

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: B2301 Strojní inženýrství

Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

# **Bakalářská práce**

## **Chemicko-tepelné zpracování tenkých vrstev**

Autor: **Karel Rádl**  
Vedoucí práce: **Ing. Milan Vnouček, Ph.D.**

Akademický rok 2014/2015

## **Prohlášení o autorství**

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

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

**V Plzni dne: .....**

.....  
**podpis autora**

# ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	Příjmení Rádl	Jméno Karel	
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	„Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“		
<b>VEDOUcí PRÁCE</b>	Příjmení (včetně titulů) Vnouček, Ing, Ph.D.	Jméno Milan	
<b>PRACOVISŤE</b>	ZČU - FST – KMM		
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<b>BAKALÁŘSKÁ</b>	Nehodící se <b>škrtněte</b>
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Chemicko-teplné zpracování tenkých vrstev		

<b>FAKULTA</b>	strojní	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2015
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

## POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

<b>CELKEM</b>	52	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	34	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	18
---------------	----	---------------------	----	----------------------	----

<p style="text-align: center;"><b>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</b></p> <p><b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b></p>	<p>V této bakalářské práci bude hodnocena životnost pístních kroužku ze spalovacích motorů nových koncepcí. Práce bude hodnotit, jaký vliv má na pístní kroužky teplota, a jejich různé povrchové úpravy. Toto hodnocení bude založeno na měření mikrotvrlosti a metalografickém hodnocení struktur z důvodů malých rozměrů pístních kroužků.</p>
<p style="text-align: center;"><b>KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</b></p>	<p>Iontová nitridace, nitridace v plynu, chromování, mikrotvrlost, metalografické hodnocení struktur</p>

## SUMMARY OF BACHELOR SHEET

<b>AUTHOR</b>	Surname Rádl	Name Karel	
<b>FIELD OF STUDY</b>	Materials Engineering and Engineering Metallurgy		
<b>SUPERVISOR</b>	Surname (Inclusive of Degrees) Vnouček, Ing, Ph.D.	Name Milan	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST – KMM		
<b>TYPE OF WORK</b>	<del>DIPLOMA</del>	<b>BACHELOR</b>	Delete when not applicable
<b>TITLE OF THE WORK</b>	Chemical and thermal processing of thin films		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	KMM	<b>SUBMITTED IN</b>	2015
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

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

<b>TOTALLY</b>	52	<b>TEXT PART</b>	34	<b>GRAPHICAL PART</b>	18
----------------	----	------------------	----	-----------------------	----

<b>BRIEF DESCRIPTION</b>  <b>TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	In this bachelor thesis will be evaluated life of the piston ring from internal combustion engines of new concepts. Work will evaluate the effect of the temperature on the piston rings, and various surface treatments. This evaluation will be based on microhardness and metallographic evaluation of the structures of the reasons small-sized piston rings.
<b>KEY WORDS</b>	Ion nitriding, gas nitriding, chrome plating, micro-hardness, metallurgical structure evaluation

## **Poděkování**

Tímto bych chtěl poděkovat všem, kteří se na vzniku této bakalářské práce podíleli. Především bych chtěl poděkovat Ing. Milanu Vnoučkovi Ph.D. za skvělé vedení, odborné rady, konzultace a pomoc při provedení experimentu v této práci.

Dále bych chtěl poděkovat motorovým inženýrům z Škoda Mladá Boleslav, kteří nám dali k dispozici pístní kroužek, který již byl po zkoušce životnosti a dále přislíb ozkoušení duplexní vrstvy, kterou bychom vytvořili, a splňovala by kritéria pro zkoušku životnosti.

Můj dík také patří společnosti BUZULUK a.s. za poskytnutí experimentálních skruží s povlakem sporézněného galvanicky pochromovaného povlaku dopovaného nankristalickým diamantem.

## Obsah

Obsah.....	6
Použité zkratky.....	8
Teoretická část.....	10
Úvod.....	10
1 Povrchy.....	10
1.1 Chemicko-tepelné zpracování materiálů.....	10
1.1.1 Cementování.....	10
1.1.2 Nitridocementování.....	12
1.1.3 Nitridování.....	12
1.1.4 Iontová nitridace.....	13
1.1.5 Karbonitridování.....	14
1.2 Tvorba nových povrchů.....	15
1.2.1 Funkční chromování.....	15
1.2.2 Tvrdé chromování – inovace chromovacího procesu.....	16
2 Metody deposice tenkých vrstev.....	17
2.1 PVD technologie deposice vrstvy (Physical Vapor Deposition).....	17
2.2 CVD vrstvy (Chemical Vapor Deposition).....	18
2.3 PACVD vrstvy (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition).....	18
3 Duplexní vrstvy.....	18
4 Hodnocení mechanické vlastnosti povrchů.....	21
4.1 Hodnocení přilnavosti.....	21
4.2 Vrypová zkouška (SCRATCH – TEST).....	21
4.3 Kalotest.....	22
4.4 Tribologie.....	23
4.5 Mikrotvrdość.....	24
4.6 Zkouška mikrotvrdości podle Vickerse.....	25
5 Měření chemické složení povrchů.....	26
5.1 GDOSE.....	26
6 Pístní kroužky.....	27
6.1 Historie pístního kroužku.....	27
6.2 Funkce.....	28
6.3 Materiály pístních kroužků:.....	29
6.3.1 Šedá litina.....	30
6.3.2 Tvárná litina.....	31
6.3.3 Ocelové PK.....	32
6.4 Povrchová úprava pracovní plochy.....	33
Experimentální část.....	34
7 Volba základního materiálu.....	34
8 Tvrdości pístních kroužků.....	35
Píst a skupina pístních kroužků z motoru 1.0 MPI.....	36
8.1 Tvrdość základního materiálu Ocel BS-17.....	37
8.1.1 Pracovní plocha pístního kroužku (příčný výbrus).....	37
8.1.2 Střed pístního kroužku.....	38
8.1.3 Pracovní plocha pístního kroužku (podélná část).....	38
8.1.4 Souhrn průběhů vtisků v základním materiálu PK.....	39
8.2 Tvrdości nitridovaných pístních kroužků.....	40
8.2.1 Tvrdości na pracovních plochách pístních kroužků.....	40

8.2.2	Souhrn tvrdostí na pracovních plochách pístních kroužků .....	42
	Skruže s povlakem chromu s příměsí UDDG .....	42
8.3	Tvrdosti feriticko-perlitické oceli s povlaky chromu a UDDG (Ultra Diamount Disperse Grafite) .....	42
8.3.1	Příčný výbrus feriticko-perlitické oceli s povlakem chromu .....	43
8.3.2	Souhrn tvrdostí chromu a chromu s UDDG.....	44
8.4	Duplexní zpracování povlaku chrómu .....	45
8.4.1	Příčný výbrus feriticko-perlitické oceli s nitridovaným povlakem chromu s UDDG 45	
8.4.2	Souhrn tvrdostí nitridovaných chromových povlaků s UDDG na feriticko-perlitickém základním materiálu .....	46
8.4.3	Přechody mezi základním materiálem a povlakem u skruží .....	47
8.5	Tvrdost PK s nitridovaným povlakem chromu .....	48
8.5.1	Pracovní plocha PK s nitridovaným povlakem chromu.....	48
8.5.1	Souhrn tvrdostí nitridovaných chromových povlaků s UDDG na pístních kroužcích .....	49
8.5.2	Přechody mezi základním materiálem a povlakem u pístních kroužků.....	50
9	ZÁVĚR.....	51
	POUŽITÁ LITERATURA.....	52

## **Použitě zkratky**

HTZ – chemicko-tepelné zpracování

PVD - physical vapor deposition - fyzikální metoda depozice

CVD - chemical vapor deposition - chemická metoda depozice

PACVD - Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition – metoda depozice pomocí plasmy

GDOES - Glow discharge optical emission spectroscopy - optický emisní spektroskop buzený doutnavým výbojem

HV - zkouška tvrdosti dle Vickerse



## **Návrh experimentu**

V této bakalářské práci bude hodnocena životnost pístních kroužku ze spalovacích motorů nových koncepcí. Nynější problematika těchto motorů je taková, že pístní kroužky nevydrží provozní podmínky, které se v těchto motorech vyskytují a pístní kroužky průměrně vydrží pouze polovinu plánované životnosti. Tento fakt spolu s omezenou možností rozborky a provedení generální opravy motoru snižuje provozuschopnost těchto motorů.

Bakalářská práce bude hodnotit, jaký vliv má na pístní kroužky teplota, a jejich různé povrchové úpravy. Toto hodnocení bude založeno na měření mikrotvrdosti a metalografickém hodnocení struktur z důvodů malých rozměrů pístních kroužků.

# Teoretická část

## Úvod

V současné době je stále větší trend povrchově upravovat součásti tak, aby povrch odpovídal požadavkům na stále se zvyšující nároky kladené na výrobky, ale přitom zůstal zachován zavedený výrobní postup i s původním materiálem výrobku. K tomuto cíli možno dojít za využití celého spektra výrobních operací. Lze například využít možnosti lokálního tepelného zpracování (např. použití povrchové kalení) nebo úpravu stávajícího povrchu změnou jeho chemických vlastností (např. nitridace) až po nanášení nového materiálu jiného chemického složení s nutnou změnou rozměrů součásti (např. navařování). Pro výrobu pístních kroužků se používá pouze omezené množství těchto operací a to jednak z rozměrových důvodů a jednak důvodů výrobní náročnosti a ceny.

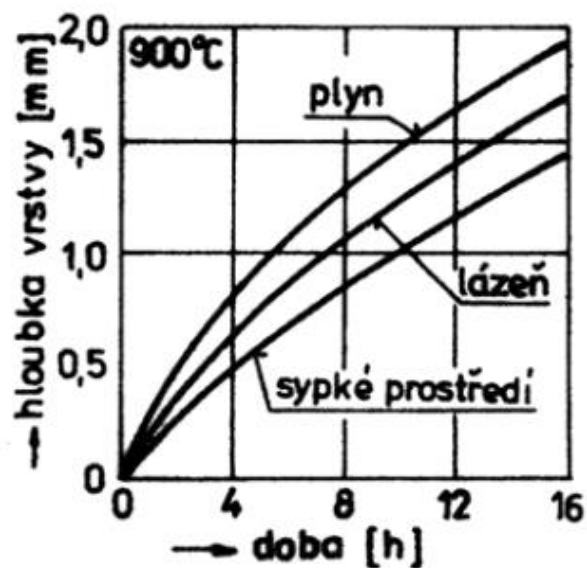
## 1 Povrchy

### 1.1 Chemicko-tepelné zpracování materiálů

V technické praxi je řada případů, kdy je požadován tvrdý povrch dílce, současně však i vysoká houževnatost jeho jádra. Kalený dílec sice splňuje požadavek tvrdého povrchu, je však zcela křehký. Popouštěním se zvyšuje houževnatost, ztrácí se však tvrdost. Vysokou tvrdost povrchu a houževnaté jádro lze získat buď povrchovým kalením nebo pochody, které se nazývají chemicko-tepelné zpracování. Tyto pochody zajišťují materiálu také další důležité vlastnosti jako je odolnost proti opotřebení, otěru, únavě a korozi. Na rozdíl od povrchového kalení probíhá při těchto pochodech difúzní syčení povrchu oceli kovem nebo nekovem za zvýšené teploty, tj. mění se chemické složení a tím vlastnosti povrchu. Složení základního materiálu zůstává pod povrchovou vrstvou nezměněno. Mezi hlavní způsoby chemicko-tepelného zpracování patří cementování, nitridování, karbonitridování nebo kombinace cementování a nitridování [3]

#### 1.1.1 Cementování

Cementování patří mezi nejrozšířenější způsoby chemicko-tepelného zpracování. Při tomto procesu se nasytí povrch součásti uhlíkem tak, aby jej bylo možno po ukončení pochodu zakalit na vysokou tvrdost. Obsah uhlíku se zvýší pouze ve slabé povrchové vrstvě, a proto výchozí oceli mají maximálně 0,25% C. Z tohoto důvodu zůstává zachována vysoká houževnatost jádra. Cementování lze provádět v prostředí plynném, kapalném nebo pevném [3] a to při teplotách nad  $A_{c3}$ , kde austenit v sobě rozpustí C a to do obsahu 0,7 - 0,9% C.



Obr. 1.: Závislost hloubky cementační vrstvy na době cementování [3]

### 1.1.1.1 Cementování v plynném prostředí

Při tomto způsobu se využívá reakcí, při nichž se uvolňuje atomární uhlík, který se difuzí dostává do nauhličovaného materiálu. Typickým plynným médiem je oxid uhelnatý nebo směs CO a CO<sub>2</sub>. Dalším velice oblíbeným pak metan nebo směs CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>. Vodík v tomto případě působí také redukčně, a proto chrání povrch součásti před oxidací (vznik okují). Proces je pak silně ovlivněn tlakovými a teplotními podmínkami rovnováhy. [3]

### 1.1.1.2 Cementování v kapalném prostředí

Tento proces je prováděn v kyanidových lázních a je ho nutné rozlišovat od kyanidování, kdy je v lázních více kyanidů a kdy mají vrstvy vyšší obsah dusíku. Cementování v lázních probíhá velmi rychle, je rovnoměrné, v praxi se však ve větším měřítku nerozšířilo z důvodu velké energetické zátěže. Cementační teploty se pohybují mezi 800 – 900°C. V intervalu teplot 800 - 850°C je však proces pomalý. Nejvhodnější jsou proto teploty 850 - 900°C. Při teplotách nad 900°C lze cementovat jemnozrnné oceli s přísadou titanu, u kterých nehrubne ani při dlouhých teplotních výdržích zrno austenitu. [3]

### 1.1.1.3 Cementování v pevném prostředí

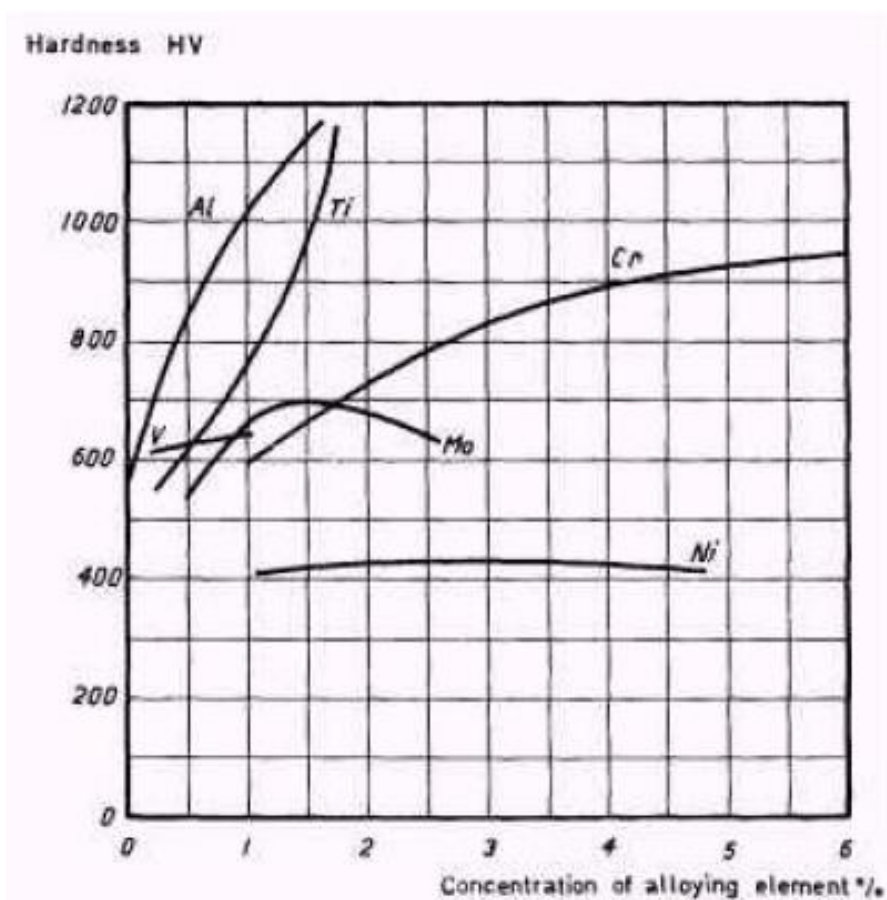
Toto cementování se provádí ve směsi, jejími hlavními složkami jsou dřevěné uhlí a BaCO<sub>3</sub>. Cementované dílce se vloží do krabice, ve které se touto směsí zasypou, víko krabice se omaže jilem a vloží se do pece. Při ohřevu reaguje nejprve uzavřený vzdušný kyslík s uhlíkem dřevěného uhlí za vzniku CO<sub>2</sub> a při zvyšování teploty až na CO. Ten poté reaguje na povrchu dílce za uvolnění uhlíku, který difunduje dovnitř materiálu. Nauhličování tedy probíhá opět přes plynnou fázi. Reakci urychluje přítomnost BaCO<sub>3</sub>. [3] Tato metoda cementace není finančně náročná, protože se může provádět v jakékoliv peci, ale doby cementování jsou pro dosažení stejných výsledků jako u jiného způsobu cementace delší. Tato metoda je vhodná pro použití na méně náročné součástky.

### 1.1.2 Nitridocementování

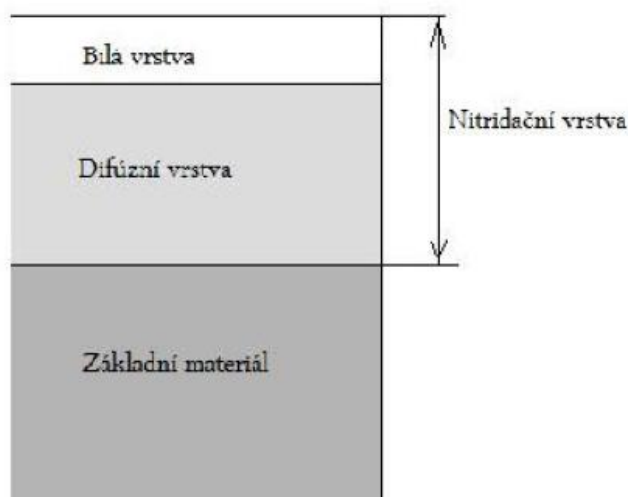
Jedná se o metodu chemicko-tepelného zpracování, při níž sycení povrchu oceli probíhá současně uhlíkem a dusíkem, kdy na vlastnosti vrstvy má převládající vliv uhlík. Provádí se nejčastěji při teplotě 820 – 840 °C ve směsi uhlovodíků a čpavku. Je dosahováno hloubky vrstvy 0,3 - 0,4 mm za 1 - 2 hodiny. Nitro cementace v kapalném prostředí (solné lázně s přísadou kyanidů) je označovaná jako kyanování a sycení probíhá při 750 – 850 °C. Oceli k nitro cementaci obvykle obsahují 0,25 - 0,4 % uhlíku. Ve vrstvě je dosahováno tvrdosti 700 - 800HV. Po nasycení povrchu je součást kalena a popouštěna, aby bylo sníženo její vnitřní pnutí z důvodu nerovnoměrného ochlazení. Hloubka penetrace a rozsah nasycení závisí na teplotě a délce trvání procesu. Součástky upravené tímto chemicko-tepelným zpracováním vykazují značnou odolnost proti koroznímu napadení. [5]

### 1.1.3 Nitridování

Při procesu nitridování je povrch sycen dusíkem, který reaguje se železem a jinými úmyslně přidávanými prvky (Al, Cr, Ti, V, Mo). Tyto prvky tvoří nitridy a dochází k precipitačnímu vytvrzování. Na obr. 2 je znázorněn vliv jednotlivých legujících prvků na zvýšení tvrdosti při nitridaci. [1] Nitridy jsou poměrně stálou sloučeninou a proto je tvrdost povrchu materiálu stálá téměř až do 600°C.



Obr. 2.: Vliv legujících prvků na tvrdost vrstvy při nitridaci [4]



Obr. 3.: Schéma nitridovaného povrchu [1]

### 1.1.3.1 Nitridování v plynu

K přípravě nitridační atmosféry se většinou používá plynný amoniak, který disociuje na základní prvky N + H. Dusík, který se uvolňuje na povrchu dílce, difunduje do oceli a tvoří v povrchové vrstvě s legujícími prvky nitridy. Nitridační teploty se pohybují mezi 500 – 540°C. Protože je při těchto teplotách difúzní rychlost malá, jsou nitridační doby dlouhé; např. za 20 hodin je tloušťka vrstvy asi 0,3 mm. Tloušťka nitridačních vrstev se proto pohybuje obvykle v rozmezí 0,1 – 0,5 mm [3]

### 1.1.3.2 Nitridování v kapalném prostředí

Nitridace v lázni se provádí v roztavených kyanidech při teplotách 500 – 570°C. Protože jsou teploty podstatně nižší než při cementaci nebo kyanidování, je zvýšení obsahu uhlíku nepatrné. [3] Z toho důvodu se požadují slabé vrstvy, a proto výdrže v lázních nebývají delší než 30 min.

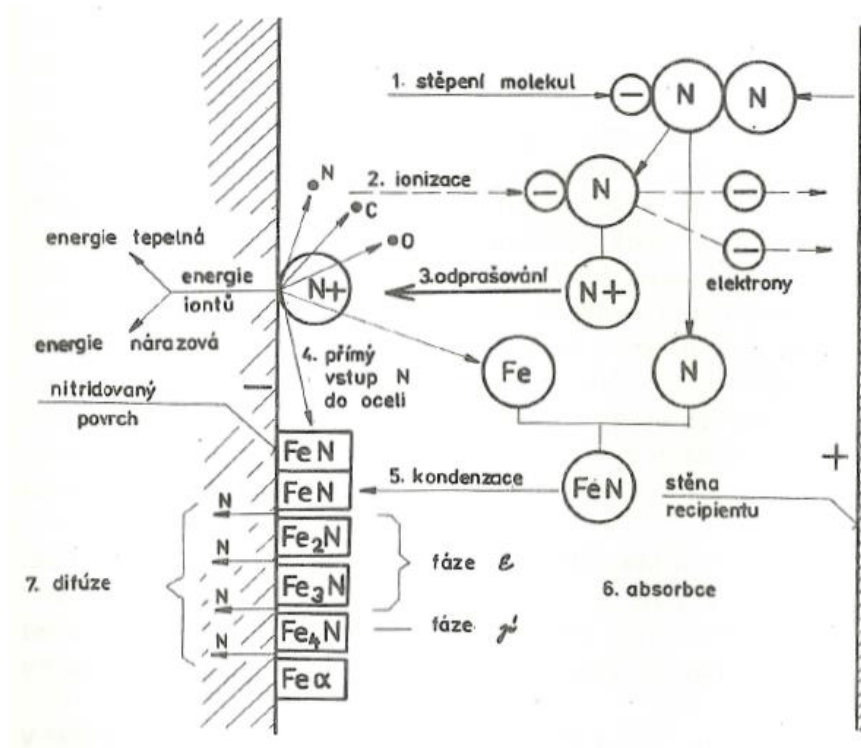
### 1.1.4 Iontová nitridace

Iontová nitridace je stejně jako jiné postupy nitridování podmíněna přítomností atomárního dusíku na povrchu kovu. Atomární dusík je schopný přes povrchovou adsorbční vrstvičku nitridů pronikat za zvýšené teploty do mřížky základního kovu a difundovat dále do oceli. [11]

Při iontové nitridaci jsou zpracovávány součásti uloženy izolovaně ve vakuové nádobě (recipientu) a zapojeny jako katoda. Recipient je zapojen jako anoda a udržuje se v něm snížený tlak zředěné směsi plynů potřebných pro proces nitridace. Nejčastěji je to směs dusíku a vodíku ( $N_2 + H_2$ ). [11]

Děje probíhající na povrchu součásti (obr. 4) lze zjednodušeně vysvětlit následovně: Kladné ionty neustále bombardují povrch součástí. Při povrchu součástí se část jejich kinetické energie přemění v teplo a součásti jsou ohřívány. Kromě ohřevu vyrážejí dopadající ionty z povrchu oceli atomy železa a dalších prvků. [11]

Tento jev nazýváme odprašování nebo katodové odprašování. Dopad iontů na povrch součásti a jeho reakce s odprašenými atomy vede ke vzniku dusíkem bohatých nitridů železa. Jejich kondenzací se vytváří povrchová absorpční vrstvička s vysokou koncentrací dusíku. Kromě železa dochází k odprašování dalších prvků, především uhlíku, kyslíku a dusíku. [11]



Obr. 4.: Schéma dějů při iontové nitridaci [11]

Z uvedeného je zřejmé, že chemické reakce na povrchu, jejichž výsledkem je povrchová vrstvička nitridů, probíhají u iontové nitridace za zcela jiných podmínek, než u nitridace ve čpavkové atmosféře plynových pecí. Volbou vhodných podmínek (napětí, plošná hustota proudu, tlak a složení atmosféry) lze v podstatné míře ovládnout tvorbu povrchové vrstvičky nitridů. Odprašování oxidů má za následek dokonalou depasivaci povrchu oceli a tím i zlepšení podmínek nitridace, zvláště u vysoce legovaných ocelí. Naproti tomu ochuzený povrch o odprašený uhlík vede k potlačení karbonitridické sítky po hranicích zrn. [11] V další části je proces iontové nitridace srovnatelný s klasickou nitridací v plynu. Povrchová vrstvička bohatých nitridů se rozpadá na nižší složky, podle schématu v dolní části obr. 4. Při tom část uvolněného dusíku proniká (difunduje) dále do povrchu oceli a vytváří vazbu na nitridované prvky difúzní podpovrchovou nitridační vrstvou. [11]

### 1.1.5 Karbonitridování

Při tomto chemicko-tepelném zpracování je povrch oceli sycen současně uhlíkem a dusíkem, přičemž převažuje vliv dusíku. Sycení probíhá ve stejném prostředí jako již zmiňované nitrocementování, ale teplota procesu je nižší 560 – 620 °C. Účelem karbonitridování je vytvoření relativně tvrdé homogenní vrstvy karbonitridů (tzv. vrstva ε či β vrstva), která má dobré třecí vlastnosti, vysokou odolnost proti zadírání a zlepšuje

korozní vlastnosti. Vrstva dosahuje tloušťek okolo 0,05mm a tvrdosti až 1000HV, a proto není nutno součást následně kalit. Tloušťka vrstvy je menší než u cementace, ale větší než u nitridace. [6]

## 1.2 Tvorba nových povrchů

Vedle změn povrchové oblasti, ať již po stránce strukturní nebo chemické lze povrch součásti pokrýt novou vrstvou materiálu, a to jak chemicky vlastním nebo jiným. Tento proces se obecně nazývá povlakování. Dále ho lze dělit podle řady znaků vytváření nového povrchu. Povlakování lze také dělit podle tloušťky vznikající vrstvy. Tato škála zahrnuje velké rozpětí tloušťek od několika mm (navarování) po řádově nm (optické nanovrstvy). V našem případě se budeme zabývat galvanickým vylučováním kovu – konkrétně chromováním.

### 1.2.1 Funkční chromování

#### 1.2.1.1 Historie

Počátky technologie chromování se datují do poloviny 19. století. V letech 1848 – 1849 se to poprvé podařilo Junot de Bussyemu a tím byl odstartován pomyslný „soubor“ vědců v oblasti vývoje galvanického vylučování chromu.

V roce 1856 Anton Geuther, německý elektrochemik, poprvé vyloučil povlaky chromu z vodných roztoků kyseliny chromové. Svou prací položil historické základy dnešního chromování. Na první komerční využití chromování muselo lidstvo čekat dalších více než 60 let. První Finkův patent byl přihlášen v roce 1920 a tento rok lze považovat za začátek průmyslového využití chromování. [7]

#### 1.2.1.2 Jednotlivé složky chromovacích lázní

Chromovací lázně se dělí podle účelu na lázně pro dekorativní chromování, pro speciální chromování a pro funkční chromování. Nosnou a základní složkou chromovacích lázní je oxid chromový. U funkčního chromování se jeho koncentrace pohybuje v rozmezí 200–300 g.l<sup>-1</sup>. Optimální koncentrace je 250 g.l<sup>-1</sup>, neboť při této koncentraci je nejvyšší katodový proudový výtěžek.

Katalyzátory jsou velice důležitou složkou chromovacích lázní. Jejich správná volba a následně jejich koncentrace výrazně ovlivňují chod a ekonomiku lázně. Bylo zjištěno, že primárním katalyzátorem jsou sírany, které se do lázně přidávají ve formě kyseliny sírové. Je paradoxní, že i znečištění používaného oxidu chromového sírany vlastně působí katalyticky.

Mimo sírany mají katalytický vliv i jednoduché fluoridy a také komplexní soli obsahující fluoroboritanový nebo fluorokřemičitanový aniont. Přítomnost těchto látek v lázni sice zvýší katodický proudový výtěžek, ale také výrazně zvýší agresivitu elektrolytu vůči základnímu materiálu. Dochází ke zvýšenému rozpouštění železa do chromovací lázně a tím postupně k jejímu znehodnocování. Navíc nárůstem znečištění lázně balastními kovy dochází ke zvyšování svorkového napětí a tím zvýšené spotřebě elektrické energie.

Nejnovějším trendem v oblasti vývoje katalyzátorů jsou organické sekundární katalyzátory. Jedná se především o alkyl sulfonované kyseliny a jejich deriváty. Tyto deriváty jsou používány v kombinaci s primárním katalytickým účinkem síranů. Počátek jejich používání lze datovat ke konci 70. let minulého století. Jako první je do svých lázní použila firma M T Chemicals a později také LPW. Jejich aplikace znamenala výrazný posun v

technologii funkčního chromování. Došlo k dalšímu zvýšení katodového proudového výtěžku, možnosti použití teploty při chromování až 80 °C, možnosti použití katodové proudové hustoty až 100 A.dm<sup>-2</sup>, aniž by došlo k napalování vylučované vrstvy chromu. Vůči základnímu materiálu, se na rozdíl fluoridových katalyzátorů, chová neagresivně. Chromovací elektrolyty obsahující organické katalyzátory tvoří v současné době absolutní špičku v technologii funkčního chromování.

Nedílnou součástí chromovacích elektrolytů jsou chromité ionty. Při chromování se 10–30 % z celkově dodaného proudu spotřebuje na redukci šestivalentního chromu na kov. Jde o katodický proudový výtěžek, který je v porovnání s jinými galvanickými lázněmi velice nízký. Další cca 30 % proudu se spotřebuje na redukci šestivalentního chromu na trivalentní, který se již dále na kovový chrom neredukuje a zůstává rozpuštěn v elektrolytu. Zbytek dodaného proudu se spotřebuje na vývoj vodíku.

Důležité pro proces ovšem je, že trivalentní chrom v roztoku je na anodách zpětně oxidován na chrom šestivalentní, a to zhruba s 30% účinností. V elektrolytu se ustaví rovnováha mezi redukcí a oxidací při koncentraci okolo 5 g.l<sup>-1</sup> oxidu chromitého. Toto množství je považováno za optimální pro průběh chromování. Jeho nedostatek, případně přebytek, působí negativně a značně snižuje tvorbu chromového povlaku ve stíněných místech, tj. v místech s nízkou proudovou hustotou. Při nasazování nového chromovacího elektrolytu je nutné si optimální koncentraci oxidu chromitého vytvořit. Jedním ze způsobů je přidavek redukční látky, např. kyseliny šťavelové (z přídavku 1,8 g se vytvoří 1 g oxidu chromitého). Druhý způsob je elektrochemický, kdy lázeň tzv. rozpracováváme, tj. provádíme elektrolýzu při nízké proudové hustotě (2–5 A.dm<sup>-2</sup>), kovový chrom se za těchto podmínek nevylučuje, ale na katodě probíhá redukce šestivalentního chromu na trivalentní, který zůstává v roztoku.

Jak již bylo uvedeno, v průběhu chromování dochází ke značnému vývinu vodíku, který uniká z lázně do ovzduší. Současně s sebou vynáší značné množství chromovací lázně ve formě kyselého a velmi agresivního aerosolu. Ke snížení úletu aerosolu jsou do lázně přidávány speciální tenzidy, které vytvoří na hladině lázně nízkou pěnu, kde se podstatná část aerosolu zachytí. Přídavek tenzidů výrazně sníží požadavky na množství odsávané vzdušiny nad lázní.

Nechtěnou složkou chromovacích lázní pro funkční chromování jsou balastní kovy, které se do lázně dostanou rozpouštěním základního materiálu chromovaných dílů. Jedná se především o železo a některé těžké kovy. Do bilance kovových nečistot se započítává i rozpuštěný trivalentní chrom. Pokud je v chromovací lázni současně prováděno i zdršňování před chromováním, výrazně narůstá obsah rozpuštěného balastního železa. Nárůst těchto nečistot způsobuje snížení proudového výtěžku, snížení vodivosti lázně, zvýšení svorkového napětí a tím podstatné zvýšení spotřeby elektrického proudu čili nákladů. Za kritickou se považuje koncentrace balastů v rozmezí 17–20 g.l<sup>-1</sup>. Při této koncentraci lázeň prakticky přestává chromovat. [20]

## 1.2.2 Tvrdé chromování – inovace chromovacího procesu

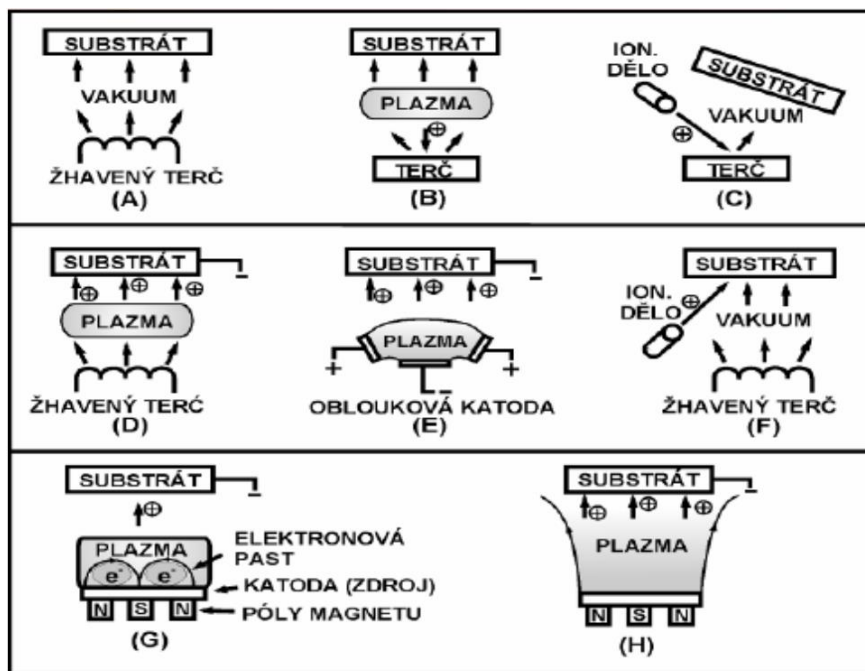
Funkční chromování nebo-li ve zkratce tvrdochromování, tvoří velmi širokou a rozšířenou oblast chromování, při které jsou vylučovány tvrdé a ořezuvzdorné povlaky chromu. Předpokládá se jejich dobrá až vysoká korozní odolnost i v náročných provozních podmínkách. Většinou se jedná o technické vrstvy tloušťky od několika μm do několika set μm. [21]



## 2 Metody deposice tenkých vrstev

### 2.1 PVD technologie deposice vrstvy (Physical Vapor Deposition)

Depozice vrstev se provádí jako finální operace na hotovém tepelně zpracovaném základním materiálu, ten musí být kovově čistý a na povrchu nesmí být žádné anorganické a organické nečistoty. PVD je technologie přípravy tenkých vrstev se speciálními fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Mezi výhody této deposice patří vysoká odolnost vrstev proti abrazi, nízký koeficient tření a možnost vytvořit velké množství kombinací vrstev. Tato metoda je ekologicky šetrnější než metody CVD, jelikož zde nejsou uvolňovány žádné toxické látky. Umožňuje tvorbu vrstev přesně definovaných tloušťek a je snadno reprodukovatelná. Aplikace PVD vrstev je prováděna při teplotách mezi 150-500°C v prostředí se sníženým tlakem. Proces vykazuje velmi vysokou chemickou homogenitu, která je způsobena tepelným odpařováním materiálu a jeho bombardování ionty – naprašování. Chemická sloučenina je vytvořena při vpuštění aktivního plynu do komory, který zde reaguje s kovovými parami vytvořenými působením elektrického oblouku na kovový terč. Vytvořená sloučenina je posléze zachycena na povrchu součásti. Deponovaným základním materiálem může být velmi široké portfolio materiálů, od rychlořezné oceli, slinuté karbidy, až po folie z PP a PE. Depozice je rozdělena do tří kroků: převedení materiálu do plynné fáze, přemístění par ze zdroje k výrobku a vytvoření vrstvy na povrchu materiálu. [1]



Obr. 5.: schematické znázornění příkladů PVD procesů: (A) vakuové napařování, (B) plazmové naprašování, (C) vakuové naprašování, (D) iontové plátování s termálním zdrojem, (E) iontové plátování s obloukovým zdrojem, (F) deposice za asistence iontového paprsku IBAD, (G) naprašování s rovnovážným magnetronem, (H) naprašování s nerovnovážným magnetronem [15]

## 2.2 CVD vrstvy (Chemical Vapor Deposition)

Podstata chemické metody nanášení povlaku je nanést na povrch materiálu povlak vzniklý z rozkladu plyných složitých chemických sloučenin, které je nutné rozložit pomocí vysoké teploty anebo jiným dodáním energie těmto molekulám (metoda PACVD). Reakční plyny jsou do komory přiváděny ve formě složitých sloučenin (většinou toxických), které se za vysokých teplot rozpadnou na jednodušší molekuly nebo až atomy, ze kterých je následně vytvářen povlak. Tato metoda je dosti omezena teplotou, při které se reakční plyny rozpadají. Teplota se pohybuje okolo 1000°C. Z toho plyne, že teplota procesu je poměrně vysoká a je nebezpečí, že dojde k teplotní degradaci základního materiálu. Proto se metoda musí používat jen pro materiály odolné vysokým teplotám. Vysoká teplota umožňuje lepší difuzní propojení, a proto i lepší adhezi povlaku k základnímu materiálu.

## 2.3 PACVD vrstvy (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition)

Tato metoda nanášení probíhá za relativně nízkých teplot, protože energie potřebná k rozkladu chemických sloučenin je dodávána pomocí plazmatu. Vzhledem k nižší teplotě je nižší i difuzní proces. Tato metoda je přechodem mezi CVD a PVD. Nevýhoda vysoké teploty u CVD je řešena snížením teploty, protože energie k rozkladu chemických sloučenin je dodána srážkovým procesem v plazmatickém prostředí. Podobně by se mohlo zabránit tepelnému ovlivnění základního materiálu tím, že by po rozkladu vysokou teplotou byly produkty tohoto rozkladu přečerpány do oblasti s nízkou teplotou a zde by proběhla deposice tenké vrstvy. Využití plazmatu pomůže k rozkladu na jednodušší molekuly a atomy. Ionizace plazmatu je ale nízká proti některým metodám PVD a je snížen i difuzní proces oproti metodám CVD. Pro zakotvení částic nelze tedy využít ani vysoké energie dopadajících iontů ani difuze vlivem vyšší teploty. Proto jsou předpoklady nižší adheze.

U nanášení tenkých vrstev na základní materiál různými technologickými procesy může docházet k rozdílné homogenitě tenkých vrstev. Každá technologie k tomu má rozdílné předpoklady vzhledem k různým deposičním parametrům. Toto nehomogenní rozložení tenké vrstvy může ovlivňovat vlastnosti tenkých vrstev. V praxi se tato skutečnost často zanedbává.

## 3 Duplexní vrstvy

Duplexní vrstvy vznikly jako kombinace chemicko tepelné úpravy povrchu a tenkých vrstev. Díky unikátním vlastnostem těchto systémů, v současné době stoupá jejich význam v technické praxi.

Na materiály používané k výrobě strojních součástí, jsou kladeny stále větší nároky. Jsou vyžadovány funkční vlastnosti a co největší životnost. Požadována je též vysoká pevnost, houževnatost a tuhost, ale i nízká hmotnost, odolnost proti korozi a opotřebením. Jelikož kombinace těchto vlastností se ne vždy slučuje s realitou, je třeba v některých případech použít úprav povrchů. [1]

PVD je jednou z možných povrchových úprav, které umožňují zlepšení povrchových charakteristik zejména nástrojových materiálů. Nevýhodou PVD vrstev je časté praskání tenkého povlaku vlivem velkého zatížení. Nejslabším článkem je spojení tvrdého povlaku s

relativně měkkým základním materiálem, který při zatížení vykazuje elastickou deformaci, což deponovaná vrstva prakticky nedokáže absorbovat a může dojít k prasknutí.

Během procesu provozu součásti (nástroje) dochází k jeho opotřebování a z důvodu značné křehkosti vznikají drobné ostrohranné a velmi tvrdé úlomky, které mohou způsobit další otěr základního materiálu a vznik nežádoucích rýh na činných plochách nástroje. Tím pádem dochází i k zhoršování parametrů drsnosti v obráběné ploše materiálu. Jednou cestou jak tento problém alespoň částečně řešit je zpevnění povrchu a až následná depozice tenkých vrstev. Úprava povrchu před aplikací PVD je nutná i z důvodu lepší adheze, která často způsobuje velký problém u depozice díky rozdílu v epitaxních charakteristikách vrstvy a základního materiálu. Potřebné zvýšení tvrdosti je možno dosáhnout tepelným (kalení + popouštění) nebo CHTZ (např. nitridace). Jelikož se jedná o dva samostatné procesy je nevýhodou i ekonomická stránka. [1]

První, kdo kombinoval zvýšení tvrdosti plazmovou nitridací a následné PVD povlakování, byl M. Zlatanovič. Využity byly plazmově nitridované ledeburitické oceli, na které byly deponovány povlaky typu TiAlN. Při depozici TiAlN na ledeburitickou ocel X165CrMV12 (ČSN EN 419572) nebylo pozorováno zlepšení adheze, ani u jiných ocelí se neobjevily lepší výsledky. Tato negativní vlastnost byla přičtena vzniku tenké sloučeninové vrstvy naronitridů  $\gamma'$  nebo  $\epsilon$  na povrchu základního materiálu, i když byla snaha o nastavení podmínek plazmové nitridace tak, aby bylo tomuto jevu co nejúčinněji zabráněno. Stejného názoru, že odstranění sloučeninové vrstvy může prospět adhezi, byl Van Stappem a kol [12]. V jejich experimentu byla k duplexnímu povlakování použita ledeburitická ocel vyrobena práškovou metalurgií a depozice TiN byla provedena iontovým plátováním (IAD). Při nitridaci se podařilo značně zamezit vzniku sloučeninové vrstvy, čímž byla živostnost vrstvy znatelně zvýšena. Nitridační proces byl dále optimalizován např. Leylandem a kol. [12], kdy se podařilo provést nitridaci bez vzniku sloučeninové vrstvy. Tyto procesy opět vedly k prodloužení životnosti u duplexně povlakovaných nástrojů – např. u speciálního nástroje pro řezání trubek byla jeho živostnost vyšší téměř 4x a pro obráběcí nože na ozubení s tímto typem povrchové úpravy 2x. [1]

Optimalizací plazmové nitridace se zabýval také Kingdon a kol. [12], předmětem jejich zkoumání byla nástrojová rychlořezná ocel M2 (ČSN EN 419830) kalena a popouštěna a deponovaná TiN. Byla zjištěna optimální hloubka nitridace a potvrzena lepší adheze při absenci sloučeninové vrstvy. Stejnou ocel zkoumali i Lee, Ho a Pao [12], po plazmové nitridaci však byly vzorky poskakovány vrstvou CrN, původní vzorky byly kaleny a popouštěny na sekundární tvrdost. Pin-on-disc testem bylo zkoumáno opotřebování a největší úbytek hmotnosti byl zaznamenán u nenitridovaného, nepovlakovaného vzorku. Lépe dopadla povlakovaná ocel bez předchozí nitridace a nejlépe duplexně povlakovaný vzorek, kde byl hmotný úbytek 21-49% ve srovnání s povrchově nezpracovanou ocelí. [1]

Další, kdo se zabýval vlivem duplexního povlakování na adhezi vrstev, byl Gredič a kol [12]. Předmětem pozorování byla ocel H11 (DIN 1.2343), ocel byla zakalena a popouštěna taktéž na sekundární tvrdost jako v předcházejícím případě. Po plazmové nitridaci, byly vzorky deponovány vrstvou TiAlN o tloušťce 3,5 $\mu$ m. Tento systém základní materiál-povlak měl podle očekávání znatelně vyšší tvrdost než povrchově neupravovaný a adheze vrstvy byla zvýšena 2,5-3x. Jednou z možných příčin zlepšení adheze mohl být i jev, že v nitridované vrstvě je obvykle přítomno tlakové pnutí stejně jako v PVD vrstvě, čímž je snížena napjatostní diskontinuita na rozhraní základního materiálu a nanesené vrstvy, která by hrozila například při spojení základního materiálu s vysokým tahovým a PVD vrstvy značným

tlakovým napětím na rozhraní. Zde je třeba dbát opatrnosti, aby nedocházelo ke snížení houževnatosti deponovaného nástroje. Proto je třeba najít optimální podmínky procesu plazmové nitridace.

Vývojem duplexních vrstev na oceli použité na předchozím popsaném experimentu se zabývali též Lai a Wu [12], kde byla použita vrstva CrN deponována magnetonovým naprašováním. Krom nitridace zkoušeli i použití karbonitridace, u těchto vzorků se před depozicí vytvořila sloučeninová vrstva z karbonitridů, která byla příčinou nevalné adheze. U plazmově nitridovaného vzorku byla adheze poněkud vyšší, nikoliv však dostatečná, což způsobilo nedostatečné tepelné zpracování před nitridací, nízká tvrdost byla logicky zachovaná i po nitridaci, tudíž nebyl vytvořen dostatečně kvalitní podklad pro depozici. I přes několik jasných důkazů o opaku, se neustále objevují se názory, že sloučeninou mezivrstva je žádoucí ke zvýšení adheze. [1]

Dalším zkoumaným duplexním systémem byla ledeburitická ocel Vanadis 4 (ČSN EN 419573), vyrobená práškovou metalurgií rychle ztuhlých částic [12]. Materiál byl zakalen a popouštěn na sekundární tvrdost. Byly provedeny dvě řady vzorků nitridace s a bez sloučeninové vrstvy a na ní deponovány vrstvy TiN, TiB<sub>2</sub>, TaC a DLC. Ve všech případech bylo prokázáno, že nitridace zvyšuje tvrdost systému a zvyšuje kritickou sílu potřebnou k delaminaci systému. Opět se prokázalo, že sloučeninová vrstva zhoršuje adhezi.

V podání Sokovice, Panjana a Kirna [12] se objevuje snaha zlepšit vlastnosti forem pro tlakové liti hliníku. Formy byly z oceli typu H11 (DIN 1.2343), kaleny a pouštěny, plazmově nitridovány a deponovány CrN. Tyto procesy vedly ke zlepšení odolnosti proti adhezi hliníku na povrchu nástroje, ale docházelo k praskání povrchu vlivem rozdílné teplotní roztažnosti základního materiálu a vrstvy. [1]

Zkoumány byly také duplexně deponované nástroje vyrobené z rychlořezné oceli HSS 18 (41 9824). Tento výzkum byl proveden Fagou a Settinerim [12]. Ocel byla nitridována při dvou odlišných teplotách (500°C a 300°C) a deponována monovrstvou CrN, multivrstvou CrN a DLC. Bylo zjištěno, že nitridovaná mezivrstva zvyšuje koeficient tření celého systému, a tím dochází ke zhoršení trilogických parametrů. Tím je potvrzen předpoklad, že duplexní povlakování nemusí vždy vest ke zvýšení životnosti nástroje. Tyto poznatky však nemusí být směrodatné, díky malému počtu experimentálních dat a velkému množství nehomogenit ve dřevě způsobujících dynamické namáhání nástroje, díky kterému dochází k vyštipování nitridované vrstvy.

Výhody a nevýhody duplexního povlakování shrnuli Kamminga a kol [12]. Nežádoucí je tedy sloučeninová vrstva, která zhoršuje adhezi. Při tvorbě nitridované vrstvy je proto nutno nastavit vhodné parametry procesu. Nitridace vede ke snížení houževnatosti oceli, a tudíž může dojít k porušení vrstvy prasknutím za působení tahového napětí. Bylo dokázáno, že je vhodné před plazmovou nitridací součást kalit a popouštět na sekundární tvrdost [12, 13, 14].

Aplikací metod duplexního povlakování pro zvýšení parametrů pístních kroužků je v literatuře uváděno pouze minimum. Tyto aplikace jsou v současné době nasazovány do běžné produkce, ale jejich technologické výrobní parametry jsou součástí firemního KNOW-HOW.

## 4 Hodnocení mechanické vlastnosti povrchů

Vzhledem ke specifickým podmínkám povrchu součásti je hodnocení povrchu problematickou záležitostí. Hodnocení probíhá na základě posuzování reakce materiálu na pronikající indentor, a ve většině případů jde o hodnocení zanechaných plastických stop. V současné době se rozvíjí hodnocení povrchů na základě zbytkových napětí. Toto hodnocení velmi vhodně doplňuje klasická měření, ale je problematicky interpretovatelné, a proto není součástí této práce.

### 4.1 Hodnocení přilnavosti

Adheze neboli přilnavost tenkých vrstev k základnímu materiálu závisí především na charakteru a velikosti vazebných sil mezi základním materiálem a vrstvou. [2] Adheze závisí na čistotě povrchu základního materiálu, která je nutná pro dobrou přilnavost tenké vrstvy na povrch. Povrch se odmašťuje a u některých metod se využívá i iontového bombardu pro odstranění nečistot (molekul) adsorbovaných na povrchu základního materiálu. Čistota povrchu základního materiálu před deposicí značně ovlivňuje přilnavost tenké vrstvy. Povlak při nanášení kopíruje povrch materiálu a z toho plyne, že podle požadovaných vlastností systému tenká vrstva – základní materiál, je nutno povrch náležitě upravit.

Při zjišťování adheze se určuje energie, při které dochází k porušení vazeb v systému tenká vrstva – základní materiál, tedy k odtržení či odloupení části vrstvy z povrchu základního materiálu. Adheze se projevuje na rozhraní dvou vrstev a koheze se projevuje pouze v tenké vrstvě anebo v samotném základní materiál.

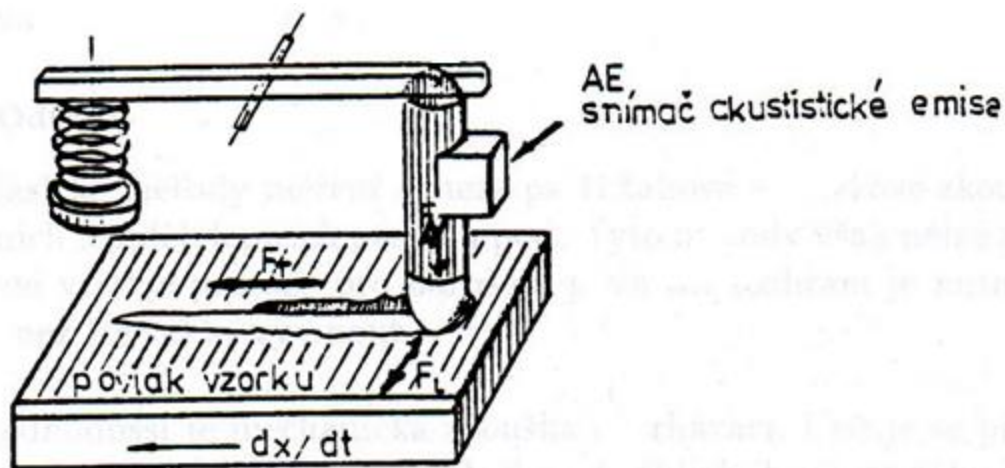
### 4.2 Vrypová zkouška (SCRATCH – TEST)

U vrypové zkoušky se hodnotí adheze, koheze, křehkost, houževnatost, trhliny, tření, opotřebení, tvrdost a deformace. Výsledky této vrypové zkoušky se vyhodnocují na světelném metalografickém mikroskopu, a porovnávají se záznamy akustické emise a tečné síly (koeficientu tření). Přístroj zaznamenává průběh normálové síly  $F_n$  a tangenciální síly  $F_t$  působící na hrot a signál akustické emise. Hodnoty tření se spočtou pomocí vztahu:

$$\mu = \frac{F_t}{F_n}$$

Vnější faktory ovlivňující vrypovou zkoušku jsou rychlost posuvu vzorku, rychlost zatěžování, poloměr zaoblení hrotu, opotřebení hrotu, vliv prostředí, apod. [2]

Vnitřní faktory ovlivňující vrypovou zkoušku jsou dány vlastnosti základního materiálu (tvrdost, modul pružnosti, součinitel tepelné roztažnosti apod.), vlastnosti povrchu základního materiálu (pnutí, drsnost), vlastnosti tenké vrstvy (tloušťka, tvrdost, modul pružnosti, součinitel tepelné roztažnosti, mikrostruktura, vnitřní pnutí) a koeficient tření a třecí síla mezi hrotem a povrchem systému tenká vrstva – základní materiál. [2]



Obr. 6.: Schematické znázornění vrypové zkoušky

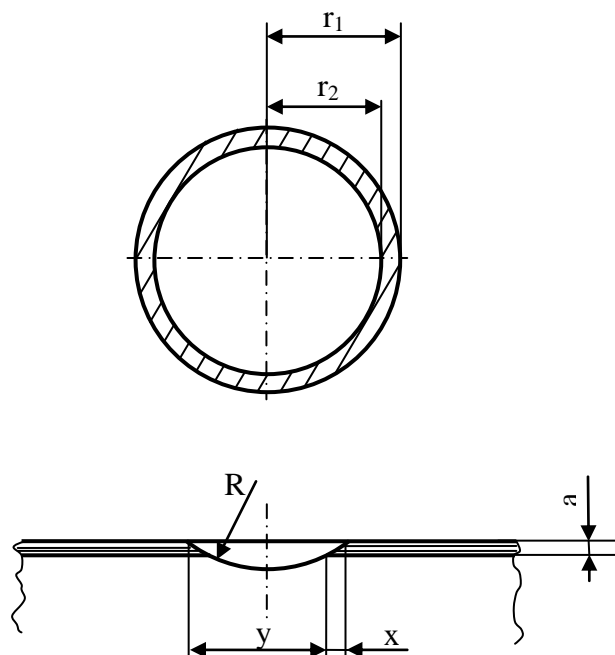
- $F_n$  – plynule zatěžující (nebo konstantní) normálová síla
- $F_t$  – tangenciální frikční síla působící ve směru pohybu hrotu
- $F_L$  – boční síla vyvolaná působením hrotu [2]

### 4.3 Kalotest

Při zjišťování tloušťky za pomoci kalotestu je zapotřebí ocelové kuličky, diamantové pasty a zařízení, které uvede kuličku do rotačního pohybu, a vytvoří kulový vrchlík v povrchu povlakovaného materiálu. Při použití ocelové kuličky velkého průměru, tato kulička nepronikne do velké hloubky, a je vhodná pro zjištění menší tloušťky povlaku. Při použití menší ocelové kuličky se bude dosahovat větších hloubek kalot, a proto je vhodná pro zjištění silnější tloušťky vrstvy.

Faktory, které ovlivňují výsledky kalotestu jsou velikost zrna diamantů v brusné pastě, rychlost otáčení kuličky a drsnost systému povlak– základní materiálu apod. Tyto faktory ovlivňují průběh výbrusu, kvalitu vytvořeného vrchlíku, rozhraní mezi mezikružími a podobně. Výsledky jsou ovlivněny též adhezivně kohezivním chováním systému povlak– základní materiál, kohezivním chováním základního materiálu a abrazivní odolností povrchu.

Při vytvoření kulového vrchlíku v systému povlak– základní materiál se tento vrchlík jeví jako mezikruží. Za pomoci mikroskopu se zjistí průměr vytvořených mezikruží a z těchto informací lze vypočítat tloušťku tenké vrstvy.



Obr. 7.: Stanovení tloušťky vrstvy metodou kalotest

Výpočet tloušťky vrstvy

$$a = \sqrt{R^2 - r_1^2} - \sqrt{R^2 - r_2^2}$$

$$a = \frac{x \cdot y}{2 \cdot R}$$

a – tloušťka nanesené vrstvy

$r_1$  – poloměr velkého mezikruží

$r_2$  – poloměr menšího mezikruží

R – průměr ocelové kuličky

x – vzdálenost mezikruží

y – šířka vtisku

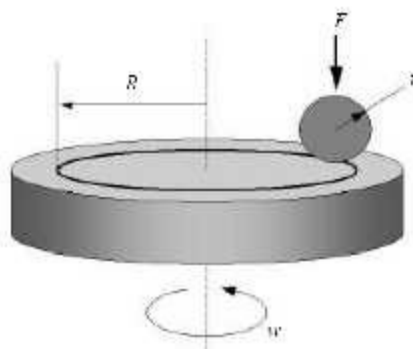
## 4.4 Tribologie

Základem tribologických měření je testování metodou Pin-on-Disc. Měření spočívá ve vtlačování pevně uchyceného zkušebního tělíska („PIN“) ve tvaru kuličky ze zvoleného materiálu předem definovanou silou do disku (zkušební vzorku). Nejdůležitější částí zařízení je elastické rameno, ve kterém je uchycen přípravek do kterého se vkládá „PIN“ tělísko. Nezbytnou součástí je i třecí snímač. Koeficient tření mezi tělískem a diskem je určován během testu měřením odchylky elastického ramene. Disk se vkládá do „sklíčidla“, které se otáčí námi zvolenou rychlostí v rozmezí od 10 do 500 otáček za minutu. Na rameno je možné ukládat zatížení 1 – 10 N. Součástí zařízení může být pec, která umožňuje zjistit tribologické chování zvoleného materiálu při vysokých teplotách (max. 1000°C). [9]

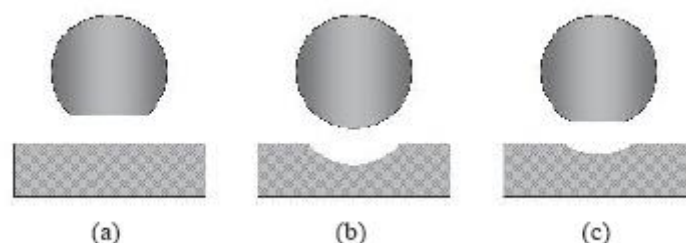
Zjišťování tribologických vlastností je vhodné pro všechny typy materiálů. V poslední době je tato zkouška hojně využívána zejména pro testování vlastností různých druhů tenkých vrstev. [9]

Výsledky testu, rozsahu opotřebení jsou závislé především na těchto parametrech:

1. zatěžující síla
2. velikost styčné plochy – geometrie "Pin" tělíska
3. relativní rychlost pohybu mezi kuličkou a vzorkem
4. počet cyklů
5. teplota povrchu vzorku
6. použití definovaného prostředí – mazací látky
7. stav a kvalita povrchu vzorku
8. mechanické a fyzikální vlastnosti materiálu vzorku i kuličky [18]



Obr. 8.: Schéma metody pin-on-disc [19]



Obr. 9.: Tři možné situace pro různé odolnosti proti opotřebení kuličky a plochého diskového vzorku; (a) opotřebení pouze kuličky, (b) opotřebení pouze disku, (c) opotřebení kuličky i disku [19]

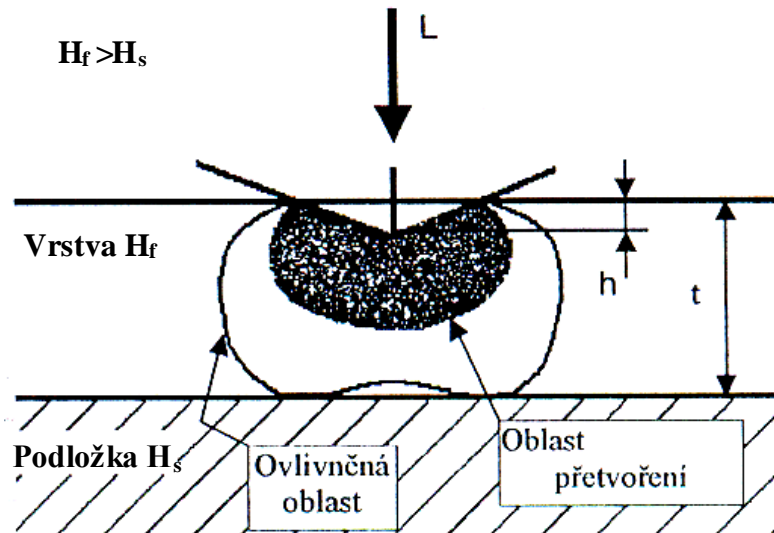
## 4.5 Mikrotvrдость

Tato zkouška je používána za základní měření materiálů, ale také na měření tenkých vrstev. Při měření mikrotvrlosti dochází často k ovlivnění hodnot nejen vlastnostmi tenké vrstvy, ale také vlastnostmi základního materiálu.

Při velmi malých hodnotách zatížení a malých hloubkách proniknutí do materiálu a tím i malých velikostech vtisků je zkouška mikrotvrlosti velmi citlivá a na její průběh mají vliv faktory, jako jsou vnitřní a vnější vibrace, seřízení zařízení apod. Tyto faktory ovlivňují naměřené hodnoty při mikrotvrlosti.



Při vtiskávání indentoru do materiálu (se zanedbáním tření) se do materiálu přenáší energie, která se přemění na plastickou a elastickou deformaci materiálu.



Obr. 10.: Ovlivněná oblast tenké vrstvy tvrdostí základního materiálu

Pro systémy tenká vrstva – základní materiál je zjišťováním mechanických vlastností tenké vrstvy měřením mikroindentací základní zkouškou. Aby výsledky měření tenké vrstvy nebyly ovlivněny základním materiálem je nutno dodržet podmínku danou poměrem:

$$\frac{t}{d} > 1 \text{ až } 1,5$$

t – tloušťka vrstvy [ $\mu\text{m}$ ]

d – velikost úhlopříčky [ $\mu\text{m}$ ] [2]

## 4.6 Zkouška mikrotvrdosti podle Vickerse

Zkouška mikrotvrdosti podle Vickerse má stejný princip jako zkouška makrotvrdosti podle Vickerse s tím rozdílem, že velikost zatížení je menší a měří se v malých oblastech (u makro Vickerse je tvrdost průměrovaná přes větší množství zrn). Diamantový jehlan působí na zkušební materiál jen nepatrné vtisky. Proto povrch zkušební vzorku musí být metalograficky připraven.

Síla působící na diamantový jehlan je závislá na tloušťce zkušební tenké vrstvy a pohybuje se v rozmezí od 0,0098 N až do 4,905 N a doba zátěžné síly je 10 – 15 vteřin. Vzdálenost vtisku od okraje materiálu musí být nejméně 1,5 násobkem úhlopříčky vtisku a mezi dvěma sousedními vtisky musí být nejméně 2 násobek úhlopříčky vtisku.

Tato zkouška s ohledem na velikost sil a poměrně malé vtisky diamantového jehlanu, má relativně velké využití zkušební plochy pro možnost realizace většího množství měření a pro lepší profilování vlastností. Tato zkouška se používá pro měření tvrdosti tenkých vrstev. Metoda je náchylná na řadu ovlivňujících faktorů, jako jsou například vibrace, ale především na lidský faktor při měření vtisků. Tyto faktory ovlivňují především zkoušku mikrotvrdosti při nízkých zátěžových hodnotách.

Výpočet tvrdosti podle Vickerse:

$$HV = \frac{1855 \cdot F}{d^2}$$

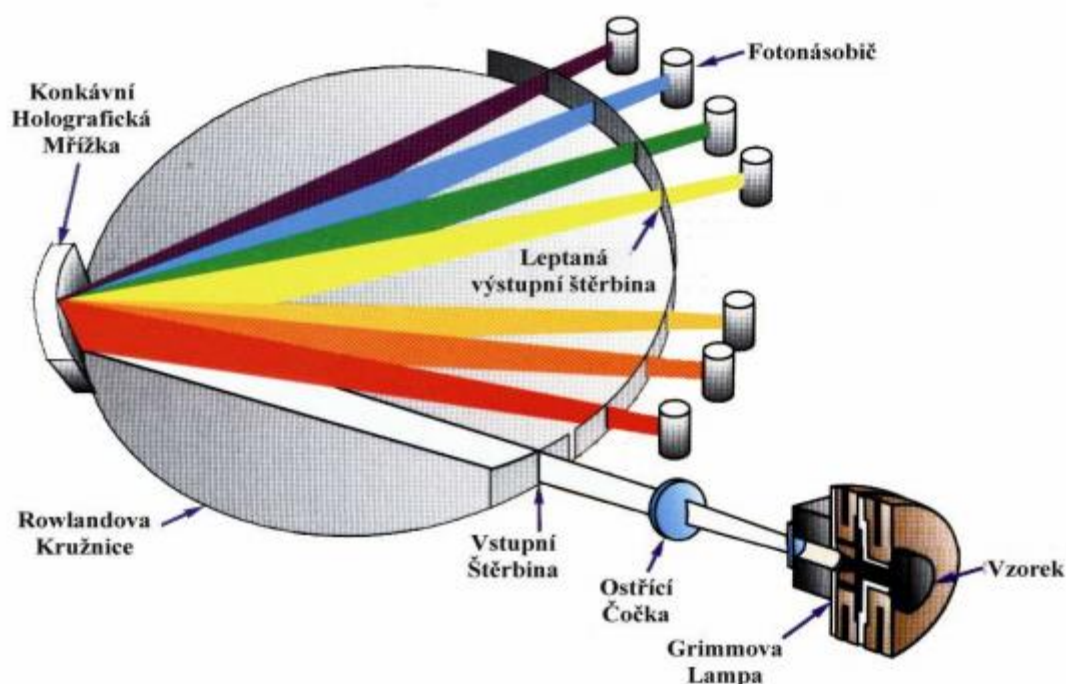
L - zatížení působící na indentor [g]

$d^2$  – délka úhlopříčky [2]

## 5 Měření chemické složení povrchů

### 5.1 GDOSE

GDOES je modifikace optické emisní spektroskopie, která využívá doutnavého výboje k dosažení excitace částic. Jako budící zdroj je využívána dutá katoda - Grimmova lampa. Plochý vzorek je umístěn na prstenci katody, lampy a je 0,1-0,2 mm vzdálen od čela anody tvořené Cu trubicí. Prostor uvnitř lampy je napouštěn pracovním plynem – argonem. Přivedením napětí v řádech několik set voltů dojde k zažehnutí doutnavého elektrického výboje, který hoří v dutině anody. Při analýze vodivých materiálů se používá stejnosměrné buzení a pro nevodivé materiály buzení vysokofrekvenční. Díky napětí na elektrodách se elektrony pohybují s vysokou energií od povrchu vzorku k anodě. V prostoru katody se za přítomnosti argonu a vlivem srážek jeho atomů s elektrony vytváří plazma, které následně ionizuje. Kladné ionty argonu jsou elektrickým polem urychlovány ke vzorku a odprašují atomy z jeho povrchu. Kinetická energie odprašených atomů je 5 až 10 eV. Srážkový efekt vede k rychlé termalizaci atomů a transport do míst zóny doutnavého výboje, kde dochází k jejich excitaci. Tento proces probíhá převážně difúzně. Díky tomuto dochází ke zpětné depozici odprašeného materiálu. Excitací atomů je získáno záření o vlnové délce charakteristické pro daný prvek, které je po výstupu z lampy analyzováno optickým spektroskopem obr. 11. Postupným odprašováním vzorku jsou analyzovány atomy z jednotlivých hloubkových vrstev, čímž je získána závislost koncentrace na analyzované hloubce. Přesnost je ovšem závislá na správné kalibraci odprašování materiálu. Odprašenou hloubku je možno stanovit podle doby odprašování. Rychlost odprašování je krom chemického složení vzorku dána také jeho povrchovým stavem a orientací jednotlivých zrn polykrystalického materiálu. Přesnost výsledného koncentračního profilu je proto ovlivněn řadou faktorů, jako jsou např.: materiálové vlivy, nerovnoměrnosti odprašování, konstrukce Grimmovy lampy, interferenční jevy a podobné. [8]



Obr. 11.: Schéma přístroje GDOES [8]

## 6 Pístní kroužky

### 6.1 Historie pístního kroužku

Není zcela jisté, kdy se poprvé objevil samopružící pístní kroužek. James Watt používal v roce 1777 u svých parních strojů k utěsnění pístů kožené manžety, koudel a konopná lana. Už v roce 1797 se začaly užívat k těsnění kovové segmenty z litiny, aby prodloužily životnost těchto dílů. Angličan Grier popisuje již v roce 1838 ve trojdílném příručném slovníku způsob výroby samopružících těsnících kroužků. Jednalo se o jednoduchou formu kovového těsnění sestávající z litinového kroužku na jednom místě vyříznutém, který je vnější válcovou plochou přitlačován na stěnu válce. Tohoto elastického pružení se dosáhne tím, že se kroužek soustruží na větší průměr, než jaký odpovídá jmenovitému průměru válce. Potom se z jeho obvodu vyřízne odpovídající segment z kroužku tak, že jej po stlačení můžeme zavést do válce.

Za lepší způsob se již tehdy považovalo soustružení litinových kroužků na stejný průměr, jaký má vrtání válce a vyvoláním jeho pružení tím, že kroužek vykováme na vnitřním průměru.

V roce 1855 přihlásil Angličan Ramsbotton patent na výrobu těsnících kroužků s konstantním přitlakem na stěnu válce po celém obvodu. Z toho tedy lze odvodit, že již před 150ti lety se v praxi zrodily výrobní způsoby, které ještě dnes využíváme. Tvarové soustružení pístních kroužků nebylo tehdy možné s ohledem na tehdejší stav techniky. Praxe hledala samozřejmě jednoduché soustružnické kruhové operace. Již jmenovaný Ramsbotton si nechal patentovat excentrický samotěsnící pístní kroužek, který je vně i uvnitř válcově soustružen, avšak na vnitřním průměru excentricky vůči vnějšímu. V nejslabším místě byla potom potřebná část kroužku vyříznuta.

Zlom ve vývoji nastal v roce 1872, kdy přišli Otto a Langer se spalovacím motorem, který vyžadoval kvalitativně novou odpovídající úroveň pístních kroužků.

Výroba pístních kroužků postupně přecházela od stavitelů spalovacích strojů na speciální výrobní závody, které stále zlepšovaly výrobní postupy tak, jak si to vyžadovala rostoucí výroba.

Teorie pístních kroužků se v tomto raném čase opírala o F. Crashota a jeho Teorii pevnosti a pružnosti křivých prutů z roku 1866. [16]

## 6.2 Funkce

Pístní kroužky spalovacích motorů určují obvykle životnost celé pístní skupiny. Pracují za velmi obtížných podmínek, které dosud přesně neznáme. Přitom však od pístního kroužku požadujeme:

1. rychlé přizpůsobení stěně válce neboli krátkou dobu záběhu;
2. co nejlepší utěsnění kompresního prostoru proti prostoru klikové skříně a naopak a to i za vysokých teplot;
3. odvedení určité části tepla z tělesa pístu, který je nahříván při pracovním zdvihu;
4. schopnost regulovat spotřebu oleje;
5. malé ztráty způsobené třením;
6. co nejmenší opotřebení, aby uvedené úkoly mohl vykonávat co nejdéle, tedy vysokou; životnost i za špatných mazacích podmínek
7. co nejmenší hmotnost;
8. nízkou cenu. [16]

Aby pístní kroužek vyhovoval pokud možno, co nejvíce uvedeným požadavkům musí mít následující vlastnosti:

1. Musí být velice dobře opracován do správného tvaru z materiálu, který musí mít schopnost vyrovnat jak určité nepřesnosti kroužku, tak i deformace válce.
2. Utěsnění spalovacího prostoru je nejdůležitější funkcí pístního kroužku. Tento úkol může splnit jen v tom případě, jestliže mezi stěnou válce a pracovní plochou kroužku je nepřerušovaný styk po celém obvodu.
3. Dno pístu je vystaveno vysokým teplotám spalovacího prostoru a přejímá tak značné množství tepla. Píst má na své horní části poměrně velkou vůli vůči válci a tak teplo, které převzal, musí být na válec předáno především přes pístní kroužky.
4. Konstrukce profilu pístního kroužku podstatně ovlivňuje jeho schopnost regulovat spotřebu oleje. Olej je vystřikován od hnacího mechanismu motoru na stěnu válce. Úkolem pístních kroužků je udržovat minimální, avšak ještě vyhovující olejový film, který potřebuje píst i pístní kroužek při svém styku s válcem.
5. Ztráty způsobené třením tvoří zhruba 1/3 pasivních odporů motoru. Je tedy snaha tyto ztráty co nejvíce zmenšit. Zavedením nových druhů materiálů, především otěruvzdorných povrchových úprav se daří snižovat počet pístních kroužků na píst.
6. Opotřebení pístního kroužku je trojího druhu: otěrem na obvodové ploše, vytlučením na čelní ploše a korozi. Velikost otěru je dána velikostí měrného tlaku na třecí ploše, vzájemnými třecími vlastnostmi kroužku a válce, nosností olejového filmu a konečně čistotou nasávaného vzduchu a paliva. Na stejných činitelích závisí též opotřebení

vytlučením čelních ploch kroužku v drážce. Korozi způsobují především sloučeniny síry ve spalínách. Proto rozhodující vliv na snížení opotřebení mají různé povrchové úpravy (chromování, nástřiky apod.). [16]

### 6.3 Materiály pístních kroužků:

Ideální materiál PK by měl mít tyto vlastnosti:

1. Dobrou odolnost proti opotřebení
  - a) I při namáhání, kterému jsou vystaveny plochy PK, by měl materiál vytvořit zrcadlově hladké plochy s dobrými kluznými vlastnostmi a trvale si je udržovat. Koeficient tření při skluzu kroužku po stěně válce by měl být co nejnižší. Materiál musí vydržet vysoké specifické zatížení při všech teplotách, kterým je vystaven a úsporném mazání, které je na válci možné. Tedy v podmínkách polosuchého tření musí snést změny rychlosti vratného pohybu pístu od nuly až do maxima. Materiál by měl být necitlivý vůči tlakům na hranách a skluznému i tlakovému zatížení při bodovém nebo čárovém styku.
  - b) Podobně a přiměřeně se musí chovat na svých bočních plochách vůči materiálu pístu.
  - c) Musí mít malý sklon k zadírání s protimateriálem. Při vysokém, často bodovém zatížení vnikají mezi kluzné plochy často cizí tělíska – prach, karbon a v důsledku toho vznikají místní vysoké teploty.
  - d) Schopnost po určitou dobu udržet povrch bez příděrů a to v nouzových podmínkách i při nedostatečném mazání. Musí mít tedy jisté „samomazné“ schopnosti. Pokud již k příděru dojde, musí mít schopnost takto poškozený povrch opět vyleštit.
  - e) Při postupném opotřebování se nesmí z materiálu odrolovat větší částice, které by způsobily poruchy na pracovní ploše válce nebo stěnách drážky pístu. Nesmí dojít k plastickému vytahování materiálu na hranách a vzniku ostřin.
  - f) Opotřebení v průběhu provozu má být takové, aby bylo možno spíše kroužek jako levnější součástku vyměnit, nežli vyměňovat válce nebo píst.
2. Vyhovující pevnostní parametry  
Bez tvarové deformace musí kroužek vydržet poměrně vysoké namáhání v ohybu, jak při stlačení v provozním tlaku, tak v tahu při navlékání na píst. Aby nedocházelo k vytloukání bočních ploch v drážkách pístu, je nutná určitá tvrdost materiálu. Materiál musí být schopen snést vysoké rázy, kterým je vystaven od tlaků ze spalovacího prostoru a vratným pohybem pístu.  
Musí mít dostatečnou elasticitu, aby se přizpůsobil válci a u samopružících kroužků takový modul pružnosti  $E$ , aby vytvořil na stěně válce dostatečný přítlak. Z technologického hlediska je požadována dostatečná odolnost proti deformacím, způsobovaným při opracování kroužku, jeho montáži na píst a při jeho práci v sevřeném stavu.
3. Dostatečnou antikorozi schopnost

Musí čelit všem vlivům, které by způsobovaly jeho korozi. Jde hlavně o palivo, mazací olej, spaliny a nasávaný vzduch.

4. Dobrou tepelnou stálost

Všechny uvedené nepříznivé vlivy působí na kroužek dlouhodobě, při vysokých teplotách. V úvahu je ale také potřeba brát stav odstaveného motoru při nízkých teplotách. Kroužek tedy ani po dlouhé době nesmí vykázat změny struktury materiálu, ztráty pnutí a samozřejmě pevnosti.

5. Hmotnost

Materiál by měl mít co nejmenší specifickou váhu, aby měl při vratném pohybu co nejmenší setrvačné síly.

6. Cena

Materiál by měl být jednoduše vyrobitelný a co nejlacinější.

7. Obrobitelnost

Materiál musí mít dobrou obrobitelnost i schopnost dobré přilnavosti ev. schopnost povrchových úprav.

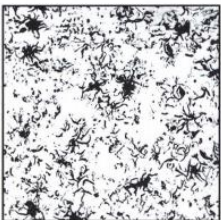


8. Tepelná vodivost

Materiál musí mít dobrou tepelnou vodivost, aby co nejlépe odváděl teplo z pístu do stěny válce. [16]

Je samozřejmé, že všechny uvedené požadavky nedokáže jeden druh materiálu plnit.

### 6.3.1 Šedá litina


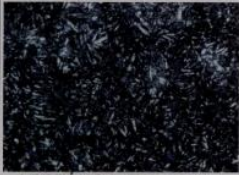
Jedním z prvních, ale stále hojně používaným materiálem je šedá litina. Je vhodná pro výrobu jednodušších těsnících a hlavně stíracích pístních kroužku. Pod názvem šedá litina rozumíme heterogenní slitinu železa s uhlíkem ve značně vysokém podílu uhlíku, kolem 3,5%. Díky vysokému obsahu křemíku (v průměru kolem 2,5%) je převážná část uhlíku vyloučena v odlitku v elementární formě jako grafit. [16]

MATERIÁLOVÉ SPECIFIKACE LEGOVANÁ ŠEDÁ LITINA TEPELNĚ ZPRACOVANÁ		KOMA 42 0065
	<b>MATERIÁL B - 5</b> Splňuje podmínky podle ISO 6621-3, třída 20, podtřída 24. Splňuje podmínky podle DIN 70 909-G3.	
	<u>Druh materiálu: legovaná tepelně zpracovaná šedá litina</u>	
	<u>Účel použití</u> Pístní kroužky do jmenovitého $\varnothing$ 180 mm s vyšší pevností v ohybu	
NELEPTÁNO 100:1	<u>Chemické složení v %</u>	
	C 3,3 - 3,8                      Cr 0,4 - 0,6 Si 2,5 - 4,0                      Ni 0,5 - 0,8 Mn 0,5 - 0,8                      Mo 0,8 - 1,2 P $\leq$ 0,35                        Cu 0,8 - 1,2 S $\leq$ 0,10                        V 0,1 - 0,3 Jiné legující prvky max. do 0,2 %.	
LEPTÁNO NITAL 500:1	<u>Struktura materiálu</u> Grafit: jemný lamelární až částečně mezidentrický neusměrněný Základní kovová kostra: martenzit bainit (zúšlechťená struktura) Steadit: malooké, částečně neuzavřené síťové bez shluků	
	<u>Mechanické hodnoty</u> Tvrdość: 108 - 114 HRB            300 - 380 HB (32 - 40 HRC) Pevnosť v ohybu: $\geq$ 500 N/mm <sup>2</sup> Modul pružnosti: 100 000 - 130 000 N/mm <sup>2</sup>	
LEPTÁNO NITAL 40:1	<u>Specifická hmotnosť</u> 7,35 g/cm <sup>3</sup>	
Poznámka: Rozsah jednotlivých prvků je závislý na průřezu odlitků. Odchyłky od uvedeného chemického složení C a Si jsou přípustné, pokud nepříznivě neovlivní mechanické hodnoty a strukturu kroužků. Hodnocení struktury se provádí podle ČSN 02 7003, ČSN 42 0461 nebo podle ASTM stupnice. Údaje o tvrdosti jsou střední hodnoty ze tří měření na jednom kroužku - v 90° od zámku a ve 180° od zámku. Hodnocení grafitu a struktury se provádí v oblasti 110 - 130° od zámku.		

Obr. 12.: Materiálové specifikace šedé litiny tepelně nezpracované [16]

### 6.3.2 Tvárná litina

Vysoké špičkové tlaky v přeplňovaných naftových motorech a vysoké otáčky moderních benzínových motorů kladou na nejvyšší těsnící kroužek nároky, které nelze zvládnout pomocí byt' i legovaných šedých litin. V takových případech se nasazuje tvárná litina, která vylučuje nebezpečné zlomení pístních kroužků. PK z tvárné litiny je však velmi silně náchylný na vznik lunek při liti. Nutná výrobní zařízení pro zamezení tohoto jevu jsou drahá. Tepelné zpracování je rovněž drahé a materiál se obtížně opracovává. Proto jsou PK z tvárné litiny samozřejmě nejdražší a používají se pouze tam, kde nelze zamezit lomům pístních kroužků jiným způsobem. Ve struktuře tvárné litiny je grafit vyloučen v podobě malých kuliček. Docíljuje se toho očkováním hořčíkem. Pístní kroužky z tvárné litiny mají špatné kluzné vlastnosti, a proto je nelze používat bez povrchové úpravy chromováním nebo molybdenováním. [16]

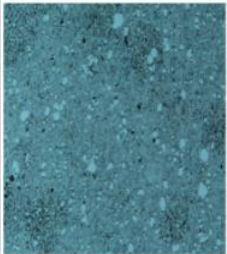
<b>Buzuluk</b>	<b>MATERIÁLOVÁ SPECIFIKACE TVÁRNÁ LITINA - ZUŠLECHTĚNÁ</b>	<b>KOMA 42 0067</b>	
		List 1	Listů 1
	<b>MATERIÁL B-7</b> Litina s kuličkovým grafitem zušlechtěná dle ISO 6621-3, třída 50, podtřída 56.		
NELEPTÁNO 100:1	<b>Účel použití:</b> Pístní kroužky s vysokou pevností a mechanickou odolností.		
	<b>Chemické složení v %:</b>		
	C 3.0 - 4.0                      S                      ≤ 0.05 Si 2.4 - 3.8                      Cr                      ≤ 0.2 Mn 0.3 - 0.6                      Ni+Cu                      ≤ 2.00 P ≤ 0.30		
LEPTÁNO NITAL 500:1	Ostatní legující prvky mohou být přítomny v celkovém množství max. 0.2 %.		
	<b>Struktura materiálu:</b> Mikrostruktura: grafit - převážně kuličková forma - min.85 %. Struktura zušlechtěná – jehlicová s drobnými body karbidů		
	<b>Mechanické vlastnosti:</b>		
	Tvrdost:                              40 - 46 HRc Pevnost v ohybu:                      ≥ 1300 N/mm <sup>2</sup> Modul pružnosti:                      ≥ 150 000 N/mm <sup>2</sup> Specifická hmotnost:                      7,3 g/cm <sup>3</sup>		

Obr. 13.: Materiálové specifikace nerezové oceli [16]

### 6.3.3 Ocelové PK

Vyrábějí se pro účely, kde je nutná absolutní záruka, že nedojde ke zlomení kroužku. Jde o letecké motory, vojenská vozidla, motory závodních strojů, ale v současné době i zcela produkční techniku. Používá se nízkolegovaná chrom-křemíková ocel, podobná materiálu, určenému k výrobě pružin. Samotná ocel má ale velmi špatné kluzné vlastnosti, a proto musí být všechny kroužky u tohoto materiálu na pracovní ploše buď chromované nebo opatřené povlakem molybdenu nebo karbidů, popřípadě povrchově upraveny (např. nitridace) [16]



<b>Buzuluk</b>	<b>MATERIÁLOVÁ SPECIFIKACE NEREZOVÁ OCEL</b>	<b>KOMA 42 0086</b>																
		List 1 Listů 1																
																		
<p><b>MATERIÁL BS-17</b> Splňuje požadavky podle ISO 6621-3, třída 60, podtřída 66.</p>																		
<p><b>Druh materiálu:</b> <u>neruzová Cr ocel</u></p>																		
<p><b>Účel použití:</b> Ocelové těsnící PK nitrídané.</p>																		
<p>LEPTÁNO NITAL 500:1 (HNO<sub>3</sub>)</p>																		
<p><b>Chemické složení v %:</b></p> <table> <tr> <td>C</td> <td>0.65-0.95</td> <td>Mn</td> <td>max. 1.0</td> </tr> <tr> <td>Cr</td> <td>17.0 – 19.0</td> <td>V</td> <td>0.07 – 0.15</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>max. 1.0</td> <td>P</td> <td>≤ 0.040</td> </tr> <tr> <td>Mo</td> <td>0.9 -1.5</td> <td>S</td> <td>≤ 0.040</td> </tr> </table> <p>Jiné legující prvky max. 0.1%.</p>			C	0.65-0.95	Mn	max. 1.0	Cr	17.0 – 19.0	V	0.07 – 0.15	Si	max. 1.0	P	≤ 0.040	Mo	0.9 -1.5	S	≤ 0.040
C	0.65-0.95	Mn	max. 1.0															
Cr	17.0 – 19.0	V	0.07 – 0.15															
Si	max. 1.0	P	≤ 0.040															
Mo	0.9 -1.5	S	≤ 0.040															
<p><b>Struktura materiálu:</b> Zušlechťená s rovnoměrně rozdělenými karbidy</p>																		
<p><b>Mechanické hodnoty:</b></p> <table> <tr> <td>Tvrdość:</td> <td>300-450 HV 5</td> </tr> <tr> <td></td> <td>58-65 HR30N</td> </tr> <tr> <td>Modul pružnosti:</td> <td>210 000 N/mm<sup>2</sup></td> </tr> </table> <p><b>Specifická hmotnosť:</b> 7.7 g/cm<sup>3</sup></p>			Tvrdość:	300-450 HV 5		58-65 HR30N	Modul pružnosti:	210 000 N/mm <sup>2</sup>										
Tvrdość:	300-450 HV 5																	
	58-65 HR30N																	
Modul pružnosti:	210 000 N/mm <sup>2</sup>																	
<p><b>POZNÁMKA:</b> Údaje o tvrdosti jsou střední hodnoty ze tří měření na polotovaru pásky.</p>																		

Obr. 14.: Materiálové specifikace tvárné litiny – zušlechťené [16]

## 6.4 Povrchová úprava pracovní plochy

V současné době je stále ještě nejrozšířenější povrchovou úpravou pracovní strany kroužku galvanické nanášení tvrdé vrstvy chromu. Jeho výhodou je extrémně vysoká odolnost proti opotřebení. Záběh kroužku s povrchovou úpravou je možno zlepšit a jeho odolnost proti otěru je možno zvýšit speciálním lapováním nebo vytvořením porézního povrchu leptáním. Dalším způsobem je nanášení povrchové vrstvy keramického materiálu s obsahem chromu (CKS), která se nyní stále více používá u nových motorů. Tato technologie splňuje požadavky týkající se vyšší odolnosti proti opotřebení a vysokým teplotám. Pístní kroužky s povrchovou vrstvou molybdenu mají ještě vyšší odolnost proti opotřebení, než chromované kroužky. Molybdenová vrstva se používá pro vysokootáčkové motory, zejména diesellové.

Motory s ještě vyššími specifickými požadavky jsou často standardně osazovány pístními kroužky s povrchovou vrstvou vytvořenou plazmovou technologií. Tyto vrstvy obsahují kovové nebo keramické materiály, případně jejich směs. Nanášejí se pomocí plazmatického nástřiku. Nitrídané povrchové vrstvy se vytvářejí termochemickou přeměnou

povrchu, při které se povrchová vrstva pístního kroužku sytí dusíkem a malým množstvím uhlíku. Tento proces probíhá při teplotách kolem 500°C.

Takto vytvořený nitridový povlak na povrchu pístního kroužku je extrémně odolný vůči opotřebením. Nitridování je zvláště vhodné pro pístní kroužky vyrobené z oceli s vysokým obsahem chromu. Pro zajištění plynutnosti a dobrého mazání je zvláště u prvního pístního kroužku nutné, aby jeho vnější dolní hrana s povrchově upravenou pracovní stranou byla co nejostřejší. Pístní kroužky s povrchovou vrstvou chromu a molybdenu a rovněž většinu kroužků s povrchovou vrstvou nanášenou plazmatickou technologií je možno vyrobit s tuto „téměř ostrou“ vnější dolní hranou (Napierův pístní kroužek), to znamená, že axiální zkosení nesmí být u těchto kroužků větší než 0,1 mm až 0,25 mm (podle povrchové vrstvy). Všechny povrchové vrstvy mohou být na pracovní straně pístního kroužku vytvořeny také zapuštěním nebo polozapuštěním. [17]

#### **6.4.1 Fosfátování pístních kroužků**

Pro další zvýšení jakosti náhradních pístních kroužků (např. GOETZE NORMFORM) bylo před zhruba 10 lety zavedeno fosfátování. Fosfátování se používá u všech pístních kroužků vyrobených z litiny. Tento ekologicky čistý proces mění povrch litinového pístního kroužku chemickou cestou. Při tom se jeho povrch stává na pohled tmavším, ale hlavně se vytváří jeho dlouhodobá ochrana. Chromový, molybdenový nebo plazmatickou technologií vytvořený povrch fosfátování nijak nenarušuje. Kromě povrchové ochrany fosfátování také pomáhá kroužkům při jejich usazení v drážce při opakovaném startu motoru a zajišťuje rychlejší záběh. [17]

Pro zajištění funkce pístního kroužku musí být u mnoha typů kroužků při jejich instalaci dodržena správná orientace. Proto tyto kroužky mají nahoře značku TOP, která ukazuje správný směr pro osazení.

## **Experimentální část**

Před zahájením experimentů byl postup v experimentální části a prováděné pokusy s metody přípravy duplexních vrstev konzultovány s motorovými inženýry ze společnosti Škoda auto v Mladé Boleslavi. Kombinace duplexní vrstvy, která je připravena pro tento experiment v této bakalářské práci nebyla, podle údajů od motorových inženýrů, doposud vyzkoušena. V tomto experimentu se pokusíme vytvořit duplexní vrstvu, která je složena z chromové vrstvy a nitridované vrstvy. Kombinací těchto dvou operací bychom chtěli docílit zlepšení vlastností pístních kroužků.

## **7 Volba základního materiálu**

V experimentální části byl jako základní materiál použit BS-17, což je nerezová chromová ocel splňující požadavky dle ISO 6621-3, třídy 60 a podtřídy 66. Ocel je dodávána jako polotovar v podobě pásy, ze které se vyrábějí ocelové těsnící pístní kroužky. Struktura materiálu je zušlechtná s rovnoměrně rozloženými karbidy. Kroužky se dále připravují na

nitridaci. Tento materiál byl obdržen přímo od výrobce pístních kroužků společnosti Buzuluk a.s. ve formě pístních kroužků připravených pro nitridaci.

### Ocel BS-17

Chemické složení v %:

C	Cr	Si	Mo	Mn	V	P	S
0,65-0,95	17-19	max. 1	0,9-1,5	max. 1	0,07-0,15	≤ 0.040	≤ 0.040

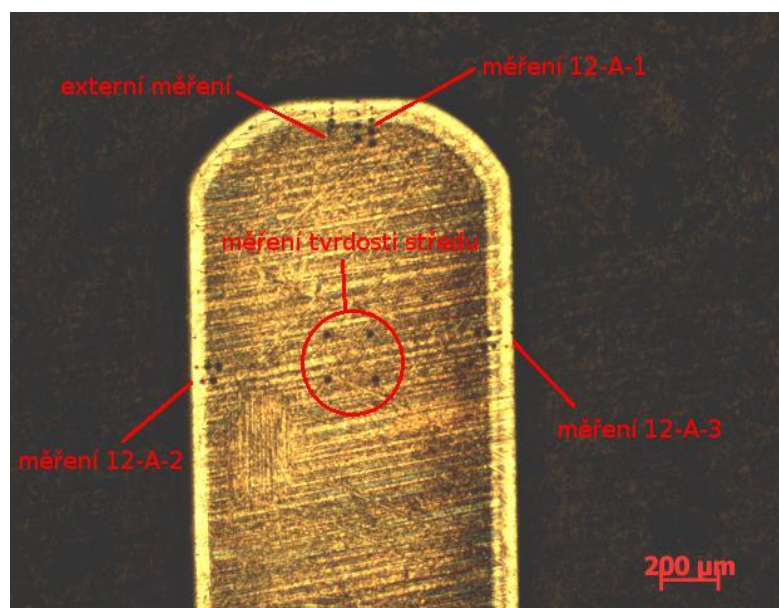
Mechanické hodnoty základního materiálu:

Tvrдость	300 – 450 HV 5
	58 – 65 HR30N
Modul pružnosti	210 000 N/mm <sup>2</sup>
Specifická hmotnost	7,7 g/cm <sup>3</sup>

## 8 Tvrđosti pístních kroužků

Na každém vzorku byly vyhotoveny sady vtisků, které se poté mezi sebou porovnávaly. Množství sad vtisků se lišil u pístních kroužků a u skruží. U pístních kroužků se jednalo o vtisky na pracovní ploše, na obou bočních stranách PK a vtisky v základním materiálu. Na feriticko-perlitických skružích byly sady vtisky zhotovovány v podélném a příčném řezu a v základním materiálu.

Všechny hodnoty, které byly z měření získané, nebyly v této práci použity. V této práci se vyhodnocovaly hodnoty, které korespondovaly s ostatními druhy příslušných vzorku, tak aby bylo možné vhodné porovnání.



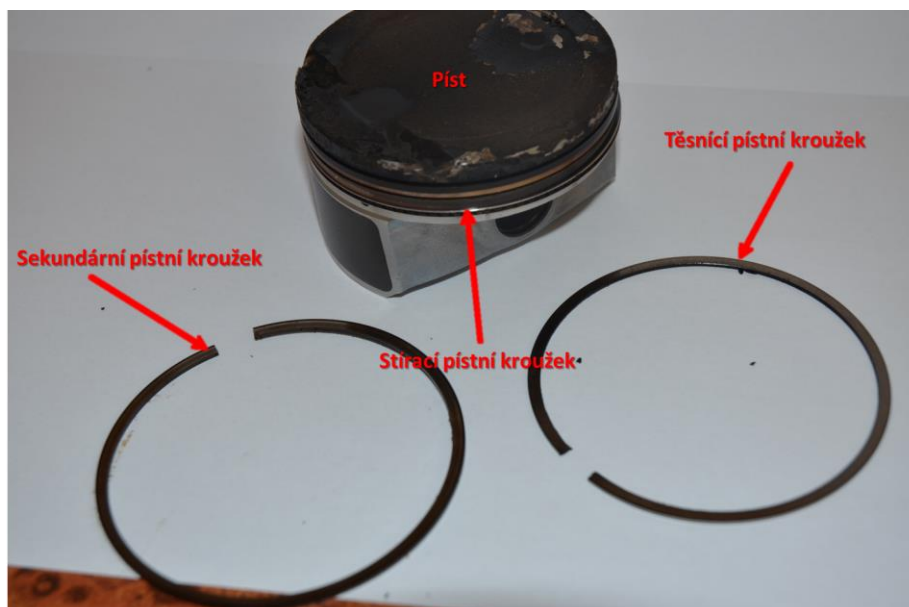
Obr. 15.: Ukázka rozmístění vtisků mikrotvrđosti HV0,1 na povrchu a ve středu vzorku nitridovaného pístního kroužku

## Píst a skupina pístních kroužků z motoru 1.0 MPI

V rámci kontaktů ze Škoda auto byl získán píst se skupinou pístních kroužků. Tento píst byl po zkoušce životnosti v motoru 1,0 MPI. Skupina pístních kroužků vložených na píst se skládá z 3 pístních kroužků. První PK se nazývá těsnící a plní těsnící funkci. Druhý PK je sekundární a dopomáhá k těsnění pracovního prostoru a třetí kroužek je stírací, který zaručuje mazání skupiny pístních kroužků. Porovnávány byly vlastnosti prvního těsnícího pístního kroužku (viz obr. 16) s pístními kroužky před nasazením do motoru.



Obr. 16.: Píst se skupinou pístních kroužků po zkoušce životnosti



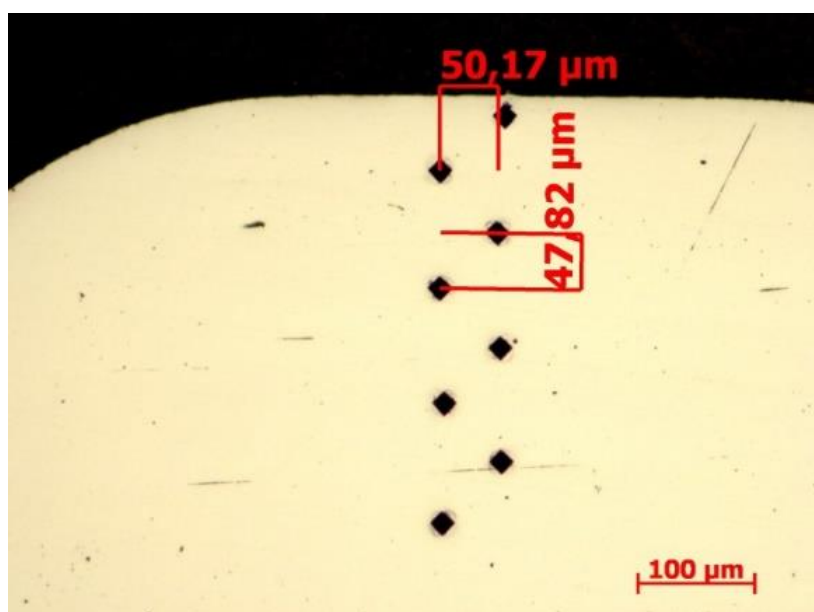
Obr. 17.: Rozložená pístní skupina s ukázkou stíracích pístních kroužků

## 8.1 Tvrdość základního materiálu Ocel BS-17

Tvrdość základního materiálu se pohybuje v rozmezí stanovené normou, jak je možno odečíst z grafů. Tvrdość základního materiálu se zkoušela na několika místech pístního kroužku. Vtisky byly vytvořeny na pracovní ploše v příčném řezu, na pracovní ploše v podélném řezu a také ve středu PK. Tato měření probíhala se zatížením hrotu HV 0,1.

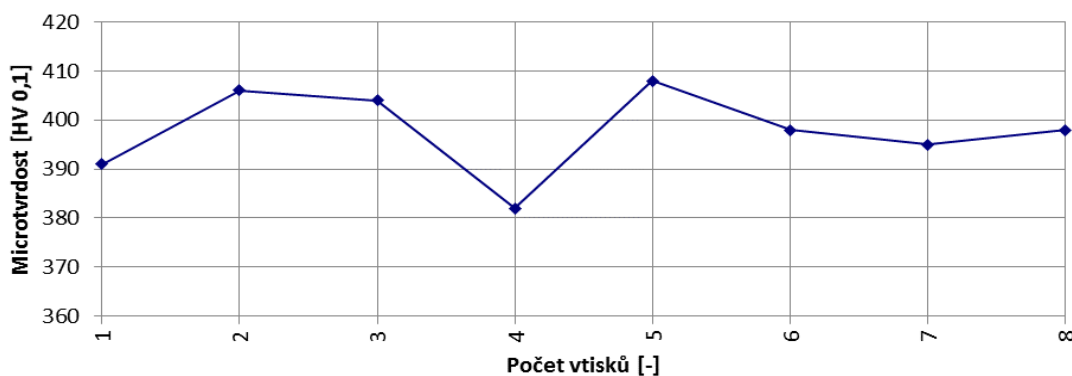
### 8.1.1 Pracovní plocha pístního kroužku (příčný výbrus)

Vtisky byly vytvořeny na pracovní ploše pístního kroužku od povrchu ke středu z důvodu, aby byl získán hloubkový průběh tvrdości. Tímto postupem byly vytvářeny vtisky ve vzdálenostech přibližně 50  $\mu\text{m}$  tak, aby nedocházelo k jejich vzájemnému ovlivňování, jak stanovuje norma pro měření mikrotvrdości.



Obr. 18.: Vtisky v pracovní ploše základního materiálu

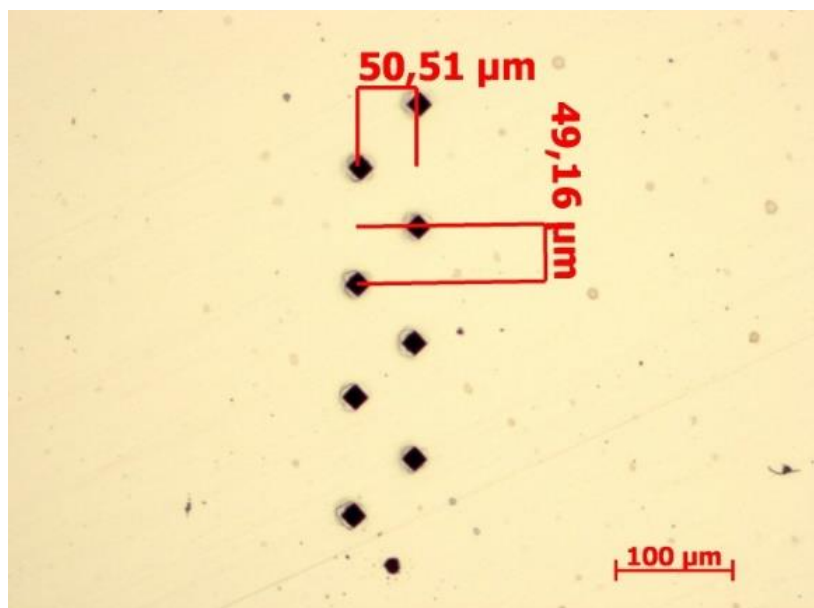
### Základní materiál - Příčný řez



Obr. 19.: Hloubkový profil mikrotvrdości základního materiálu na pracovní ploše

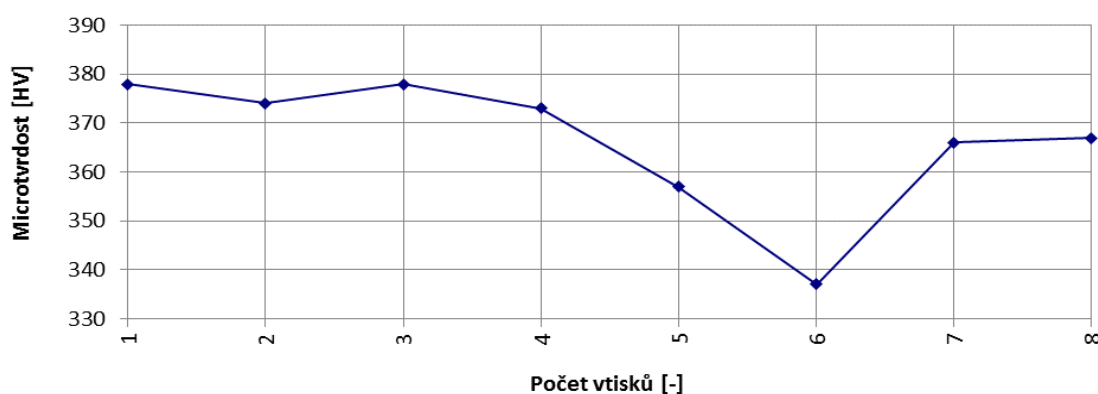
### 8.1.2 Střed pístního kroužku

Do středu pístního kroužku byla vytvořena sada vtisků, pro ověření, zda je tvrdost odpovídající normě pro základní materiál, a pro porovnání tvrdosti s lapovanou pracovní plochou. Hodnoty se od výsledků hodnot na pracovní ploše příliš nelišily a odpovídali tvrdosti, kterou předepisuje norma.



Obr. 20.: Sada vtisků ve středu základního materiálu

### Základní materiál - Střed pístního kroužku

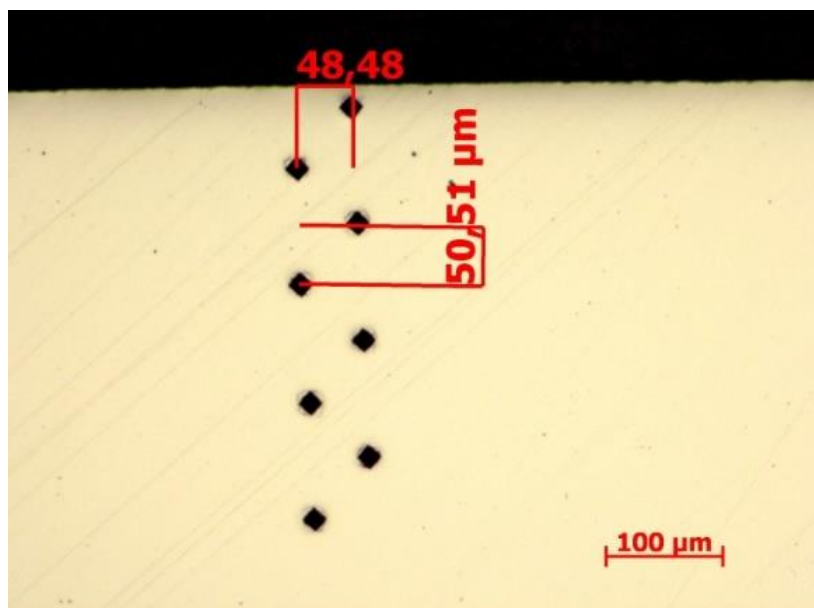


Obr. 21.: Průběh mikrotvrdosti ve středu základního materiálu

### 8.1.3 Pracovní plocha pístního kroužku (podélná část)

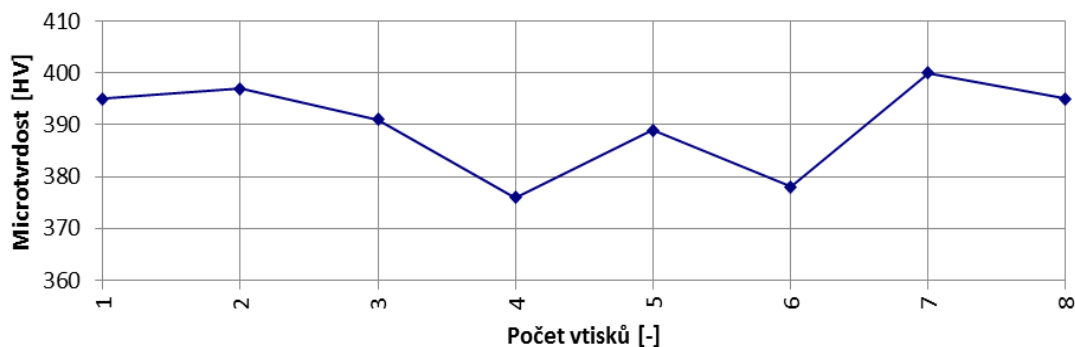
Vtisky do podélné části PK byly vytvořeny opět ve vzdálenostech přibližně 50  $\mu\text{m}$ . I v této poloze PK se hodnoty tvrdosti od sebe lišily jen minimálně a spadaly do rozmezí

daného normou. Vtisky byly tvořeny od povrchu PK k jeho středu, aby bylo možno výsledné hodnoty mezi sebou porovnávat.



Obr. 22.: Pracovní plocha PK (podélná část) se sadou vtisků

### Základní materiál - Podélná část pístního kroužku

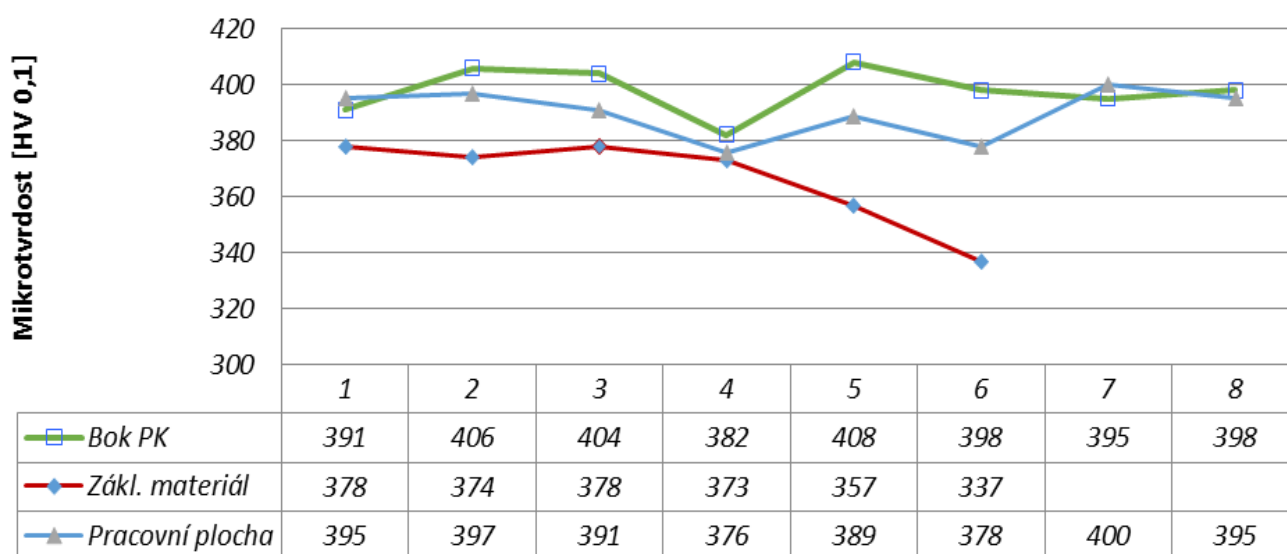


Obr. 23.: Průběh mikrotvrdosti na podélné ploše základního materiálu

#### 8.1.4 Souhrn průběhů vtisků v základním materiálu PK

Pro lepší přehlednost výsledků průběhů mikrotvrdostí byl vytvořen graf, do kterého byly vloženy všechny průběhy mikrotvrdostí. Lze proto konstatovat, že tvrdost základního materiálu pístního kroužku se pohybuje v rozmezí cca 340 – 400 HV a to ve všech směrech.

## Souhrn tvrdostí



Obr. 24.: Souhrn průběhů mikrotvrdostí vytvořených na základním materiálu

## 8.2 Tvrdości nitridovaných pístních kroužků

Na obr. 25 je nitridovaný pístní kroužek bez finálních úprav. Hotový nitridovaný PK byl dodán společností Buzuluk a.s. . Výrobním postupem po nitridaci PK je, dostat PK do finálních rozměrů předepsaných normou pomocí honování. Tato operace mění tloušťku nitridované vrstvy na pracovní ploše pístního kroužku.

Na obr. 26 je zobrazen pístní kroužek před honováním.

Obr. 27 reprezentuje nitridovaný PK po provedení zkoušky životnosti. Tento PK byl získán ve spolupráci se Škodou Mladá Boleslav. PK je získán ze skupiny pístních kroužků, které pracují v motoru 1.0 MPI. Skupina pístních kroužků z tohoto druhu motoru využívá pístní kroužky od společnosti GOETZE.

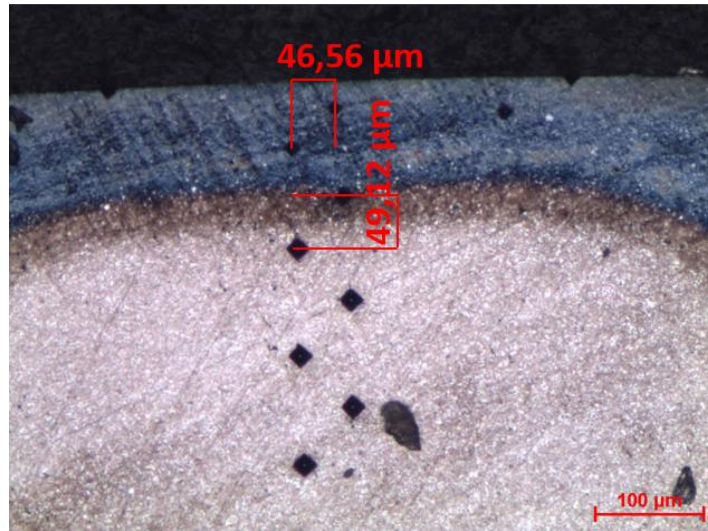
### 8.2.1 Tvrdości na pracovních plochách pístních kroužků

Do pracovní plochy nitridovaného PK byly vytvořeny dvě řady vtisků, které začínaly na povrchu nitridované vrstvy PK a přecházely až do základního materiálu. Rozestupy mezi jednotlivými vtisky byly voleny tak, aby nedocházelo k jejich vzájemnému ovlivňování.

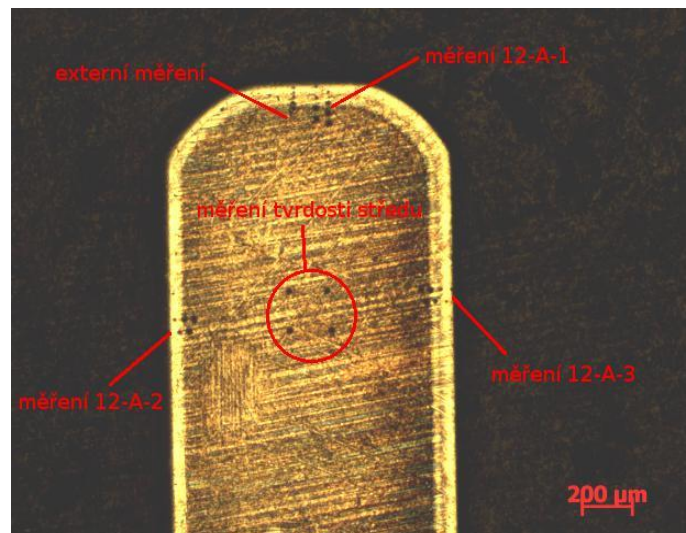
Tvrdości nitridované vrstvy PK bez finálních úprav se pohybuje okolo 800 HV a se vzrůstající vzdáleností od povrchu materiálu se tvrdości vrací k hodnotám základního materiálu, které se pohybují okolo 320 HV.

Tvrdości nitridované vrstvy PK, který byl podroben životnostní zkoušce je okolo 1300 HV a se zvětšující se vzdáleností od povrchu PK se tvrdości opět navrácí k hodnotám tvrdości základního materiálu.

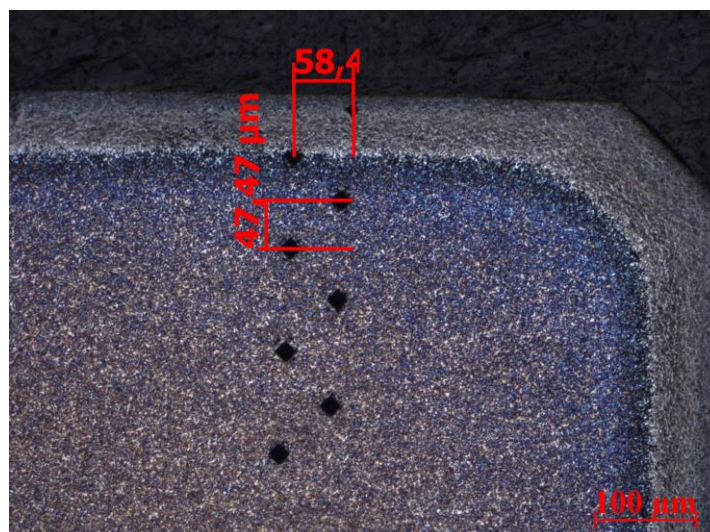




Obr. 25.: Vtisky na pracovní ploše nitridovaného PK bez dalších úprav



Obr. 26.: Vtisky na pracovní ploše PK před honováním

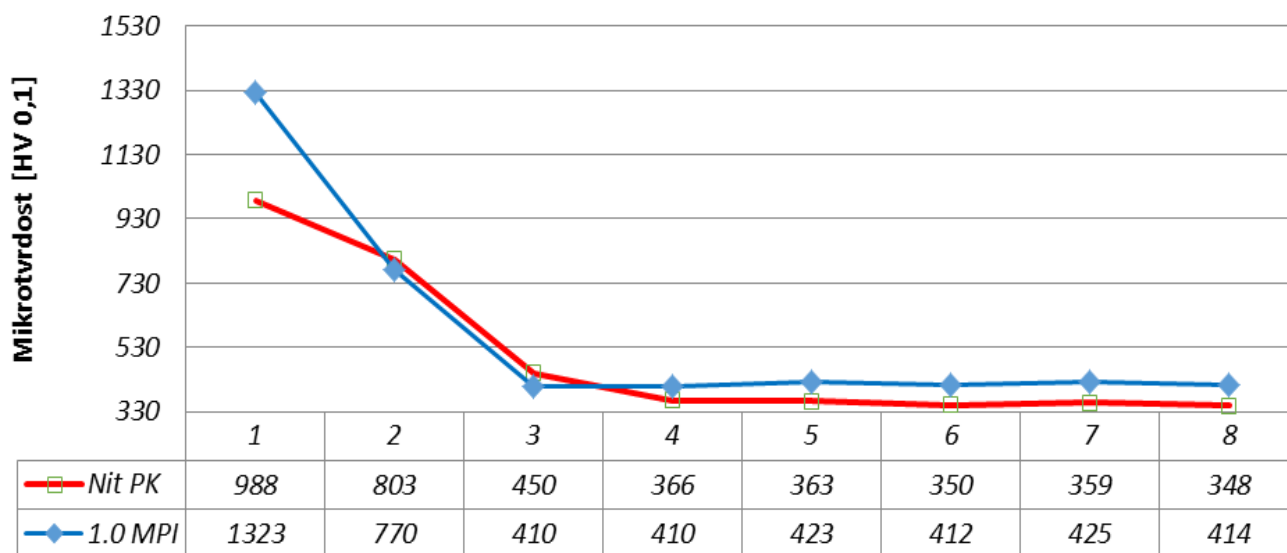


Obr. 27.: Vtisky na pracovní ploše PK po provedení životnostní zkoušky

## 8.2.2 Souhrn tvrdostí na pracovních plochách pístních kroužků

Z obr. 28 je evidentní, že PK po zkoušce životnosti má vyšší počáteční tvrdost, která byla měřena od povrchu pracovní plochy. Se vzrůstající vzdáleností vtisků od povrchu materiálu se tvrdost vrací k hodnotám základního materiálu, které se pohybují okolo 320 HV.

### Průběhy mikrotvrdostí v pracovních plochách PK



Obr. 28.: Průběhy mikrotvrdostí na pracovních plochách nitridovaného PK bez úprav a nitridovaného PK z motoru 1.0 PMI po zkoušce životnosti

## Skruže s povlakem chromu s příměsí UDDG

Tyto skruže byly získány z experimentálního programu Buzuluk a.s. jedná se o experimentálně vytvářené skruže z feriticko-perlitického materiálu na které se v experimentální lázni nanášel zporézněný povlak Cr. Ve vznikajících pórech se při tomto procesu usazuje ultrajemný diamantový prášek, který zlepšuje vlastnosti chromového povlaku. Zdůvodu experimentální povahy vzorku a použitého know-how nebyly zděleny bližší podrobnosti o přípravě tohoto vzorku.

## 8.3 Tvrdosti feriticko-perlitické oceli s povlaky chromu a UDDG (Ultra Diamount Disperse Grafite)

U prvního vzorku na obr. 29 byla jako základní polotovary posloužily skruže z feriticko-perlitické oceli, na kterou byl nanesen povlak chromu. Chromový povlak v tomto případě dosahoval tvrdosti, která se pohybovala okolo 800 HV. Tloušťka naneseného chromového povlaku byla okolo 120  $\mu\text{m}$ . U tohoto povlaku chromu je důležitá především pórovitost, tvrdost a adhezním přilnutí na základní materiál.

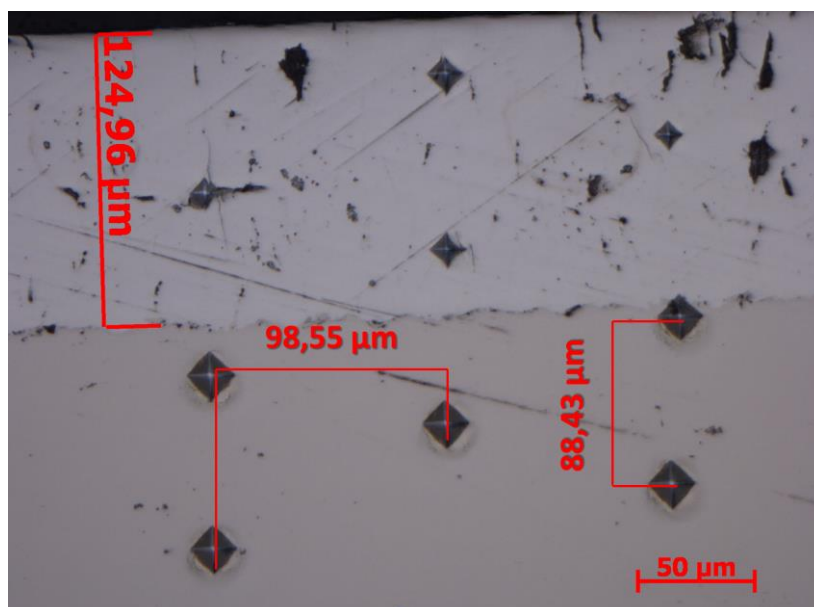
U druhého vzorku (obr. 30) byl stejný základní polotovar a to feriticko-perlitická ocel. Na tento základní materiál byl nanesen chromový povlak s příměsí UDDG - Detonační

Nanodiamanty. UDDG se přidává do roztoku při chromování. Výroba UDDG je prováděna detonací. Při detonaci vznikají tlaky a teploty potřebné pro vznik diamantu.

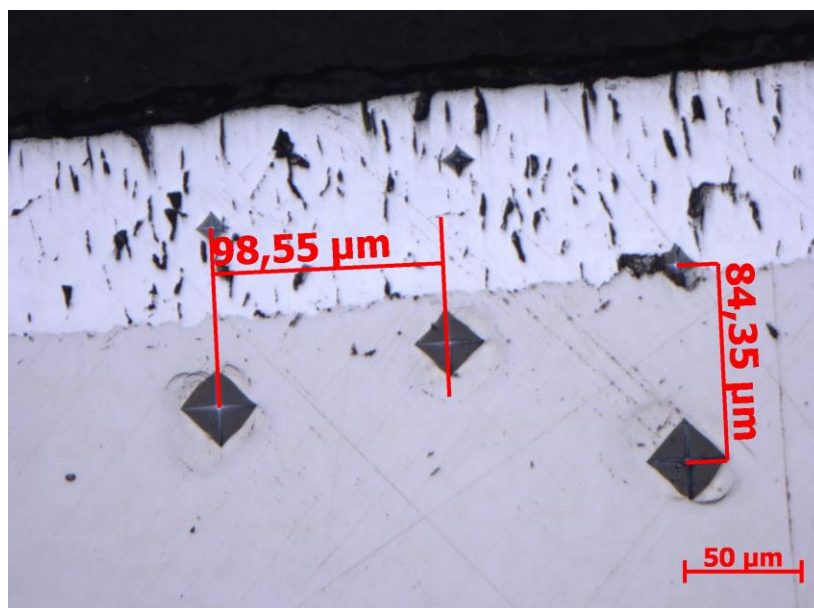
Diamantové částičky se usazují v trhlinkách chromové vrstvy a zlepšují chromovému povlaku mechanické vlastnosti jako je např. odolnost proti opotřebení. V tomto případě se tvrdost povlaku pohybuje okolo 1000 HV a tloušťka povlaku byla přibližně 100  $\mu\text{m}$ . U tohoto vzorku je také důležitá především pórovitost, tvrdost a adhezním přilnutí na základní materiál. Dalším, ale nehodnoceným parametrem bylo množství nanokrystalického diamantu ukotveného v pórech povlaku.

### 8.3.1 Příčný výbrus feriticko-perlitické oceli s povlakem chromu

Jak chromový povlak, tak i chromový povlak s UDDG je několikanásobně tvrdší než feriticko-perlitická ocel, na kterou byl povlak s UDDG nanášen. Tento fakt je patrný z obr. 29 a obr. 30, kde při přechodu vtisků z povlaku do základního materiálu se výrazně liší velikostí.



Obr. 29.: Rozložení vtisků na povlaku chromu a na feriticko-perlitické oceli

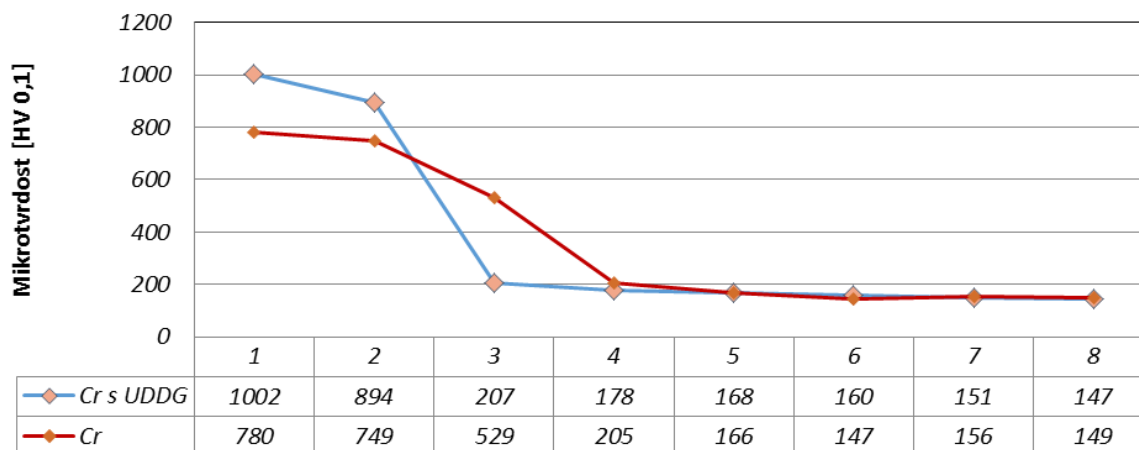


Obr. 30.: Vtisky na povlak chromu s UDDG a na feriticko-perlitické oceli (skruž)

### 8.3.2 Souhrn tvrdostí chromu a chromu s UDDG

Povlak chromu s UDDG je tvrdší přibližně o 200 HV než chromový povlak bez UDDG.

#### Průběh mikrotvrdostí v příčných řezech skruží



Obr. 31.: Průběhy mikrotvrdostí povlaku chromu a povlaku chromu s UDDG

Tvrdość základního materiálu se pohybuje okolo 150 HV při zatížení HV 0,1. U feriticko-perlitické oceli by proto bylo vhodné měřit tvrdość jinou metodou (Brinell), ale z důvodu lepšího porovnávání výsledků mezi sebou se pokračovalo v měření mikrotvrdosti dle Vickerse i v základním feriticko-perlitickém materiálu.

## 8.4 Duplexní zpracování povlaku chrómu

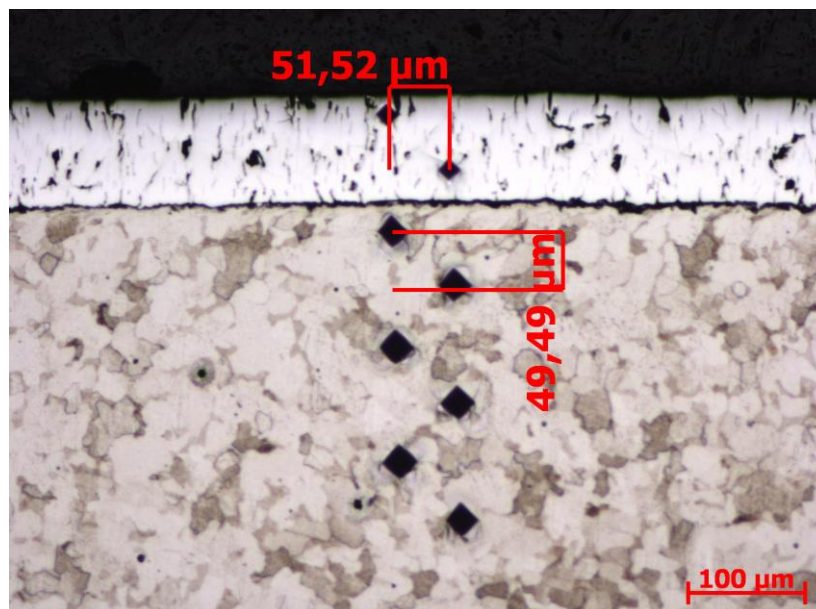
Nitridováním chromované skruže jsme chtěli dosáhnout vzniku duplexní vrstvy, která by zlepšila vlastnosti. V těchto případech jsme dosáhli pouze toho, že nitridace, ať už v plynu anebo iontová, zde působila jako tepelné namáhání, nedošlo ke vzniku vrstvy CrN. Zvýšená teplota při procesu nitridace vedla k odrelaxování pnutí a dále ke snížení tvrdosti povlaku.

### 8.4.1 Příčný výbrus feriticko-prlitické oceli s nitridovaným povlakem chromu s UDDG

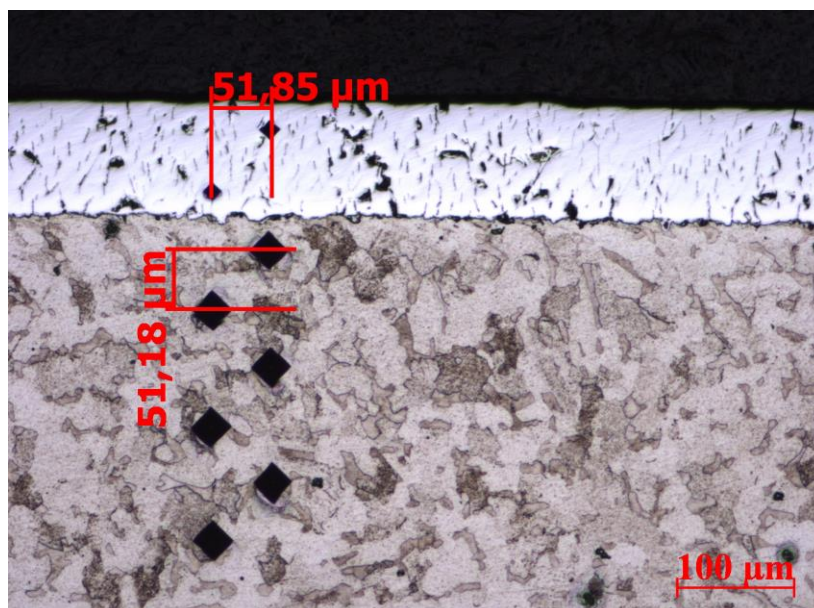
V prvním případě (obr. 32) se jednalo o nitridaci v plynu a ve druhém případě (obr. 33) se nechala působit iontová nitridace. Díky tomuto tepelnému namáhání tvrdost povlakovaného chromu s UDDG klesla přibližně na polovinu.

Parametry iontové nitridace:

Iontová nitridace působila na skruž 12 hodin při teplotě 490°C. Poměr vodíku a dusíku byl 24:8 při tlaku 2,8 m/bar a odporu 520V.



Obr. 32.: Tepelně namáhaný povlak chromu s UDDG nitridací v plném prostředí

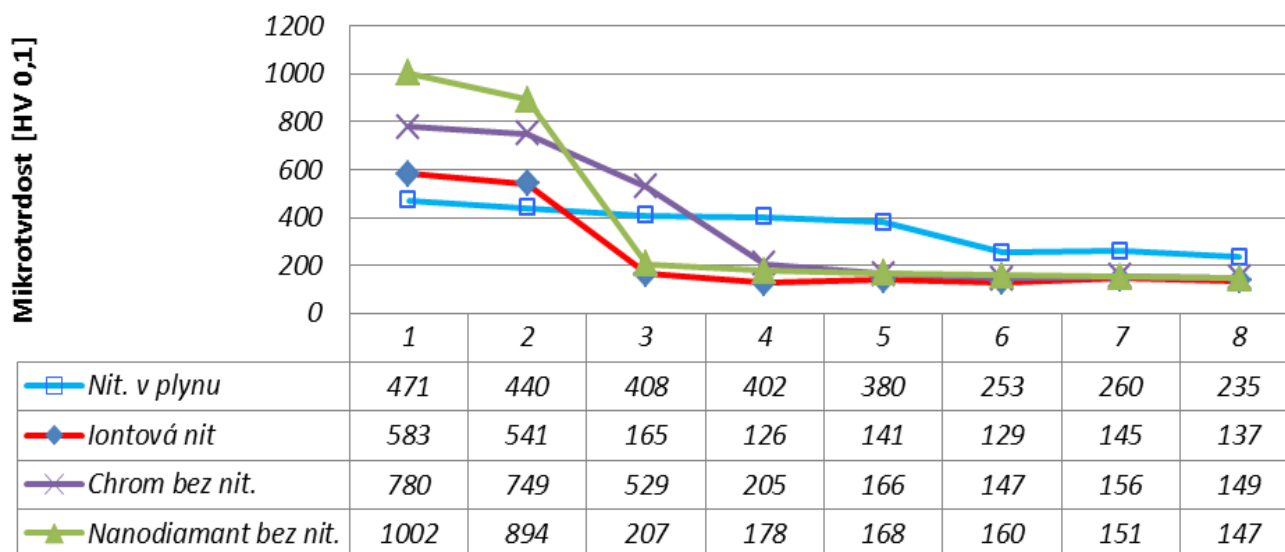


Obr. 33.: Tepelně namáhaný povlak chromu s UDDG iontovou nitridací

#### 8.4.2 Souhrn tvrdostí nitridovaných chromových povlaků s UDDG na feiticko-perlitickém základním materiálu

Změny tvrdostí povlaků před nitridací a po nitridaci je vidět z obr. 34. Tvrdost povlaků po nitridaci se pohybuje okolo hodnoty 500 HV a povlaky před nitridací mají tvrdost okolo 1000 HV u povlaku chromu s UDDG a přibližně 800 u povlaku chromu, od povrchu materiálu, přechází na tvrdost základního materiálu, která je přibližně 220 HV.

#### Průběhy mikrotvrdostí v příčném řezu skruží



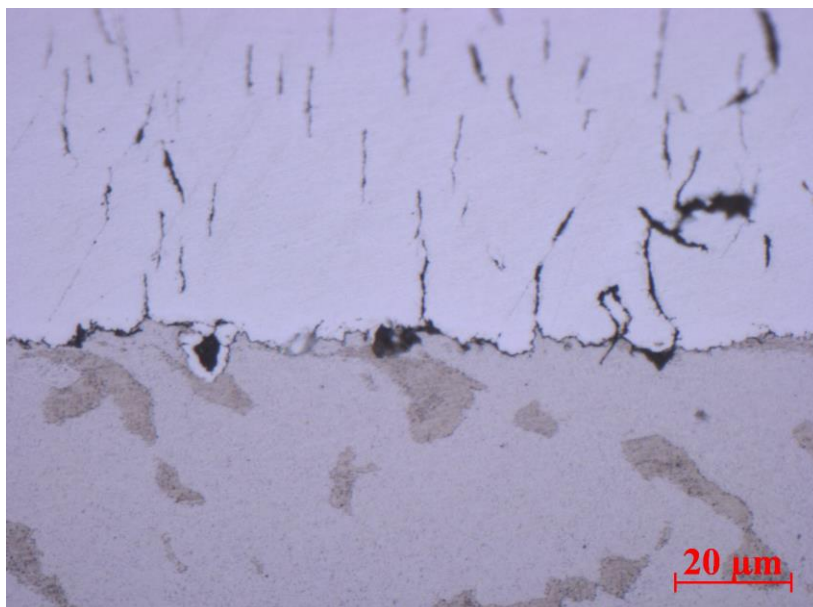
Obr. 34.: Průběhy mikrotvrdostí feriticko-perlitického materiálu s polvlakem chromu, povlakem chromu s UDDG, s nitridovaným povlakem chromu a s s nitridovaným povlakem chromu s UDDG

### 8.4.3 Přečody mezi základním materiálem a povlakem u skruží

Přechod mezi povlakem a základním materiálem je jedním z nejdůležitějších faktorů u povlakovaných součástí. Povlak chromu s UDDG přilnul na základní materiál bez problému a toto rozhraní nenarušila nitridace v plynu ani iontová nitridace. V příčném ani podélném směru nebyly na vzorcích zaznamenány defekty adhezního charakteru.



Obr. 35.: Přechod mezi základním materiálem a povlakem chromu u nitridace v plynu



Obr. 36.: Přechod mezi základním materiálem a povlakem chromu u iontové nitridace

## 8.5 Tvrdość PK s nitrídaným povlakem chromu

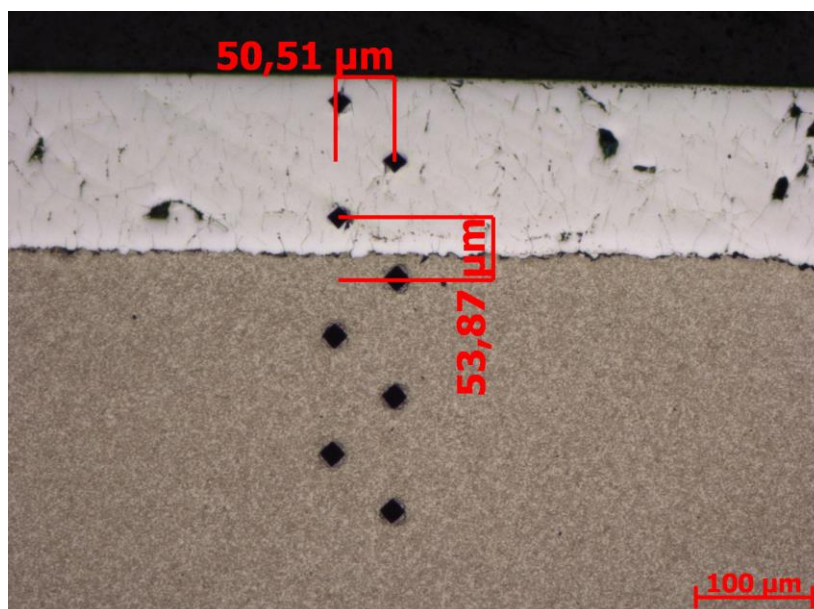
Iontově nitrídané pířní kroužky s povlakem chromu s UDDG byly nitrídaný při teplotě 470°C po dobu 4 hodin. Stejně jako u skruží byl poměr vodíku a dusíku 24:8. Tlak 2,8 mbar a odpor byl 520 V.

Ani na pířních kroužcích, při jiné teplotě a jiné době působení iontové nitrídaně, se nepodařilo vytvořit duplexní vrstvu, která by zlepřila vlastnosti pířních kroužků. Iontová nitrídaně a nitrídaně v plynu v tomto pířpadě opět působily jako tepelné namáhání, které vedly ke snížení tvrdosti povlaku.

Pířní kroužky po se díky nitrídaní odrelaxovaly a jejich pružnost se snížila.

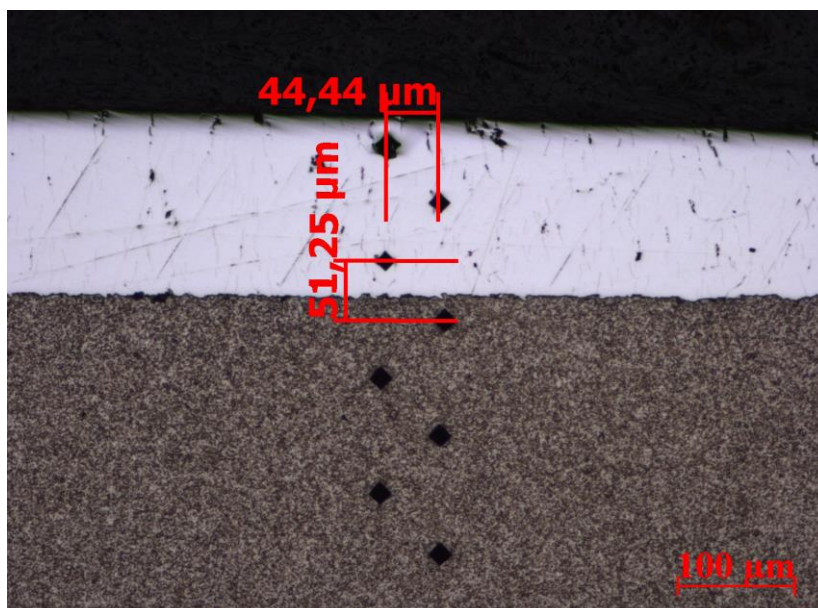
### 8.5.1 Pracovní plocha PK s nitrídaným povlakem chromu

Na první PK (obr. 37) působila nitrídaně v plynu a na druhý PK (obr. 38) působila iontová nitrídaně. V obou těchto pířpadech opět nitrídaně působila jako tepelné namáhání a díky tomuto tepelnému namáhání klesla tvrdost povlaku.



Obr. 37.: Nitrídaný PK s povlakem chromu s UDDG v plynu



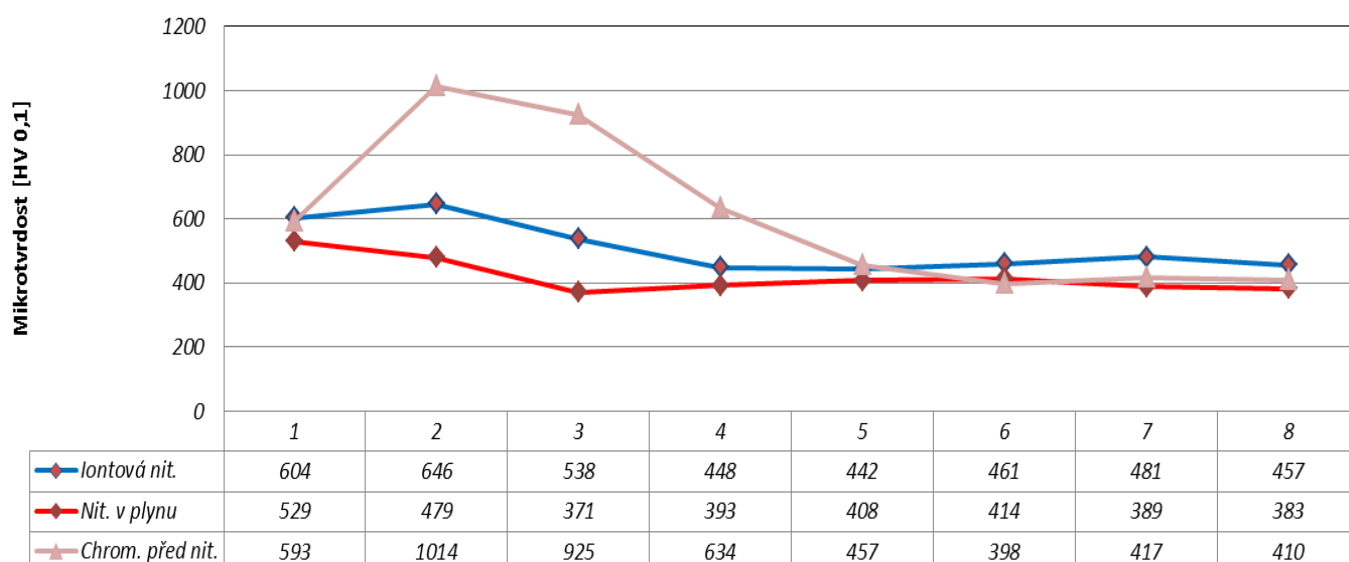


Obr. 38.: Iontově nitridovaný povlak chromu na PK

### 8.5.1 Souhrn tvrdostí nitridovaných chromových povlaků s UDDG na pístních kroužcích

Působením nižších teplot při iontové nitridaci bylo dosaženo toho, že tvrdost povlaku klesla o něco méně než u povlaku po nitridaci v plynu.

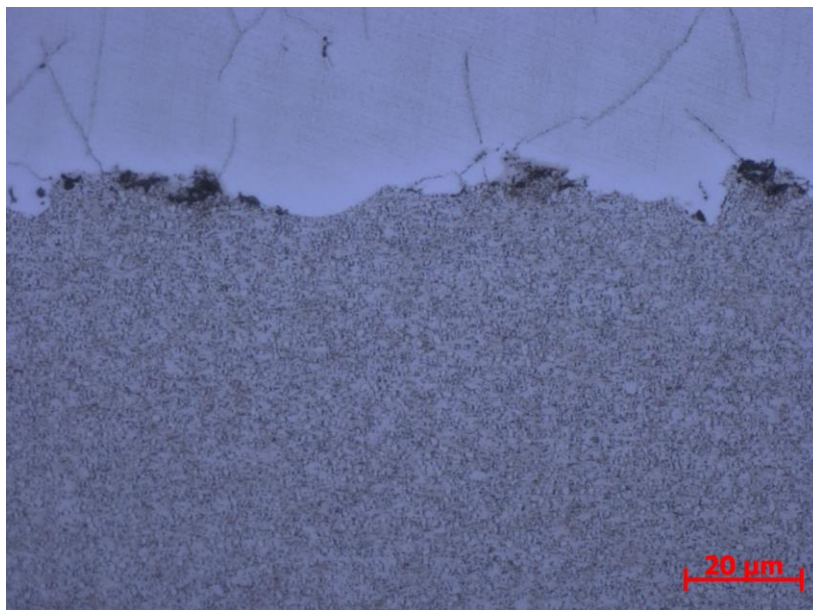
Průběhy mikotvrdomostí v pracovních plochách PK



Obr. 39.: Průběhy mikrotvrdomostí v chromovaných pracovních plochách PK před a po nitridaci

### 8.5.2 Přejechy mezi základním materiálem a povlakem u pístních kroužků

I když pístní kroužky byly namáhány tepelným působením více než mohutnější skruže, lze konstatovat, že nitridace žádným způsobem neovlivnila přechod mezi základním materiálem a povlakem. Povlak na základní materiál přilnul. Trhlinky šířící se povlakem ve směru působení smykových sil se na rozhraní povlaku se základním materiálem zastavily a dále se nešířily (viz obr 40 a 41).



Obr. 40.: Přejech základního materiálu a povlaku po nitridaci v plynu



Obr. 41.: Přejech základního materiálu a povlaku po iontové nitridaci

## 9 ZÁVĚR

V literatuře je publikována tvrdost tenkých vrstev CrN, která dosahuje tvrdosti v rozmezí 2000 – 2300 HV (dle použité literatury). Je doporučována pro namáhané třecí aplikace s vyšší teplotní zátěží. Dále pak je prezentována jejich schopnost odolávat polosuchému tření.

V této bakalářské práci jsme chtěli docílit vytvoření duplexní vrstvy CrN, která by vykazovala podobné vlastnosti a nasimulovat tepelnou zátěž takovéto vrstvy. Tento záměr vytvořit vrstvu CrN nitridací galvanicky vyloučeného povlaku Cr se ukázal jako lichý. Takto zpracované pístní kroužky i experimentální skruže vykazovali naopak snížení tvrdosti. Ve vrstvách galvanického Cr se navíc projevilo smykové pnutí, které způsobovalo vznik trhlin pod úhlem 45. Ve zporézněném Cr s UDDG se tento fakt projevil uzavíráním pórů. Vznik smykových trhlin byl zaznamenán v minimální míře. Galvanicky vyloučené povlaky i po tepelné zátěži nevykazovaly známky adhezního porušování.

Nitridované pístní kroužky byly porovnávány ve stavu po nitridaci, po honování, a po skončení životnostního testu. Při porovnání hloubkových profilů tvrdosti je patrná zvýšená tvrdost PK po skončení životnostního testu zde dosahovala tvrdost o cca 300 jednotek HV<sub>0,1</sub> výše než u nových pístních kroužků. Tato zvýšená tvrdost však velmi rychle klesala na úroveň základního materiálu. Důvod pro vyšší tvrdosti můžeme spatřovat buď v precipitaci sekundárních částic karbidů nebo plastické deformaci čela pístního kroužku. U nových pístních kroužků po honování klesala hodnota tvrdosti oproti pouze nitridovaným PK pravděpodobně z důvodu odstranění tvrdé bílé vrstvy.

Experimentální duplexním pochodem připravené (nitridované a CrN povlakované) PK se shora uváděnými hodnotami tvrdosti okolo 2000HV byly testovány ve firmě Buzuluk a.s. Tyto pístní kroužky bohužel vykazují negativní vlastnosti při zkušebním provozu ve spalovacím motoru. Vysoké predikované hodnoty způsobují špatné zabíhání a vymezování vůlí mezi stěnou válce a pístním kroužkem. Zlepšení vlastností pístních kroužků pro praxi by měla tvrdost pohybující se okolo 1700 HV. Díky tomu by se zvýšila životnost pístních kroužků ve spalovacích motorech nových koncepcí. Při takto vysokých tvrdostech pístních kroužků lze doporučit povrchovou ochranu fosfátováním, aby pístní kroužky měly lepší zabíhavost i korozní ochranu.

Pístní kroužky nejsou jedinou ze základních součástí motoru, při jejichž zdokonalení by se nemělo postupovalo samostatně. Tento prvek motoru je v kontaktu se stěnou válce. Tvrdší a odolnější materiál pístních kroužků může způsobovat zadírání stěny válce a zvyšovat vnitřní tření motoru. Je proto vhodné optimalizovat oba povrchy těchto důležitých strojních součástí.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] MIŠTEROVÁ, H., Změny mechanických vlastností duplexních vrstev, BP, ZČU, 2011
- [2] MACHAČKOVA, K., ŠTĚPANEK, I., HRDY, M., Změny porušování systému tenká vrstva – substrát cyklickou vrypovou při použití různých druhů indentoru Changing of silure of systems thin film – substrate by cyclic scratch test with different kind of indentors, Metal 2006, Plzeň: ZČU, 2006.
- [3] [http://www.sci.muni.cz/chemsekcce/c8870/pdf/Uloha6\\_Chemtepzprac.pdf](http://www.sci.muni.cz/chemsekcce/c8870/pdf/Uloha6_Chemtepzprac.pdf)
- [4] <http://www.keytometals.com/articles/art50.htm>
- [5] SKÁLOVÁ, J., KOUTSKÝ, J., MOTYČKA, V. Nauka o materiálech. Plzeň: ZČU, 2003. ISBN 55-057-03.
- [6] JURČI, P., Chemicko-teplené zpracování ledeburitických nástrojových ocelí pro práci za studena Thermo-chemical processing of ledeburitic cold work steels, Metal 2009, Praha: ČVUT, 5/2009.
- [7] <http://www.povrchoveupravy.cz/2008-02-clanek04.html>
- [8] [http://www.ateam.zcu.cz/Pouziti\\_metody\\_GD-OES.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/Pouziti_metody_GD-OES.pdf)
- [9] <http://www.ateam.zcu.cz/tribologie.html>
- [10] [http://www.metal2014.com/files/proceedings/metal\\_09/Lists/Papers/055.pdf](http://www.metal2014.com/files/proceedings/metal_09/Lists/Papers/055.pdf)
- [11] Alois Holenář, Vojtěch Hrubý, Iontová nitridace v praxi
- [12] JURČI, P., HÁJKOVÁ, P., LODEREROVÁ, M., HORNÍK, J.: Duplexní povlakování nástrojových ocelí – struktura, vlastnosti a zařízení. Metal 2009, Praha: VŠCHT, 2009
- [13] NOVÁK, P., VOJTĚCH, D., ŠERÁK, J., NOVÁK, M., KNOTEK, V. Duplexní povlakování PM nástrojové oceli legované niobem Duplex coating of the niobium-alloyed PM tool steel. Metal 2009, Praha: VŠCHT, 2009.
- [14] VÁLOVÁ, M., SUCHÁNEK, J. Porovnání vlastností duplexních povlaků nanášených na nástrojových ocelích, Povrcháři 2010, 7, s. 4-7.
- [15] PAZDEROVÁ, M., MACÁK, J. Korozní chování plazmově nanášených vrstev. Povrcháři. 2008, 2, s. 2-4. ISSN [http://www.povrchari.cz/kestazeni/200802\\_povrchari.pdf](http://www.povrchari.cz/kestazeni/200802_povrchari.pdf).
- [16] Ing. Václav Hrabák a kolektiv, Pistní kroužky – konstrukce, výroba, provoz
- [17] [http://www.cesomot.cz/doc\\_cz/GOETZE-pistni-krouzky.pdf](http://www.cesomot.cz/doc_cz/GOETZE-pistni-krouzky.pdf)
- [18] [file:///J:/BP%201.3/TRIBOLOGICKA\\_ANALYZA\\_PIN-ON-DISC.pdf](file:///J:/BP%201.3/TRIBOLOGICKA_ANALYZA_PIN-ON-DISC.pdf)
- [19] <http://www.csm-instruments.com/tests-Standards>
- [20] <http://www.mmspektrum.com/clanek/funkcni-chromovani.html>
- [21] <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-62014/tvrde-chromovani-inovace-chromovaciho-procesu.html>