizing properties: no data available

9.2 Other safety information

no data available

10. STABILITY AND REACTIVITY

10.1 Reactivity

no data available

10.2 Chemical stability

Stable under recommended storage conditions.

10.3 Possibility of hazardous reactions

no data available

10.4 Conditions to avoid

no data available

10.5 Incompatible materials

Strong oxidizing agents

10.6 Hazardous decomposition products

Other decomposition products - no data available

In the event of fire: see section 5

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

11.1 Information on toxicological effects

Acute toxicity

no data available

Inhalation: no data available

Dermal: no data available

Skin corrosion/irritation

no data available

Serious eye damage/eye irritation

no data available

Respiratory or skin sensitisation

no data available

Germ cell mutagenicity

no data available

Carcinogenicity

no data available

Reproductive toxicity

no data available

Specific target organ toxicity - single exposure

Inhalation - May cause respiratory irritation.

Specific target organ toxicity - repeated exposure

no data available

Aspiration hazard

no data available

Additional Information

RTECS: Not available

To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.

12. ECOLOGICAL INFORMATION

12.1 Toxicity

no data available

12.2 Persistence and degradability

no data available 12.3 Bioaccumulative potential no data available 12.4 Mobility in soil no data available 12.5 Results of PBT and vPvB assessment PBT/vPvB assessment not available as chemical safety assessment not required/not conducted 12.6 Other adverse effects no data available
13. DISPOSAL CONSIDERATIONS 13.1 Waste treatment methods Product Offer surplus and non-recyclable solutions to a licensed disposal company. Contact a licensed professional waste disposal service to dispose of this material. Contaminated packaging Dispose of as unused product.
14. TRANSPORT INFORMATION DOT (US) Not dangerous goods IMDG Not dangerous goods IATA Not dangerous goods
15. REGULATORY INFORMATION SARA 302 Components SARA 302: No chemicals in this material are subject to the reporting requirements of SARA Title III, Section 302. SARA 313 Components SARA 313: This material does not contain any chemical components with known CAS numbers that exceed the threshold (De Minimis) reporting levels established by SARA Title III, Section 313. SARA 311/312 Hazards
16. OTHER INFORMATION Full text of H-Statements referred to under sections 2 and 3. Eye Irrit. Eye irritation H319 Causes serious eye irritation. H335 May cause respiratory irritation. HMIS Rating Health hazard: 1 Chronic Health Hazard: Flammability: 0 Physical Hazard 0 NFPA Rating

Health hazard: 1

Fire Hazard: 0

Reactivity Hazard: 0

Further information

The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product.

Employers should use this information only as a supplement to other information gathered by them, and should make independent judgment of suitability of this information to ensure proper use and protect the health and safety of employees. This information is furnished without warranty, and any use of the product not in conformance with this Safety Data Sheet, or in combination with any other product or process, is the responsibility of the user.

Alumina / Aluminum Oxide (Al₂O₃) Nanopowder / Nanoparticles

US Research Nanomaterials, Inc.

www.us-nano.com

SAFTY DATA SHEET

Revised Date 9/13/2018

1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

1.1 Product identifiers

Product name: Aluminum Oxide (Al₂O₃) Powder
Product Number : US3004
Aluminum Oxide (Al₂O₃) CAS#: 1344-28-1

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Identified uses : Research

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Company: [US Research Nanomaterials, Inc.](http://www.us-nano.com)
3302 Twig Leaf Lane
Houston, TX 77084
USA
Telephone: +1 832-460-3661
Fax: +1 281-492-8628

1.4 Emergency telephone number

Emergency Phone # : (832) 359-7887

2. HAZARDS IDENTIFICATION

2.1 Classification of the substance or mixture

GHS Classification in accordance with 29 CFR 1910 (OSHA HCS)
Eye irritation (Category 2A), H319
Respiratory system, H335
For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16.

2.2 GHS Label elements, including precautionary statements



Pictogram

Signal word

Warning

Hazard statement(s)

H319 Causes serious eye irritation.
H335 May cause respiratory irritation.

Precautionary statement(s)

P261 Avoid breathing dust/ fume/ gas/ mist/ vapors/ spray.
P264 Wash skin thoroughly after handling.
P271 Use only outdoors or in a well-ventilated area.
P280 Wear protective gloves/ eye protection/ face protection.
P304 + P340 IF INHALED: Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing.
P305 + P351 + P338 IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing.
P312 Call a POISON CENTER or doctor/ physician if you feel unwell.
P337 + P313 If eye irritation persists: Get medical advice/ attention.
P403 + P233 Store in a well-ventilated place. Keep container tightly closed.
P405 Store locked up.
P501 Dispose of contents/ container to an approved waste disposal plant.
2.3 Hazards not otherwise classified (HNOC) or not covered by GHS
None

3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

3.1 Substances

Aluminum Oxide (Al₂O₃) CAS#: 1344-28-1

Hazardous components

Component: Aluminum Oxide (Al₂O₃) Powder

Classification: Eye Irrit. 2A; STOT SE 3;

H319, H335

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16.

4. FIRST AID MEASURES

4.1 Description of first aid measures

General advice

Consult a physician. Show this safety data sheet to the doctor in attendance. Move out of dangerous area.

If inhaled

If breathed in, move person into fresh air. If not breathing, give artificial respiration. Consult a physician.

In case of skin contact

Wash off with soap and plenty of water. Consult a physician.

In case of eye contact

Rinse thoroughly with plenty of water for at least 15 minutes and consult a physician.

If swallowed

Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water. Consult a physician.

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

The most important known symptoms and effects are described in the labeling (see section 2.2) and/or in section 11

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

no data available

5. FIREFIGHTING MEASURES

5.1 Extinguishing media

Suitable extinguishing media

Use water spray, alcohol-resistant foam, dry chemical or carbon dioxide.

5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

The product is not flammable

5.3 Advice for firefighters

Wear self contained breathing apparatus for firefighting if necessary.

5.4 Further information

no data available

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES**6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures**

Use personal protective equipment. Avoid dust formation. Avoid breathing vapors, mist or gas. Ensure adequate ventilation. Evacuate personnel to safe areas. Avoid breathing dust. For personal protection see section 8.

6.2 Environmental precautions

Do not let product enter drains.

6.3 Methods and materials for containment and cleaning up

Pick up and arrange disposal without creating dust. Sweep up and shovel. Keep in suitable, closed containers for disposal.

6.4 Reference to other sections

For disposal see section 13.

7. HANDLING AND STORAGE**7.1 Precautions for safe handling**

Avoid contact with skin and eyes. Avoid formation of dust and aerosols. Provide appropriate exhaust ventilation at places where dust is formed. For precautions see section 2.2.

7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place.

7.3 Specific end use(s)

Apart from the uses mentioned in section 1.2 no other specific uses are stipulated

8. EXPOSURE CONTROLS/PERSONAL PROTECTION**8.1 Control parameters****Components with workplace control parameters**

Contains no substances with occupational exposure limit values.

8.2 Exposure controls**Appropriate engineering controls**

Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice. Wash hands before breaks and at the end of workday.

Personal protective equipment**Eye/face protection**

Safety glasses with side-shields conforming to EN166 Use equipment for eye protection tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or EN 166(EU).

Skin protection

For any handling steps where the substance is in particulate form or in a suspension with pure water where the substance is not solubilized, the gloves must be comprised of material that successfully passes ASTM F-1671. For any handling steps where the substance is part of a carrier liquid, other than the aqueous suspension noted in the previous paragraph, gloves must be comprised of material that successfully passes ASTM F-739 (continuous liquid contact method). Gloves must be changed before they show degradation and before the designated breakthrough time for the carrier liquid (as determined by the ASTM F-739 testing or by the manufacturer). Handle with gloves. Gloves must be inspected prior to use. Use proper glove removal technique (without touching glove's outer surface) to avoid skin contact with this product. Dispose of contaminated gloves after use in accordance with applicable laws and good laboratory practices. Wash and dry hands.

Body Protection

Impervious clothing. The type of protective equipment must be selected according to the concentration and amount of the dangerous substance at the specific workplace.

Respiratory protection

The EPA mandates the use of full face respirators with minimum N100 grade cartridges if there is any risk of exposure to the dust. For nuisance exposures use type P95 (US) or type P1 (EU EN 143) particle respirator. For higher level protection use type OV/AG/P99 (US) or type ABEK-P2 (EU EN 143) respirator cartridges. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).

Control of environmental exposure

Do not let product enter drains.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES**9.1 Information on basic physical and chemical properties**

- a) Appearance: solid
- b) Odor: odorless
- c) Odor Threshold: no data available
- d) pH: no data available
- e) Melting point/freezing point: 2072 °C
- f) Initial boiling point and boiling range: 2977 °C
- g) Flash point: no data available
- h) Evaporation rate: no data available
- i) Flammability (solid, gas): no data available
- j) Upper/lower flammability or explosive limits: no data available
- k) Vapor pressure: no data available
- l) Vapor density: no data available
- m) Relative density: 3.9
- n) Water solubility: insoluble
- o) Partition coefficient - octanol/water: no data available
- p) Auto-ignition temperature: no data available
- q) Decomposition temperature: no data available
- r) Viscosity: no data available
- s) Explosive properties: no data available
- t) Oxidizing properties: no data available

9.2 Other safety information

no data available

10. STABILITY AND REACTIVITY**10.1 Reactivity**

no data available

10.2 Chemical stability

Stable under recommended storage conditions.

10.3 Possibility of hazardous reactions

no data available

10.4 Conditions to avoid

no data available

10.5 Incompatible materials

Strong oxidizing agents, Acids, Bases

10.6 Hazardous decomposition products

Other decomposition products - no data available

In the event of fire: see section 5

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION**11.1 Information on toxicological effects****Acute toxicity**

no data available

Inhalation: no data available

Dermal: no data available

Skin corrosion/irritation

no data available

Serious eye damage/eye irritation

no data available

Respiratory or skin sensitization

no data available

Germ cell mutagenicity

no data available

Carcinogenicity

no data available

Reproductive toxicity

no data available

Specific target organ toxicity - single exposure

Inhalation - May cause respiratory irritation.

Specific target organ toxicity - repeated exposure

no data available

Aspiration hazard

no data available

Additional Information

RTECS: Not available

To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.

12. ECOLOGICAL INFORMATION**12.1 Toxicity**

no data available

12.2 Persistence and degradability

no data available

12.3 Bioaccumulative potential

no data available

12.4 Mobility in soil

no data available

12.5 Results of PBT and vPvB assessment

PBT/vPvB assessment not available as chemical safety assessment not required/not conducted

12.6 Other adverse effects

no data available

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS**13.1 Waste treatment methods****Product**

Offer surplus and non-recyclable solutions to a licensed disposal company. Contact a licensed professional waste disposal service to dispose of this material.

Contaminated packaging

Dispose of as unused product.

14. TRANSPORT INFORMATION**DOT (US)**

Not dangerous goods

IMDG

Not dangerous goods

IATA

Not dangerous goods

15. REGULATORY INFORMATION**SARA 302 Components**

SARA 302: No chemicals in this material are subject to the reporting requirements of SARA Title III, Section 302.

SARA 313 Components

SARA 313: This material does not contain any chemical components with known CAS numbers that exceed the threshold (De Minimis) reporting levels established by SARA Title III, Section 313.

SARA 311/312 Hazards**16. OTHER INFORMATION****Full text of H-Statements referred to under sections 2 and 3.**

Eye Irrit. Eye irritation

H319 Causes serious eye irritation.

H335 May cause respiratory irritation.

STOT SE Specific target organ toxicity - single exposure

HMIS Rating

Health hazard: 1

Flammability: 0

Physical Hazard 0

NFPA Rating

Health hazard: 1

Fire Hazard: 0

Reactivity Hazard: 0

Further information

The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product.

Employers should use this information only as a supplement to other information gathered by them, and should make independent judgment of suitability of this information to ensure proper use and protect the health and safety of employees. This information is furnished without warranty, and any use of the product not in conformance with this Safety Data Sheet, or in combination with any other product or process, is the responsibility of the user.