

## Hodnocení povrchových vrstev a povlaků

### Evaluation of Surface Layers and Coatings

Ing. Karel Malaník, CSc.; Ing. Roman Gabor, Ph.D.

MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., 703 00 Ostrava-Vítkovice, detašované pracoviště VÚHŽ a.s., Dobrá, Česká republika

*Řešitelské aktivity Laboratoře povrchových analýz a koroze jsou zaměřeny na výzkum a vývoj metod zkoušení materiálů s řízenými úpravami povrchu. V rámci prováděných činností je využívána zejména řádkovací elektronové mikroskopie s EDS, WDS a EBSD mikroanalýzou a optická emisní spektrometrie s buzením doutnavým výbojem.*

*Hlavním předmětem zájmu jsou otěruvzdorné, kluzné a biokompatibilní povlaky připravované technologií CVD, PA CVD a PVD a povrchové vrstvy získávané mikroobloukovou oxidací Ti a jeho a slitin. Vývoj metod je prováděn zejména v souvislosti s řešitelskými aktivitami VÚHŽ a.s. při zavádění nových typů povrchových úprav, optimalizací technologických procesů a predikci stability povlaků v provozních podmínkách.*

**Klíčová slova:** zkoušení materiálů; vývoj metod; povrchová analýza; SEM; EDS; GDOES; povlak; povrchová vrstva; mikrooblouková anodizace; hloubkový profil; korozní odolnost

*Laboratory of surface analyses and corrosion is focused on research and development of methods for evaluation of materials with controlled surface treatment. Scanning electron microscopy (SEM) with EDS, WDS, EBSD microanalysis and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) are used within the examined activities. As supporting devices the following equipment is used among others: corrosion chambers (climatic and condensation ones) and C/S and O/N/H determinators.*

*Procedures for non standard material testing and evaluation are being developed and introduced into practice on the appropriate devices. GDOES technique deals mainly with the profile elemental analysis of conductive and non conductive layers. SEM procedures with the support of microanalyses are developed and applied for the evaluation of microstructural states and chemical characteristics of different types of materials.*

*The main subjects of interest are wear & abrasion resistant, sliding and biocompatible coatings prepared by CVD, PACVD and PVD technologies and surface layers obtained by spark anodizing of Ti and its alloys. Development of methods is especially carried out in the connection with investigative activities of the company VÚHŽ a.s. focused on innovation of new, advanced types of surface treatments, optimization of technological processes and stability examination of coatings and surface layers in order to consider an operating service life of the surface treated components in industrial conditions. Depth elemental profiles of various types of coatings are reported.*

**Key words:** material testing; development of methods; surface analysis; SEM; EDS; GDOES; coating; surface layer; spark oxidizing; depth profile; corrosion resistance

Vlastnosti produktů významně závisí na stavu povrchu, který je prostředníkem interakce vnějších podmínek a daného materiálu. Povrchové vrstvy se obvykle vytvářejí modifikací základního materiálu. V případě povlaků se jedná o odlišný materiál nanesený na základní materiál – substrát. Jeho kvalita výrazně ovlivňuje výsledné vlastnosti finálních výrobků. Stejně materiály mohou za srovnatelných podmínek vykazovat zcela odlišně chování.

U přirozeně vznikajících nebo záměrně vytvářených povrchových vrstev a povlaků je v rámci sledování jejich jakostních parametrů nezbytná znalost jejich chemického složení a strukturních vlastností. Problematika povrchové analýzy a koroze byla původně řešena ve

skupině Třinecké železářny a Moravia Steel (TŽ-MS) na jednotlivých pracovištích, schopných zpravidla provádět jen dílčí hodnocení. Komplexní řešení nabídlo v rámci projektu RMTVC vytvoření Laboratoře povrchových analýz a koroze (LPAaK) s novým vybavením a širokou nabídkou operativních služeb.

LPAaK je orientována na rozvoj metod pro analýzu povrchů a na studium korozních procesů různých typů materiálů. Její činnosti mají charakter zejména aplikovaného výzkumu s následným transferem poznatků a posílení spolupráce s aplikační sférou v průmyslu. Výsledky jsou cíleně využívány jak v rámci řešení řady výzkumných programů, tak i při komerčních aktivitách LPAaK.

## Základní údaje o experimentálním vybavení

Klíčovou roli ve vybavení LPAAK hraje rastrovací elektronový mikroskop (SEM) Quanta 450 FEG s mikroanalytickým systémem a optický emisní spektrometr s buzením doutnavým výbojem LECO GDS 850A. Jako podpůrná zařízení jsou využívány zejména korozní komory (klimatická a kondenzační) a analyzátoři C/S a N/O/H.

SEM s autoemisním zdrojem je určen pro generování a snímání informací z povrchů vodivých a nevodivých materiálů. Vysokorozlišovací nízkovakuový SEM s rozšířením nízkého vakua umožňuje charakterizovat širokou škálu vzorků, provádět dynamické experimenty a analýzy in situ. SEM je vybaven integrovaným mikroanalytickým systémem s energiově disperzním analyzátořem (EDX), vlnově disperzním analyzátořem (WDX) a technikou difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD). Je vhodným nástrojem k hodnocení struktury a elementární analýze/mapování povrchů a hloubkových profilů.

Optický emisní spektrometr s buzením doutnavým výbojem využívá fyzikální proces odprašování jak k analýze objemového složení, tak k analýze povrchu a hloubkových elementárních koncentračních profilů širokého spektra materiálových matic. Práce v modech SDPA (kvalitativní profil) resp. QSDPA (kvantitativní profil) umožňují získat v řadě aplikací jedinečné informace, které jinými technikami prakticky v tomto rozsahu nelze obdržet. Metodu lze aplikovat k analýze kovových, popř. nekovových materiálů, vykazuje jedinečný poměr mezi rychlostí analýzy a množstvím stanovovaných prvků při zachování dostatečné citlivosti.

Korozní komory jsou využívány pro korozní a teplotně-vlhkostní zkoušky odolnosti materiálů v rámci sledování procesů korozní degradace, stárnutí, poruchovosti a jiných poškození kovových i organických materiálů, výrobků a systémů povrchové ochrany v různých klimatických a korozních podmínkách (modelující vlivy různých parametrů prostředí během provozního využití v běžných i extrémních podmínkách včetně skladování, přepravy).

Výzkumné a vývojové aktivity LPAAK jsou zaměřeny v rámci uvedeného experimentálního vybavení na metody stanovení hloubkového profilu elementárního složení a mikrostruktury povrchových vrstev, a to např. při studiu procesů tvorby oxidických vrstev, stability ochranných vlastností vrstev v různých typech prostředí, kvalitu a charakter spojení přechodových vrstev povlaků, vícevrstevných a sendvičových materiálů případně návarů. Řešeny jsou i další problémy související s chemickým a fyzikálním zpracováním, resp. řízenými úpravami povrchu.

## Aplikace metod

V rámci prováděných aktivit a k získání nových poznatků bylo využito zejména optické emisní spektrometrie s buzením doutnavým výbojem (GDOES) a řádko-

vací elektronové mikroskopie s EDS, WDS a EBSD mikroanalýzou. Na příslušných zařízeních byla vyvinuta, ověřena a zavedena řada metodik pro nestandardní i komerční hodnocení povlaků a povrchových vrstev.

U techniky GDOES to byla především  $\theta$  profilová elementární analýza povlaků a přechodových vrstev. Byla zavedena i profilová analýza GDOES velmi tenkých vrstev – tzv. sliding method (řádově v desítkách nm).

Metody SEM s mikroanalýzou byly aplikovány při hodnocení mikrostrukturních stavů a chemických charakteristik různých typů materiálů. Byly zavedeny mj. techniky LFD (na nevodivé materiály), ESEM (nízké vakuum, nevodivé environmentální vzorky), mapping – rozložení prvků, techniky zpětně odražených elektronů a WDS – kalibrace a ověřování pro použití v rámci chemických a metalografických zkoušek při hodnocení materiálů, EBSD – ve spojení s EDS charakterizace mikrostruktury Ti slitin. S využitím softwarových možností SEM byly charakterizovány mikrostrukturní stavy materiálu (orientace zrn) po předchozí metalografické přípravě. Automatizovaná částicová analýza byla aplikována k měření velikosti, počtu a elementárního složení částic.

## Vývoj metod a možnosti dalších aplikací

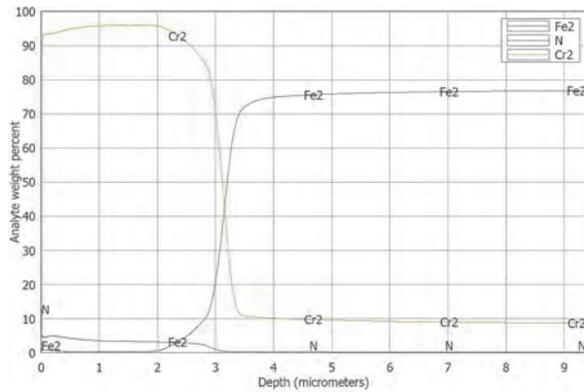
Vlastní aktivity LPAAK jsou zaměřeny na výzkum a vývoj metod pro hodnocení vlastností materiálů s řízenými úpravami povrchu. Týkají se zejména ořezných, kluzných a biokompatibilních povlaků připravených technologií CVD, PA CVD a PVD. Další klíčovou činností je hodnocení povrchových vrstev připravovaných mikroobroubkovou oxidací Ti a jeho slitin.

Vývoj metod je prováděn zejména v souvislosti s řešitelskými aktivitami Coating centra VÚHŽ a.s., při

- optimalizaci technologií povlakování,
- zavádění nových typů povlaků a vývoji technologie,
- ověření stability povlaků v rámci hodnocení životnosti dílů s povrchovou úpravou v provozních podmínkách a v rámci vývoje technologie tvrdé anodizace Ti (mikroobroubková oxidace), problematika řešená v Laboratořích a zkušebnách VÚHŽ a.s.

## Analýza ořezných povlaků

Byly vyvinuty a zavedeny zkušební metodiky hodnocení povlaků odolných proti ořezu aplikovaných za účelem zvýšení životnosti obráběcích, řezných, tvářecích a lisovacích nástrojů, spojovacích součástí apod. Jednalo se o testování povlaků PVD, PA CVD a CVD na bázi karbidů, nitridů a boridů, jako je TiC, TiN, TiCN, CrN, Cr<sub>2</sub>N, TiBN-TiB<sub>2</sub>, AlTiN, a povlaků na bázi Zr. Výsledky elementární profilové analýzy GDOES (vodivý materiál, buzení stejnosměrným zdrojem) jsou prezentovány na obr. 1.



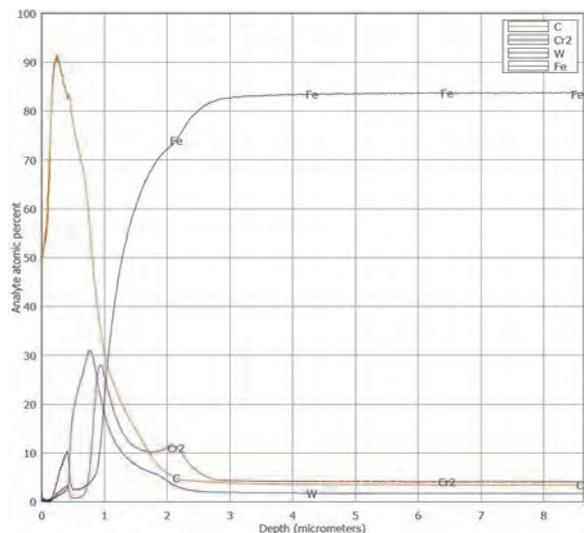
Obr. 1 Profilová analýza povlaku Cr<sub>2</sub>N, substrát nástrojová ocel  
Fig. 1 Profile analysis of Cr<sub>2</sub>N coating, tool steel substrate

Pozornost byla rovněž věnována hodnocení přípravy povrchů substrátu před vlastní depozicí povlaků a hodnocení korozní odolnosti otěruvzdorných povlaků včetně ověření vlivu tepelného zatížení povlaků při pracovní teplotě (zkoušky v solné mlze, cyklické kondenzační testy).

### Analýza kluzných povlaků

Výzkumné aktivity při řešení této problematiky se týkají zejména hodnocení chemických, strukturních a mechanických vlastností povlaků pro speciální aplikace v automobilovém průmyslu, a to DLC standardní a dopované Si, např. pro povrchovou úpravu dřevních závěsů, zámek pro ozubená kola převodovek, díly motorů. Rovněž byly realizovány zkušební programy korozních zkoušek sérií vzorků s otěruvzdornými a kluznými povlaky různého provedení v různých materiálových kombinacích.

Příklad aplikace metody pro stanovení elementárních hloubkových profilů v DLC povlaku s mezivrstvou pomocí GDOES (nevodivý materiál, buzení vysokofrekvenčním zdrojem) je prezentován na obr. 2.



Obr. 2 Profilová analýza DLC povlaku s mezivrstvami na bázi W a Cr, substrát nástrojová ocel  
Fig. 2 Profile analysis of DLC coating with interlayers on the base of W and Cr, tool steel substrate

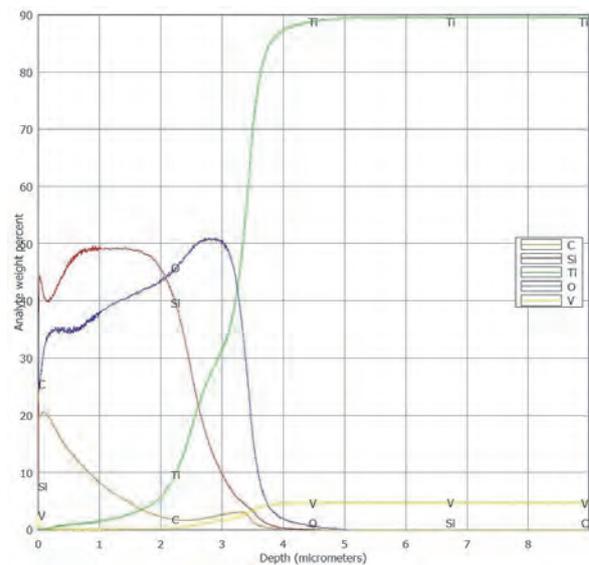
### Analýza biokompatibilních povlaků a povrchových vrstev

V současné době probíhá výzkum a vývoj metod pro hodnocení povrchových vlastností v rámci zavádění výroby povlaků PVD vhodných pro zdravotnické prostředky – vrtáky do kostí, frézy, řezné nástroje pro ortopedii, onkologii a stomatologii, vodící pouzdra, zkušební díly implantátů s úpravou DLC s novou mezivrstvou a aplikace multivrstvých povlaků na bázi TiN, TiCN a TiAlN pro austenitické korozivzdorné oceli i HSS oceli.

Rovněž byla věnována pozornost vývoji metody pro hodnocení povrchových vrstev na slitině Ti6Al4V připravených mikroobloukovou oxidací pro aplikace ve zdravotnictví (traumatologie).

Byly specifikovány možnosti testování korozních vlastností povlaků navrhovaných pro biomedicínské aplikace a testovány vybrané typy těchto povlaků.

Na obr. 3 jsou uvedeny výsledné koncentrační elementární hloubkové profily (GDOES – RF zdroj) oxidické vrstvy připravené technikou mikroobloukové oxidace.



Obr. 3 Profilová analýza oxidické vrstvy na slitině Ti6Al4V  
Fig. 3 Profile analysis of oxide layer on Ti6Al4V alloy

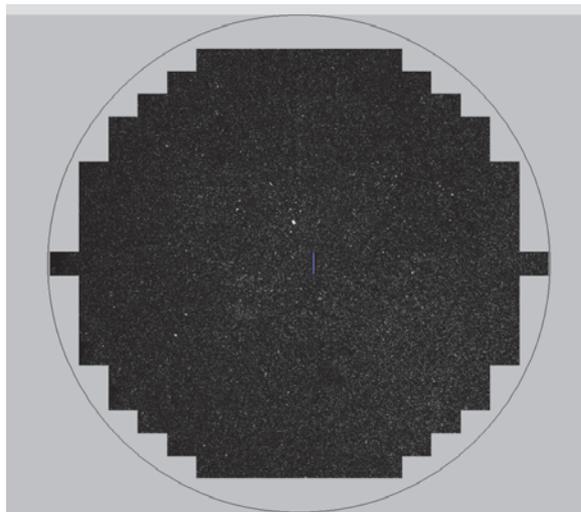
Koncentrační profily sledovaných prvků potvrdily, že po mikroobloukové oxidaci je na povrchu (do hloubky 3 μm) přítomna oxidická vrstva s výrazně zvýšeným obsahem Si, zatímco tenká vrstva spojená se substrátem je již založena na bázi TiO<sub>2</sub>. Jak ukázaly další provedené experimenty (SEM, EDS, zkouška přilnavosti – Mercedes test), povlak se skládá z vnější porézní tenké vrstvy a tzv. mezivrstvy, která je dobře ukotvena na substrátu (Ti6Al4V).

Výsledky ukazují, že zavedená metoda profilové analýzy je vhodná k hodnocení efektivity odstraňování nežádoucí pórovité vrstvy při finalizaci povrchu produktů pro traumatologické aplikace.

## Částicová analýza

V průmyslových aplikacích se s metodou částicové analýzy nejčastěji setkáme při hodnocení čistoty povrchů komponent, které jsou součástí oběhových okruhů automobilových systémů. Postup hodnocení čistoty povrchů jednotlivých komponent podle ISO 16232:2006 umožňuje stanovit přítomnost částic podle požadavku na jejich kritickou velikost, počet a celkovou hmotnost. Kontaminanty (nečistoty) jsou z povrchu hodnocených materiálů uvolňovány pomocí ultrazvuku ve zvoleném médiu (podle zadání zákazníka). V průběhu testu dochází k převedení částic na membránový filtr (vakuová filtrace) o průměru 47 mm s deklarovanou pórovitostí 0.5 μm s následným gravimetrickým stanovením. Částice deponované na filtru (obr. 4) jsou následně hodnoceny z pohledu velikosti za použití SEM a potřebného softwaru. V tab. 1 jsou uvedeny výsledky stanovení distribuce částic dle jejich velikosti na filtru, dílu a hodnocené ploše (1 000 cm<sup>2</sup> dle ISO 16232). Míra znečištění je vyhodnocena na základě ISO 16232-10

a umožňuje zákazníkovi prokázat požadované přípustné znečištění povrchu.



Obr. 4 Rozložení částic na filtru  
Fig. 4 Particles distribution on the filter

Tab. 1 Stanovená distribuce velikosti částic (převedena 1000 cm<sup>2</sup> dle ISO 16232)

Tab. 1 Assessed particle size distribution (converted to 1000 cm<sup>2</sup> according to ISO 16232)

Průměr (μm)	Třída velikosti (μm)	Vzorky					
		na filtru		na dílu		na ploše 1000 cm <sup>2</sup>	
		částice		částice		částice	
		organické	kovové	organické	kovové	organické	kovové
5 ≤ x < 15	B	121 133	64 896	15 142	8 112	109 722	58 783
15 ≤ x < 25	C	45 506	10 585	5 688	1 323	41 219	9 588
25 ≤ x < 50	D	23 952	3 738	2 994	467	21 696	3 386
50 ≤ x < 100	E	4 159	720	520	90	3 767	652
100 ≤ x < 150	F	197	61	25	7,6	178	55
150 ≤ x < 200	G	12	12	1,5	1,5	11	11
200 ≤ x < 400	H	2	1	0,3	0,1	1,8	0,9
400 ≤ x < 600	I	-	-	-	-	-	-
600 ≤ x < 1000	J	-	-	-	-	-	-
1 000 ≤ x	K	-	-	-	-	-	-

Tab. 2 Výsledné kódy míry znečištění

Tab. 2 Final codes of contamination level

	CCCC (Kód míry znečištění):
Kovové částice	A(B16/C14/D12/E10/F6/G4/H0)
Organické částice	A(B17/C16/D15/E12/F8/G4/H1)

## Závěr

Zavedené metody pro analýzu povrchových vlastností materiálů jsou využívány pro hodnocení efektivity technologických procesů a kvality výrobků v řadě průmyslových odvětví, zejména v automobilovém strojírenském a hutním průmyslu. V rámci řešitelských aktivit jsou získávány nové poznatky o tvorbě a vlastnostech povrchových vrstev, kvalitě a charakteru povlaků, chemické a korozní odolnosti, vlivu technologie výroby na vlastnosti produktů apod. Výsledky vývoje metod

povrchových analýz jsou rovněž operativně využívány v rámci expertizních aktivit při řešení aktuálních technologických problémů, poruch a havárií.

## Poděkování

Výsledek výzkumu, vývoje a inovací byl dosažen s využitím institucionální podpory na rozvoj výzkumné organizace poskytované „Ministerstvem průmyslu a obchodu“.

Tato práce vznikla při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

## Literatura

- [1] LIU, X., CHU, P. K., DING, CH. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*, 47 (2004), 49–121. ISSN 0927-796X.

- [2] OH, H. J., LEE, J. H., JEONG, Y., KIM, Y. J., CHI, CH. S. Microstructural characterization of biomedical titanium oxide film fabricated by electrochemical method. *Surface and Coatings Technology*, 198 (2005), 247–252. ISSN 0257-8972.
- [3] GABOR, R., VLČKOVÁ, I., MALANÍK, K., MICHENKA, V., MARVAN, J., DOUBKOVÁ, M., PAŘÍZEK, M.; BAČÁKOVÁ, L. Výzkum a vývoj přípravy a hodnocení anodické vrstvy na titanové slitině Ti6Al4V. *Hutnické listy*, 68 (2015) 6, 84–92. ISSN 0018-8069.
- [4] GABOR, R., MALANÍK, K. Principy a aplikace částicové analýzy pro hodnocení nečistot povrchů. *Hutnické listy*, 66 (2013) 6, 51–55. ISSN 0018-8069.
- [5] FALTÝNKOVÁ, L., GABOR, R. Stanovení koncentrace prvků v závislosti na analyzované hloubce s využitím techniky GDOES. *Hutnické listy*, 67 (2014) 6, 63–66. ISSN 0018-8069.

---

## Thyssenkrupp se stává u brazilské ocelárny jediným u kormidla

*Börsen-Zeitung*

06.04.2016

Thyssenkrupp se stává jediným majitelem stále ještě deficitní ocelárny CSA v Brazílii. Essenský koncern se dohodl se svým brazilským partnerem Vale o převzetí 26,87 % akcií, které doposud kontroloval těžařský obr. Podle sdělení podniku, byla zaplacená jen symbolická cena. Koncern Vale se na miliardové špatné investici, která u Thyssenkrupp vyvolala existenční krizi, podílel původně 10 %. Těžařský koncern pak v roce 2009 svůj podíl za zaplacení 965 milionů € navýšil na 27 %. Thyssenkrupp se již v roce 2013 pokoušel problémového podniku zbavit, nenašel ale žádného kupce, což bylo zaviněno i komplexními smlouvami s brazilským partnerem. Jako jediný vlastník má teď německý koncern mnohem lepší šance ocelárnu prodat.

## Koncentrace na Rusko

*Stahlmarkt*

07.04.2016

Pro majitele Severstal Alexeje Mordašova bylo jedno z největších životních zklamání, když vlastníci lucemburské Arcelor SA v roce 2006 odmítli jeho nabídku na zakoupení 30 % akcií a upřednostnili převzetí holandské Mittal Steel Company. Dnes již miliardář není z tohoto spojení tak nešťastný. Dnešní padesátník změnil po odmítnutí z Lucemburku svoji strategii. Důležitější než nákupy v zahraničí se mu stal jednak vývoj podniku přímo v Rusku a zvyšování efektivity. Mordašov profituje z velmi příznivých rámcových podmínek. Zatímco konkurenti z mnoha světových regionů trpí pod vysokými exporty z Číny a slabým růstem, daří se Rusům díky historicky slabému rublu podstatně lépe. Mzdy a většinu ostatních výdajů platí v rublech, ale za svoje exporty dostávají dolary a eura. Akciový kurs Severstalu na londýnské burze sice v roce 2015 spadl o 20 %, jiným výrobcům oceli se vedlo mnohem hůř. S Ebitda marží 33 % disponuje Severstal jednou z nejvyšších marží celého odvětví. Kromě toho má Severstal jedno z nejnižších zadlužení.

## Čínská ocel ohrožuje evropské hutě

*www.deutschlandfunk.de*

10.04.2016

Čína se v posledních deseti letech stala z největšího dovozce oceli jejím největším exportérem. Kvůli tomu se snižuje cena oceli na světovém trhu, což ohrožuje ocelářské podniky v Evropě. Ty se současně obávají i možné reformy obchodu s emisními právy. Ocel je dnes celosvětově v obrovském přebytku. Od začátku druhého tisíciletí se celosvětová výroba zvětšila na dvojnásobek na zhruba 1,6 miliardy tun v roce 2015. Asi polovina oceli se vyrábí v Číně, kde se začátkem stavebního boomu a rychlé industrializace rostly ocelárny jako houby po dešti. Až do roku 2013 si svoji ocel Čína dokázala sama spotřebovat. „Největším problémem dnešního stavu je, že čínská ocel se na náš trh dostává s dumpingovými cenami,“ říká Andreas Goss, šéf Thyssenkrupp Steel. „Čínské ocelárny jsou většinou státní podniky, kde pracují miliony lidí. Stát proto udržuje i nerentabilní podniky při životě díky půjčkám, daňovým úlevám a nízkým cenám energie. Tyto firmy často vyrábějí ocel, kterou nikdo nepotřebuje, dávají ale milionům lidí práci.“ Stejný problém jako Čína má i mnoho evropských zemí. Výroba oceli je extrémně závislá na konjunktúře. Hlavními odběrateli jsou automobilní průmysl, stavebnictví a strojírenství. A i v Evropě dnes existuje mnoho přebytečných ocelářských kapacit.