



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta strojní



# STUDIUM VLASTNOSTÍ TENKÝCH VRSTEV A JEJICH APLIKACE V MEDICÍNĚ

## Diplomová práce

*Studijní program:* N2301 – Strojní inženýrství  
*Studijní obor:* 2301T048 – Strojírenská technologie a materiály  
*Autor práce:* **Bc. Tomáš Blažek**  
*Vedoucí práce:* prof. Ing. Petr Louda, CSc.



# STUDY OF THE PROPERTIES OF THIN FILMS AND THEIR MEDICAL APPLICATIONS

## Diploma thesis

*Study programme:* N2301 – Mechanical Engineering  
*Study branch:* 2301T048 – Engineering Technology a Materials  
*Author:* **Bc. Tomáš Blažek**  
*Supervisor:* prof. Ing. Petr Louda, CSc.



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta strojní  
Akademický rok: 2014/2015

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Blažek**  
Osobní číslo: **S13000430**  
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**  
Studijní obor: **Strojírenská technologie a materiály**  
Název tématu: **Studium vlastností tenkých vrstev a jejich aplikace v medicíně**  
Zadávající katedra: **Katedra materiálu**

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

1. Proveďte rešerši v oblasti plasmou nanášených vrstev a plasmou nanášených vrstev pro implantáty.
2. Vyberte vhodné substráty a vrstvy pro medicínu.
3. Proveďte depozici plasmou nanášených vrstev.
4. Proveďte hodnocení vybraných vlastností tenkých vrstev (hodnocení kvality povrchu a tloušťky tenkých vrstev).
5. Diskutujte dosažené výsledky.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**  
Rozsah pracovní zprávy: **40 - 50 stran**  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**  
Seznam odborné literatury:

[1] **BLICHARSKI, M.** *Inżynieria materiałowa.* Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2004. ISBN 83-204-2995-1

[2] **SEDLÁČEK, V.** *Povrchy a povlaky kovů,* Praha: Ediční středisko ČVUT Praha, 1992.

[3] *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine.* 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2004, 851 s. ISBN 01-258-2463-7

[4] **GRABARCZYK, J.** *Podstawy syntezy biowarstw węglowych w skały przemysłowej dla chirurgii kostnej.* Łódź: Politechnika Łódzka, 2012.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Petr Louda, CSc.**

Katedra materiálu

Konzultant diplomové práce: **Ing. Totka Bakalová, Ph.D.**

Ostatní konzultanti: **Ing. Lukáš Voleský**

Datum zadání diplomové práce: **14. listopadu 2014**

Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2015**

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld  
děkan



prof. Ing. Petr Louda, CSc.  
vedoucí katedry

V Liberci dne 14. listopadu 2014

## Prohlášení

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

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

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

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

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

Datum:

Podpis:

## Poděkování

*Tímto bych chtěl poděkovat prof. Ing. Petru Loudovi, CSc. za odborné vedení a veškeré rady poskytnuté v průběhu realizace této diplomové práce. Je mou milou povinností poděkovat také Ing. Totce Bakalové, Ph.D. a Ing. Lukáši Voleskému za odbornou pomoc, trpělivost a čas, který mi při práci věnovali. Dále bych rád také poděkoval Ing. Davidu Pospíšilovi a Ing. Pavlu Kejzlarovi Ph.D.*

*Srdečné poděkování patří také celé mé rodině a nejbližším přátelům, jejichž podpora pro mne byla hnací silou po celou dobu studia.*

## **Anotace**

Téma této diplomové práce je zaměřeno na studium vlastností tenkých vrstev a jejich aplikace v medicíně. Teoretická část se zabývá materiály používanými pro lékařské aplikace a popisuje povlaky vhodné pro implantáty. Zvýšená pozornost je věnována také technologiím pro tvorbu tenkých vrstev a hodnocení jejich vlastností. Experimentální část spočívá v nanesení vybraných tenkých vrstev na zvolené substráty a vyhodnocení jejich vlastností. Výsledkem je porovnání vlastností různých druhů vrstev, vhodných pro aplikaci v medicíně.

## **Klíčová slova**

Tenkové vrstvy, implantáty, biokompatibilní materiály, PVD a CVD technologie

## **Annotation**

The theme of this thesis is focused on the study of the properties of thin films and their application in medicine. The theoretical part deals with materials used for medical applications and describes coatings suitable for implants. Much attention is also paid to technologies for the production of thin films and evaluation of their qualities. The experimental part consists in applying a selected thin layers on selected substrates, and the evaluation of their properties. The final results present the comparison of characteristics of different types of coatings suitable for medicine use.

## **Key words**

Thin films, implants, biocompatible materials, PVD and CVD technologies

# OBSAH

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Úvod</b> .....                                 | <b>12</b> |
| <b>2. Biokompatibilní materiály</b> .....            | <b>13</b> |
| 2.1 Kovové materiály pro biomedicínské aplikace..... | 15        |
| 2.1.1 Korozivzdorné oceli.....                       | 16        |
| 2.1.2 Kobaltové slitiny .....                        | 17        |
| 2.1.3 Titan a jeho slitiny .....                     | 19        |
| <b>3. Tenké vrstvy v medicíně</b> .....              | <b>21</b> |
| 3.1 Hydroxyapatitové vrstvy .....                    | 22        |
| 3.2 Uhlíkové vrstvy podobné diamantu (DLC) .....     | 23        |
| 3.3 Další druhy vrstev pro lékařské aplikace.....    | 25        |
| 3.3.1 Povlaky TiN .....                              | 25        |
| 3.3.2 Povlaky TiAlN .....                            | 26        |
| 3.3.3 Povlaky AlTiN .....                            | 26        |
| 3.3.4 Povlaky CrN.....                               | 26        |
| 3.3.5 Povlaky ZrN.....                               | 27        |
| 3.3.6 Povlaky Ti.....                                | 27        |
| 3.3.7 Povlaky TiCN.....                              | 28        |
| <b>4. Technologie nanášení tenkých vrstev</b> .....  | <b>29</b> |
| 4.1 Metoda chemické depozice (CVD).....              | 30        |
| 4.2 Metoda fyzikální depozice (PVD) .....            | 32        |
| 4.2.1 Napařování (evaporation) .....                 | 33        |
| 4.2.2 Naprašování (sputtering) .....                 | 36        |
| 4.2.3 Iontová implantace.....                        | 38        |
| 4.3 Metoda PACVD.....                                | 39        |
| 4.4 Metoda RF PACVD/MS.....                          | 40        |



|   |           |
|---|-----------|
| <b>5. Hodnocení vlastností tenkých vrstev.....</b>  | <b>41</b> |
| 5.1 Měření tloušťky vrstvy .....                    | 41        |
| 5.2 Měření mikrotvrdosti.....                       | 42        |
| 5.3 Hodnocení adhezně-kohezního chování.....        | 43        |
| 5.4 Tribologická analýza .....                      | 45        |
| 5.5 Chemické složení.....                           | 46        |
| <b>6. Experimentální část.....</b>                  | <b>47</b> |
| 6.1 Charakteristika povlakovaných ocelí.....        | 47        |
| 6.2 Příprava vzorků .....                           | 48        |
| 6.3 Depozice vrstev.....                            | 49        |
| 6.4 Analýza chemického složení.....                 | 51        |
| 6.5 Tloušťka tenkých vrstev .....                   | 53        |
| 6.6 Nanotvrdost vrstev .....                        | 55        |
| 6.7 Adhezní vlastnosti povlaků.....                 | 57        |
| 6.8 Charakteristika morfologie povrchu vrstev ..... | 59        |
| 6.9 Tribologická analýza povlaků .....              | 63        |
| 6.9.1 Hodnocení koeficientu tření vrstev.....       | 65        |
| 6.9.2 Opotřebení kuličky .....                      | 67        |
| 6.9.3 Opotřebení povrchu vzorků.....                | 69        |
| <b>7. Diskuse a shrnutí výsledků.....</b>           | <b>74</b> |
| <b>8. Závěr .....</b>                               | <b>78</b> |
| <b>Literatura.....</b>                              | <b>79</b> |

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

|        |  |   |
|--------|--|---|
| a-C    | <i>ang. Amorphous Carbon</i>                           | Amorfní uhlík                                 |
| a-C:H  | <i>ang. Hydrogenated a-C</i>                           | Hydrogenovaný a-C                             |
| AE     | <i>ang. Acoustic Emission</i>                          | Akustická emise                               |
| AFM    | <i>ang. Atomic Force Microscopy</i>                    | Mikroskopie atomárních sil                    |
| AISI   | <i>ang. American Iron and Steel Institute</i>          | Americký ústav železa a oceli                 |
| ASTM   | <i>ang. American Society for Testing and Materials</i> | Americká společnost pro zkoušení a materiály  |
| COF    | <i>ang. Coefficient of Friction</i>                    | Koeficient tření                              |
| CP-Ti  | <i>ang. Commercial pure titanium</i>                   | Komerčně čistý titan                          |
| CVD    | <i>ang. Chemical Vapor Deposition</i>                  | Chemická depozice z par                       |
| DLC    | <i>ang. Diamond Like-Carbon</i>                        | Uhlíkové vrstvy podobné diamantu              |
| HA     | <i>ang. Hydroxyapatite</i>                             | Hydroxiapatit                                 |
| HF CVD | <i>ang. Hot Filament Chemical Vapor Deposition</i>     | Chemické nanášení povlaků se žhavicím vláknem |
| LI CVD | <i>ang. Laser-Induced Chemical Vapor Deposition</i>    | Laserem indukované chemické nanášení povlaků  |
| HSS    | <i>ang. High Speed Steel</i>                           | Rychlořezná ocel                              |

|         |  |  |
|---------|--|--|
| MS      | <i>ang. Magnetron Sputtering</i>                         | Magnetronové naprašování                         |
| MT CVD  | <i>ang. Medium Temperature Chemical Vapor Deposition</i> | Chemické nanášení povlaků za středních teplot    |
| MW CVD  | <i>ang. Microwave Assisted Chemical Vapor Deposition</i> | Mikrovlnné plazmatické chemické nanášení povlaků |
| PA CVD  | <i>ang. Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition</i>    | Chemická depozice z par podporovaná plazmou      |
| PEEK    | <i>ang. Polyetheretherketone</i>                         | Polyetheretherketon                              |
| PEKK    | <i>ang. Polyetherketoneketone</i>                        | Polyetherketonketon                              |
| PE-UHMW | <i>ang. Ultra High Molecular Weight Polyethylene</i>     | Polyethylen s maximální molekulovou hmotností    |
| PVD     | <i>ang. Physical Vapor Deposition</i>                    | Fyzikální depozice z par                         |
| RF      | <i>ang. Radio Frequency</i>                              | Radiová frekvence                                |
| SEM     | <i>ang. Scanning Electron Microscopy</i>                 | Skenovací elektronová mikroskopie                |
| ta-C    | <i>ang. Tetrahedral amorphous Carbon</i>                 | Tetraedrický amorfni uhlík                       |
| TiCN    | <i>ang. Titanium Carbonitride</i>                        | Karbonitrid titanu                               |
| TiN     | <i>ang. Titanium Nitride</i>                             | Nitrid titanu                                    |

# 1. Úvod

V současné době je lékařství na tak pokročilé úrovni, že náhrada poškozených částí lidského těla pomocí implantátů je běžnou záležitostí. Implantáty jsou často využívány v ortopedii, traumatologii, stomatologii a dalších lékařských oborech. Můžeme se s nimi setkat například v podobě náhrad kolenních a kyčelních kloubů, dále ve formě kostních šroubů, hřebů a dlah. Velmi využívané jsou také zubní implantáty, cévní náhrady nebo umělé srdeční chlopně.

Základní požadavek přitom je, aby implantát byl vyroben z materiálu, který je pro lidské tělo přijatelný. Pokud se tak nestane, dochází k imunitní odpovědi organismu, jež má za následek nepříznivé reakce. Obsah některých prvků, jako jsou Ni, Cr a Co vyvolávají u mnoha lidí alergické reakce. Obzvláště nikl je silným alergenem, a pokud se dostane do organismu, může vyvolat řadu nepříznivých reakcí, brzdit procesy hojení a v krajních případech může dojít až k odmítnutí implantátu [1].

Běžně využívané biokompatibilní materiály jsou zejména kovy a jejich slitiny, keramika a polymery. Některé kovové slitiny mají řadu vynikajících mechanických vlastností a snadnou zpracovatelnost, nevýhodou jsou však horší chemické a biologické vlastnosti způsobené obsahem alergenních prvků. Jednou z možností jak kombinovat výhodné vlastnosti jednotlivých materiálů je pokrytí povrchu implantátu ochrannou vrstvou. Můžeme tak spojit potřebné mechanické vlastnosti kovových slitin spolu s optimálními chemickými a biologickými vlastnostmi, které má například biokeramika. Dále lze pomocí povlaků zlepšovat např. třecí vlastnosti, které jsou důležité především u třecích dvojic kloubních implantátů. Významným požadavkem je přitom pevné spojení vrstvy s implantátem, protože jen nepatrné odhalení kovového jádra implantátu, může vést k uvolňování iontů z povrchu implantátu do organismu.

Navzdory znalostem o nebezpečích, která kovovým implantátem vnášíme do těla, ve většině případů neexistuje dostatečně vhodná alternativa. Je tedy důležité věnovat pozornost úpravám povrchu kovových implantátů. Využití tenkých vrstev v medicíně je proto velmi aktuálním tématem, kterým se zabývá mnoho vědeckých pracovišť po celém světě. Jejich využití je přínosné nejen pro implantáty, ale také pro nejrůznější druhy chirurgických nástrojů a pomůcek.

## 2. Biokompatibilní materiály

Snášenlivost látek v biologickém prostředí označujeme jako *biokompatibilitu*. Tato vlastnost je požadována u materiálů přicházejících do styku s lidským organismem. Zvláště u implantátů, chirurgických nástrojů a dalších lékařských pomůcek musí být zaručena dostatečná míra biokompatibility.

Z hlediska biologické tolerance lze biokompatibilní materiály rozlišit na:

- **Biotolerantní materiály** - jsou snášenlivé pro živou tkáň. Při vhojování implantátů z těchto materiálů dochází ke vzniku různě silné spojovací vazivové vrstvy mezi kostí a implantátem, která není příliš vhodná z důvodu dlouhodobého hojení (tzv. fibriogeneze). Prvními používanými materiály této skupiny byly drahé kovy (Au, Pt), jejichž značnou nevýhodou jsou nedostačující mechanické vlastnosti a vysoká cena. Změnu v tomto ohledu přineslo použití korozivzdorné oceli na bázi Ni-Cr. Nicméně i tato alternativa měla nevýhodu v podobě obsahu škodlivých prvků (karcinogenní Ni, Cr). Náhradu za oceli umožnily slitiny Co (Vitallium, Inertium). Dnes je pozornost zaměřena na stabilizaci povrchu a povrchové úpravy těchto materiálů. <sup>[2]</sup>
- **Bioinertní materiály** - jsou biologicky neaktivní materiály, které tkáň dokáže plně akceptovat. Na rozdíl od biotolerantních materiálů zde nedochází při vhojování ke vzniku vazivové vrstvy. Typickým bioinertním materiálem je titan a jeho slitiny, tantal, uhlíkové materiály a oxidické keramiky na bázi hliníku nebo zirkonia. <sup>[2]</sup>
- **Bioaktivní materiály** - jedná se o biologicky reaktivní materiály. Jejich implantací do kostí se z kosti samotné uvolňují zejména kalciové a fosfátové ionty. Dochází k fyzikálně-chemickému spojení mezi kostí a implantátem (tzv. biointegraci). Mezi používané materiály této skupiny patří hydroxyapatitová keramika, tri- a tetrakalciumfosfátová keramika, bioaktivní sklokeramika. <sup>[2]</sup>

Na materiály využívané v medicíně jsou kladeny velmi specifické nároky jak z hlediska biologické nezávadnosti, tak i mechanických vlastností. Na základě výsledků materiálového výzkumu a klinických studií jsou dnes všeobecně kladeny na biokompatibilní materiály pro medicínu následující nároky:

- nesmí iniciovat žádné škodlivé reakce ve tkáních obklopujících implantát;
- musí být neškodné pro organismus, tzn. nekarcinogenní, netoxické, nealergenní, nezpůsobující zánětlivé projevy;
- chemicky stálé a inertní;
- vhodné mechanické vlastnosti dle aplikace, např. pevnost, tvrdost, houževnatost, odolnost proti opotřebení, únavová pevnost atd.;
- specifické fyzikální vlastnosti, např. rentgenkontrastní chování, tvarová paměť apod.;
- vhodné tribologické vlastnosti;
- dobrá zpracovatelnost;
- přijatelná cena. [2, 3, 4]

### Skupiny biokompatibilních materiálů

Biokompatibilní materiály je možno rozdělit do skupin podle obr. 2.1. Každá skupina má své specifické vlastnosti. Z důvodu rozsahu této práce bude dále věnována pozornost pouze materiálům na bázi kovů, které mají v implantologii nezastupitelnou úlohu.



Obr. 2.1: Skupiny biokompatibilních materiálů

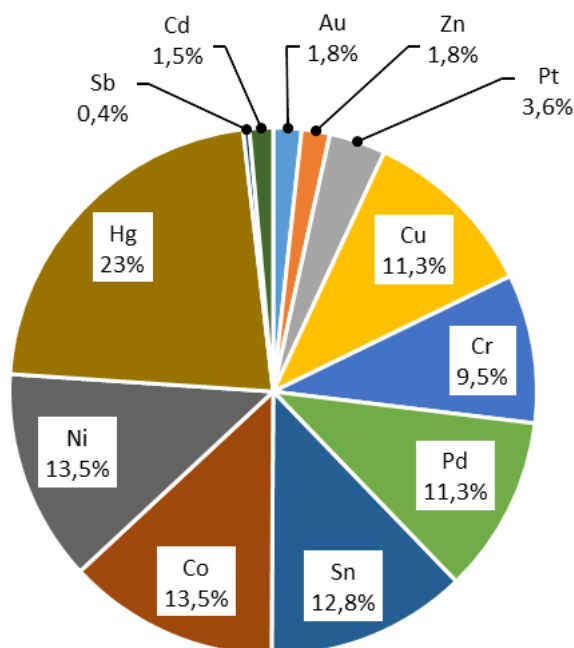
## 2.1 Kovové materiály pro biomedicínské aplikace

Biokompatibilní materiály na bázi kovů se vyznačují především dobrými mechanickými vlastnostmi a bývají často využívány např. pro kloubní náhrady, fixační přípravky, šrouby, hřeby, chirurgické nástroje a dentální aplikace.

Velmi agresivní prostředí lidského organismu, v němž dochází k elektrochemickým reakcím, snadno způsobuje korozi materiálů implantátů. Z tohoto důvodu jsou využívány materiály s vysokou chemickou stabilitou:

- vzácné kovy (elektrochemicky velmi stabilní),
- kovy schopné tvořit pasivační vrstvy oxidů (např. Ti, Cr).

Protože čisté kovy mají jen zřídka vyhovující vlastnosti, používáme převážně slitiny kovů, kde požadované mechanické, chemické, technologické aj. vlastnosti dosahujeme legováním. Přísadové legující prvky však zároveň mohou být příčinou nedodržení biologické tolerance. Je známo, že mnoho lidí také trpí kontaktními alergiemi na kovy, jako jsou např. nikl, chrom a kobalt. Procentuální vyjádření míry alergenního chování různých kovových prvků popisuje obr. 2.2. [5, 6]



Obr. 2.2: Vybrané kovové prvky a jejich podíl na alergenních reakcích [5]

### 2.1.1 Korozivzdorné oceli

Korozivzdorné oceli se oproti jiným kovovým materiálům používaným v implantologii vyznačují zejména relativně nízkou cenou, snadným technologickým zpracováním a možností ovlivňovat mechanické vlastnosti v širokém rozsahu pouhým legováním nebo tvářením. Používají se především pro hřeby, šrouby, kostní pláty, nitrodřeňové a dočasné fixace (obr. 2.3). Z důvodu vyššího obsahu alergenních prvků Ni a Cr mohou být implantáty z těchto materiálů pro část populace zcela nevyhovující.



Obr. 2.3: Různé druhy chirurgických implantátů z korozivzdorné oceli [8]

Pro výrobu implantátů se používá austenitická ocel typu AISI 316L ve variantách s označením dle ASTM: F55 , F56, F138, F139 a F745. Jednotlivé typy těchto ocelí se od sebe liší obsahem legujících prvků a nečistot (viz. tab. 2.1). Oceli 316L mají vysoký obsah chromu (až do 20%) a vytvářejí si tak na povrchu pasivační vrstvu. Díky sníženému obsahu uhlíku nejsou náchylné na přítomnost nebezpečných karbidů  $M_{23}C_6$  ( $Cr_{23}C_6$ ) na hranicích zrn. Molybden zvyšuje odolnost implantátu proti bodové korozi v prostředí chloridových iontů. [4, 6, 7]



Tab. 2.1: Chem. složení ocelí 316L pro biomedicínské aplikace dle ASTM [%] [4]

| Prvky | ASTM F55<br>(tyče, dráty) | ASTM F56<br>(plechy, pásy) | ASTM F138<br>(tyče, dráty) | ASTM F139<br>(plechy, pásy) | ASTM F745<br>(na odlitky) |
|-------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| C     | max. 0,03                 |                            | max. 0,03                  |                             | max. 0,06                 |
| Mn    | max. 2,0                  |                            | max. 2,0                   |                             | max. 2,0                  |
| P     | max. 0,03                 |                            | max. 0,025                 |                             | max. 0,045                |
| S     | max. 0,03                 |                            | max. 0,01                  |                             | max. 0,030                |
| Si    | max. 0,75                 |                            | max. 0,75                  |                             | max. 1,00                 |
| Cr    | 17 – 20                   |                            | 17 – 20                    |                             | 17 – 20                   |
| Ni    | 12 – 14                   |                            | 12 – 14                    |                             | 11 – 14                   |
| Mo    | 2 – 3                     |                            | 2 – 3                      |                             | 2 – 3                     |
| N     | max. 0,1                  |                            | max. 0,1                   |                             | -                         |
| Cu    | max. 0,5                  |                            | max. 0,5                   |                             | -                         |
| Fe    | zbytek do 100%            |                            | zbytek do 100%             |                             | zbytek do 100%            |

### 2.1.2 Kobaltové slitiny

Tyto slitiny se oproti korozivzdorným ocelím vyznačují vyšší korozivzdorností a odolností proti opotřebení. Zároveň jsou však poněkud dražší, hůře obrobitelné a komponenty se vyznačují vyšší hmotností.

Pro svoji vysokou odolnost proti opotřebení jsou kobaltové slitiny využívány ve stomatologii nebo v ortopedických aplikacích (obr. 2.4), zejména pro konstrukci umělých kloubů, např. kolen, kyčlí, kotníku, ramen, lokte nebo prstů. Z důvodu horších třecích vlastností bývají kontaktní plochy implantátů opatřeny vložkou z vysokomolekulárního polyetylénu (PE-UHMW) nebo keramiky. [4, 5, 7]



Obr. 2.4: Aplikace Co-Cr slitin pro náhradu kolenních a kyčelních kloubů [9, 10]

Z hlediska použití a technologického zpracování můžeme kobaltové slitiny rozdělit na tyto skupiny:

- Co-Cr-Mo slitiny: určeny převážně k odlévání, použití pro stomatologické účely a pro výrobu umělých kloubů.
- Co-Ni-Cr-Mo slitiny: určeny k tváření, použití k výrobě vysoce namáhaných kolenních a kyčelních kloubů. [7]

Norma ASTM rozlišuje několik skupin kobaltových slitin určených pro chirurgické implantáty. Přehled chemického složení pro vybrané druhy těchto slitin je uveden v tab. 2.2.

Tab. 2.2: Chemické složení kobaltových slitin pro implantáty dle ASTM [%] [4]

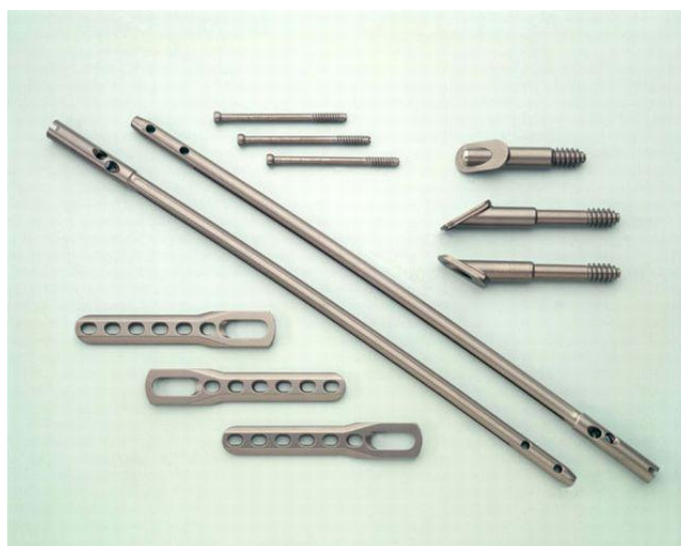
| Prvky | Co-Cr-Mo               | Co-Cr-Mo               | Co-Cr-W-Ni            | Co-Ni-Cr-Mo-Ti         |
|-------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
|       | ASTM F75<br>(odlévaná) | ASTM F799<br>(tvářená) | ASTM F90<br>(tvářená) | ASTM F562<br>(tvářená) |
| Cr    | 27,0 – 30,0            | 26,0 – 30,0            | 19,0 – 21,0           | 19,0 – 21,0            |
| Mo    | 5,0 – 7,0              | 5,0 – 7,0              | -                     | 9,0 – 10,5             |
| Ni    | max. 1,0               | max. 1,0               | 9,0 – 11,0            | 33,0 – 37,0            |
| Fe    | max. 0,75              | max. 1,5               | max. 3,0              | max. 1,0               |
| C     | max. 0,35              | max. 0,35              | 0,05 – 0,15           | -                      |
| Si    | max. 1,0               | max. 1,0               | max. 0,40             | max. 0,15              |
| Mn    | max. 1,0               | max. 1,0               | 1,0 – 2,0             | max. 0,15              |
| N     | -                      | max. 0,25              | -                     | -                      |
| W     | -                      | -                      | 14 - 16               | -                      |
| P     | -                      | -                      | max. 0,04             | -                      |
| S     | -                      | -                      | max. 0,03             | max. 0,01              |
| Ti    | -                      | -                      | -                     | max. 1,0               |
| Co    | zbytek do 100%         | zbytek do 100%         | zbytek do 100%        | zbytek do 100%         |

### 2.1.3 Titan a jeho slitiny

Titanové slitiny jsou specifické svou nízkou hustotou, vynikajícími mechanickými vlastnostmi a výbornou biokompatibilitou. Titan na svém povrchu vytváří pasivační vrstvu oxidů  $TiO_2$ , která má za následek vysokou korozní odolnost i ve velmi agresivních prostředích. Mezi nevýhody patří nízká odolnost proti opotřebení, tendence k frettingu, a také složitý technologický proces zpracování, díky kterému je výroba titanových polotovarů asi osmkrát dražší než v případě korozivzdorných ocelí.

Pro výrobu komponent kloubních náhrad, hřebů, kostních šroubů nebo skeletových náhrad jsou využívány pouze slitiny titanu (obr. 2.5). Zvláštním druhem titanových slitin je Nitinol (slitina Ni-Ti s paměťovým efektem), používaný pro zubní rovnátka nebo stenty. Komerčně čistý titan nemá dostačující pevnost pro přenos větších zatížení a je využíván zejména pro tvorbu povrchových povlaků nebo pro dentální aplikace. Alergie na titan bývá poměrně vzácná a nežádoucí účinky mohou být vyvolány spíše obsahem některých přísadových prvků.

Komerčně čistý titan (CP-Ti) je dle norem ASTM rozdělen do čtyř skupin (Grade 1–4), které jsou odlišné obsahem jednotlivých doprovodných prvků. Nejčastěji využívanou slitinou titanu pro výrobu implantátů je Ti-6Al-4V (Grade 5). Přehled chemického složení těchto materiálů je uveden v tab. 2.3. [2, 4, 7]



Obr. 2.5: Příklady ortopedických implantátů z titanových slitin [11]

Tab. 2.3: Chemické složení čistého titanu a Ti-slitiny typu Ti-6Al-4V [%] [4, 7]

| Prvky | Čistý titan (ASTM F75) |             |             |             | Slitina Ti-6Al-4V (ASTM F136) |
|-------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------------------------|
|       | Grade 1                | Grade 2     | Grade 3     | Grade 4     |                               |
| C     | max. 0,10              | max. 0,10   | max. 0,10   | max. 0,10   | max. 0,08                     |
| N     | max. 0,03              | max. 0,03   | max. 0,05   | max. 0,05   | max. 0,05                     |
| O     | max. 0,18              | max. 0,25   | max. 0,35   | max. 0,40   | max. 0,13                     |
| H     | max. 0,015             | max. 0,015  | max. 0,015  | max. 0,015  | max. 0,012                    |
| Fe    | max. 0,20              | max. 0,30   | max. 0,30   | max. 0,50   | max. 0,25                     |
| Al    | -                      | -           | -           | -           | 5,5 – 6,5                     |
| V     | -                      | -           | -           | -           | 3,5 – 4,5                     |
| Ti    | zb. do 100%            | zb. do 100% | zb. do 100% | zb. do 100% | zb. do 100%                   |

### Přehled mechanických vlastností slitin pro biomedicínské aplikace

Mechanické vlastnosti slitin používaných pro výrobu implantátů jsou do jisté míry ovlivněny způsobem zpracování. Rozdílných hodnot dosahují slitiny lité, tvářené nebo tepelně zpracované. Obecný přehled hodnot mechanických vlastností u slitin používaných v implantologii a jejich porovnání s hodnotami lidské kortikální kosti je uveden v tab. 2.4.

Tab. 2.4: Porovnání mechanických vlastností kovových slitin a lidské kosti [12]

| Materiál        | Modul pružnosti v tahu [GPa] | Mez pevnosti v tahu [MPa] | Lomová houževnatost [MPa. $\sqrt{m}$ ] |
|-----------------|------------------------------|---------------------------|--|
| Ocel 316L       | 200                          | 540 – 1000                | ~100                                   |
| Co-Cr slitiny   | 230                          | 900 – 1540                | ~100                                   |
| Ti-6Al-4V       | 106                          | 900                       | ~80                                    |
| Kortikální kost | 7 – 30                       | 50 – 150                  | 2 – 12                                 |

### 3. Tenké vrstvy v medicíně

Povlaky ve formě tenkých vrstev jsou na ortopedické implantáty a další zdravotnické komponenty nanášeny z různých důvodů. Kromě zlepšení biokompatibility mohou mít např. antimikrobiální účinek, napomáhat vrůstání kosti, zvyšovat tvrdost a odolnost povrchu proti opotřebení nebo zlepšovat třecí vlastnosti kloubních dvojic. Povlaky implantátů mohou mít tedy podstatu:

- **Fyzikálně chemickou** – způsobují zamýšlenou změnu chemického složení na existujícím povrchu, mění fyzikální vlastnosti, tzn. mikrostrukturu, topografii povrchu, odolnost vůči korozi, odolnost vůči opotřebení třením apod.
- **Biochemickou** – založeny na vytvoření nebo připojení organických sloučenin, které usnadňují biologickou vazbu aktivních makročástic k povrchu implantátu. <sup>[13]</sup>

Významné je využití tenkých vrstev pro oblast kovových implantátů. Zde tenké vrstvy odbourávají bariéru mezi kovovými implantáty a lidským organismem, ochraňují živou tkáň před stykem s kovem, a zabraňují tak následné alergické reakci na kovové implantáty u citlivých pacientů. Lze tak spojit výborné mechanické vlastnosti kovových slitin spolu s optimálními chemickými a biologickými vlastnostmi. Důležitým požadavkem je přitom pevné spojení vrstvy s implantátem, protože jen nepatrné odhalení kovového jádra implantátu, může vést k uvolňování iontů z povrchu implantátu do organismu.

Pro aplikace v medicíně je využíváno mnoho druhů tenkých vrstev. Každý druh vrstvy má své specifické vlastnosti a výběr vhodného povlaku je tedy podmíněn konkrétní aplikací. V této kapitole bude věnována pozornost především běžně užívaným povlakům pro ortopedické implantáty.

### 3.1 Hydroxyapatitové vrstvy

Jeden z nejvhodnějších a zároveň nejznámějších materiálů pro povlakování ortopedických implantátů je hydroxyapatit vápenatý (HA), chemicky definovaný jako  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Jde o přirozenou formu vápníku a fosforu, která je jednou z hlavních anorganických složek zubů a kostí (cca 70%). Zároveň se jedná o tzv. bioaktivní materiál, který podporuje vytváření kosti mezi tkání a implantátem.

Samostatný HA je velmi křehký a neunes protetické zatížení, proto jeho potřebných vlastností nevyužíváme k výrobě samostatných, nosných implantátů, ale jen k jejich povlakování. Povlaky HA urychlují spojení mezi povrchem implantátu a okolní tkání a snižují riziko uvolňování potenciálně škodlivých kovových iontů z implantátu. Často bývají tyto povlaky nanášeny na slitiny titanu, kde se využívá porézního povrchu v kombinaci s vrstvou hydroxyapatitu. Prorůstáním kostní tkáně do labyrintu porézního povrchu vzniká kvalitní mechanická vazba, vhodně doplněná chemickou formou vazebné osteogeneze, podporovanou vrstvou HA (obr. 3.1). Pro zvýšení antibakteriálních schopností je možno využít hydroxyapatitových vrstev dopovaných stříbrem. [12, 14, 15]



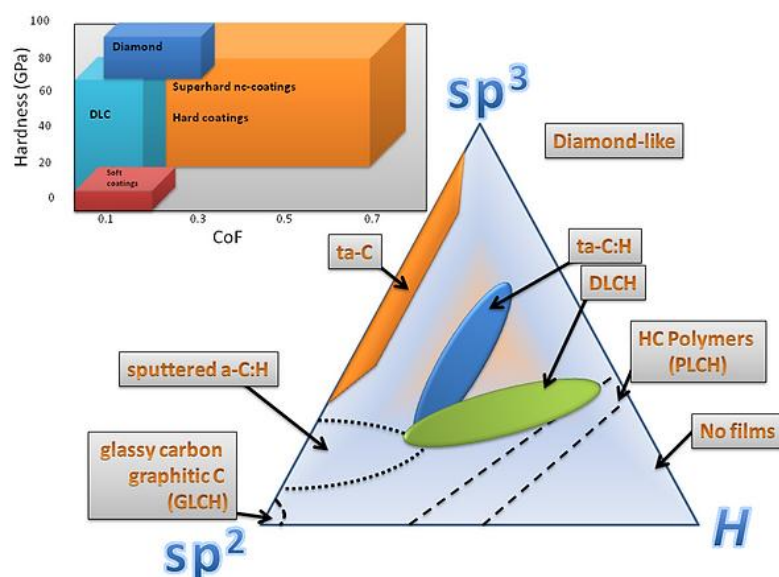
Obr. 3.1: Kyčelní náhrada ze slitiny Ti6Al4V, kotvící část jamky a část dřívku je opatřena kombinovaným porézním povrchem s vrstvou hydroxyapatitu [15]

### 3.2 Uhlíkové vrstvy podobné diamantu (DLC)

Tenké uhlíkové vrstvy DLC (Diamond Like Carbon) jsou tvořeny amorfni strukturou, která je složena z grafitického uhlíku, diamantového uhlíku a vodíku v různých poměrech, daných podmínkami procesu. Široké spektrum složení povlaků DLC je možno znázornit pomocí ternárního fázového diagramu (obr. 3.2). Tento diagram představuje hlavní skupiny DLC vrstev v rozdělení podle obsahu vodíku a podle vazby uhlíkových atomů. Bod  $sp^2$  odpovídá grafitovému typu vazby a bod  $sp^3$  naopak diamantovému typu vazby atomů.

Změnou poměru grafitové, diamantové a vodíkové fáze lze modifikovat mechanické a chemické vlastnosti těchto tenkých vrstev. Lze tak dosáhnout široké škály hodnot modulu pružnosti, tvrdosti, lomové houževnatosti, součinitele tření, chemické reaktivnosti a dalších parametrů. K hlavní skupině DLC vrstev patří:

- Hydrogenované povlaky DLC ( $a-C:H$ ), získávané použitím nosiče C a H, jako je metan nebo acetylen a jejich rozkladem v plazmě.
- Bezvodíkové povlaky DLC ( $ta-C$  a  $a-C$ ), získávané použitím grafitového terče při laserovém nebo obloukovém napařování. [16]



Obr. 3.2: Ternární fázový diagram klasifikující uhlíkové vrstvy v závislosti na obsahu vodíku a fází  $sp^2$  a  $sp^3$  [17]

Uhlíkové vrstvy jsou charakterizovány vysokou tvrdostí a nízkým koeficientem tření, zároveň jsou chemicky inertní a mají vysokou korozní odolnost. Tyto vlastnosti spolu s vysokou biokompatibilitou umožňují úspěšné využití těchto vrstev pro medicínské aplikace.

Vysoká tvrdost a odolnost proti opotřebení třením předurčují nasazení uhlíkových vrstev pro povlaky kloubních implantátů, kde je obzvláště nutné vytvořit kvalitní třecí spoj (obr. 3.3). Při použití tradičních materiálů dochází k opotřebení třecích elementů, vzniká vůle mezi spolupracujícími elementy, následuje ovlivnění pohybových činností a do lidského organismu se dostávají produkty opotřebení. [19]



Obr. 3.3: Náhrada kolenního kloubu s DLC povlakem [18]

Vysoká protikorozní odolnost uhlíkových vrstev umožňuje zamezit uvolňování iontů z povrchu kovových implantátů a snižuje tak riziko metalózy, choroby spojené s citlivostními reakcemi organismu.

Při vhodné volbě parametrů procesu lze získat vrstvy předcházející dosedání krevních destiček na povrch kardiouchirurgických implantátů. Tato vlastnost je důležitá například pro koronární stenty nebo umělé srdeční chlopně. Na druhou stranu je však možné vytvořit vrstvy, na které velmi dobře přiléhají kostní buňky, což je nezbytné pro získání trvalého spojení mezi kostí a implantátem (např. dřík endoprotézy, umělého zubu apod.). [19, 22]



### 3.3 Další druhy vrstev pro lékařské aplikace

Kromě již zmíněných druhů tenkých vrstev je pro aplikace v medicíně využíváno mnoho dalších povlaků. Každý druh vrstvy má své specifické vlastnosti a výběr vhodného povlaku je tedy podmíněn konkrétní aplikací. Z důvodu rozsahu práce nelze obsáhnout problematiku všech druhů vrstev vhodných pro lékařské účely. Tato kapitola je zaměřena na běžně využívané druhy povlaků v medicíně, vytvářené metodami PVD nebo PACVD.

#### 3.3.1 Povlaky TiN

TiN povlaky se vyznačují vysokou odolností proti opotřebení, vynikající adhezí, chemickou stabilitou a biokompatibilitou. Používají se pro povlakování implantátů nebo lékařských nástrojů a pomůcek. Často se TiN využívá u pomůcek vyráběných z titanu a nerezové oceli, které jsou určeny k léčení a fixaci zlomenin. Vhodný je také pro pokrytí kontaktních ploch ortopedických implantátů a aplikace v oblasti páteře. Díky vysoké stálosti v alkalickém a kyselém prostředí a během sterilizačních cyklů je tento povlak vhodnou alternativou ke galvanickému chromování chirurgických či dentálních nástrojů a pomůcek. [20]



Obr. 3.4: Ortopedické náhrady s povlakem TiN [20]

### 3.3.2 Povlaky TiAlN

TiAlN povlak se rovněž využívá pro povlakování implantátů z důvodu zvýšení jejich odolnosti vůči opotřebení a vytváření bariéry bránící uvolňování iontů. Povlak je odolný při čištění i sterilizaci a je tedy vhodný i pro povlakování chirurgických a dentálních nástrojů. Lze ho rovněž využít pro implantační systémy s PE-UHMW. Často bývá také používán z důvodu barevného rozlišování. [20]

### 3.3.3 Povlaky AlTiN

Povlak AlTiN má antireflexní vlastnosti, vynikající adhezi a vysokou odolnost proti opotřebení a poškrábání. Díky těmto vlastnostem je využíván především pro povlakování lékařských pomůcek a nástrojů. Odrazivost světla je minimalizována až o 70%, což výrazně přispívá ke snížení únavy očí chirurgů během operací. Nástroje opatřené tímto povlakem získávají dlouhodobou odolnost při sterilizaci i čištění. [20]

### 3.3.4 Povlaky CrN

CrN povlak je charakteristický vysokou lomovou houževnatostí, odolností proti opotřebení a výbornou adhezí k základnímu materiálu. Jedná se tedy o ideální povlak pro aplikace s vysokým zatížením a nebezpečím rázů. Povlak odolává čištění i sterilizačním cyklům. [20]



Obr. 3.5: Kyčelní náhrada s povlakem CrN [20]

### 3.3.5 Povlaky ZrN

Vrstvy ZrN jsou charakteristické velmi dobrou odolností proti opotřebení, vynikající adhezí k základnímu materiálu a vytvářejí vhodnou chemickou bariéru. Povlaky tohoto typu jsou vhodnou alternativou k TiN. Implantáty povlakované ZrN vykazují snížení opotřebení protikusu z PE-UHMW nejméně o 65%. Zmenšení množství oděrek pomáhá snížit výskyt zánětlivých procesů, které mohou vést k nutné revizi implantátu. Povlak je vhodný pro implantáty s kontaktem povlak na povlak (CoC). Je také vhodný pro aplikace při úrazech páteře nebo pro fixační prvky. Povlak rovněž odolává čištění i sterilizačním cyklům. [20]



*Obr. 3.6: Kloubní náhrada s povlakem ZrN [20]*

### 3.3.6 Povlaky Ti

Titanový povlak svými chemickými vlastnostmi a morfologií vytváří prostředí vhodné pro napojení a růst buněk. Ti povlaky se nanášejí na kontaktní stranu kostních implantátů, kde v kombinaci s porézním povrchem vytváří povrch vhodný pro napojování buněk. Titanu se využívá k povlakování kovových i plastových implantátů. Dobré adhezní vlastnosti byly prokázány v kombinaci s implantáty polymerních materiálů PEEK a PEKK. [20]

### 3.3.7 Povlaky TiCN

Nitridy titanu jsou kvůli svým tribologickým vlastnostem, biokompatibilitě a příznivé ceně úspěšně používány jako povlakový materiál pro aplikace v medicíně. TiN je jeden z nejvíce studovaných keramických povlaků, avšak i jiné nitridy, jako např. TiCN mohou být zajímavou alternativou. Ve srovnání s TiN nabízí povlaky TiCN velmi často zlepšení díky jejich vysoké tvrdosti a menšímu součiniteli tření. Navzdory vysoké tvrdosti nejsou tyto povlaky příliš křehké a zachovávají si dobrou houževnatost. [21]

Shrnutí vlastností vybraných druhů vrstev užívaných pro biomedicínské aplikace je uvedeno v tab. 3.1.

Tab. 3.1: Vlastnosti vybraných vrstev užívaných pro biomedicínské aplikace [12, 20]

| Vlastnosti vrstev | Tvrdost [HV <sub>0,05</sub> ] | Adheze [N] | Koef. tření vs. ocel | Drsnost povrchu Ra [μm] | Barva         |
|-------------------|-------------------------------|------------|----------------------|-------------------------|---------------|
| TiN               | 2900 ± 200                    | 70         | 0,4                  | 0,2                     | zlatá         |
| TiAlN             | 2600 ± 400                    | 60         | 0,6                  | 0,4                     | bronzová      |
| AlTiN             | 3200 ± 400                    | 70–80      | 0,4                  | 0,4                     | šedo-černá    |
| CrN               | 2500 ± 500                    | 70         | 0,55                 | 0,2                     | stříbrno-šedá |
| ZrN               | 2500 ± 300                    | 70         | 0,55                 | 0,2                     | světle zlatá  |

## 4. Technologie nanášení tenkých vrstev

Tenkou vrstvou rozumíme vrstvu materiálu s tloušťkou pohybující se od několika desítek nanometrů až po jednotky mikrometrů, která je nanesena na povrch základního materiálu, tj. substrátu.

Tenkové vrstvy jsou již řadu let využívány pro povrchové úpravy různorodých součástí. Mají význam pro úpravu fyzikálních, mechanických a chemických vlastností povrchů. Umožňují zvýšení tvrdosti a odolnosti proti opotřebení, zabraňují korozi a nežádoucím chemickým reakcím, nebo upravují elektrické a optické vlastnosti povrchu. Své uplatnění nalézají například v elektrotechnice, strojírenství, medicíně, optice nebo dekoračních aplikacích.

Základní rozdělení tenkých vrstev je zejména na homogenní a heterogenní, popřípadě podle počtu vrstev na jednovrstvé či vícevrstvé.

- Homogenní vrstvy - jsou tvořeny látkou jednoho typu stejného nebo málo proměnlivého složení.
- Heterogenní vrstvy - jsou složeny ze dvou či více fází různého složení i vlastností.

Pro vytváření tenkých vrstev byla vyvinuta celá řada metod. Dnes jsou s úspěchem využívány metody depozice využívající atomů, iontů a molekul ve formě par. Tyto metody lze podle principu a pracovních teplot rozdělit do tří základních skupin:

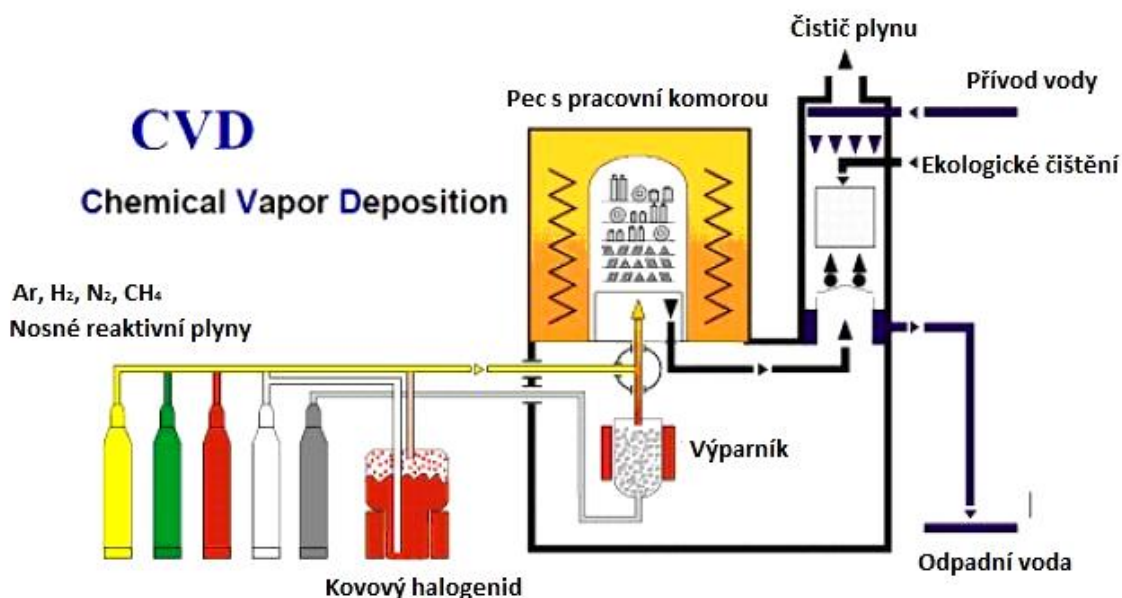
- Metody chemické (CVD - Chemical Vapor Deposition)
- Metody fyzikální (PVD - Physical Vapor Deposition)
- Metody chemické za iniciace plazmy (PA CVD nebo PE CVD)

Depozice vrstev je finální operací a provádí se na hotovém, již připraveném substrátu. Z důvodu dobrých adhezních vlastností je kladen velký důraz na vysokou čistotu povrchu substrátu. Podle druhu substrátu se provádějí předdepoziční úpravy, např. úprava řezných hran, chemické či iontové čištění. V případě redepozice se nejprve provádí tzv. stripping (odpovlakování). [16, 23, 24]

## 4.1 Metoda chemické depozice (CVD)

Při povlakování metodou CVD (Chemical Vapor Deposition) je na povrchu substrátu vytvářen povlak prostřednictvím chemických reakcí sloučenin, které jsou v plynné fázi dopraveny do povlakovacího zařízení. Tyto chemické reakce probíhají v plynné fázi a na rozhraní plynné a pevné fáze při tlacích v rozmezí  $10^6$  až  $10^5$  Pa a teplotách 950 až 1050 °C. Vytváření tenké vrstvy je podmíněno výskytem stabilní sloučeniny plynu (např. kovový halogenid), která se vlivem přivedené energie (ohřevem, plasmovým obloukem, laserem) chemicky rozkládá. Výsledné produkty rozkladu ulpívají na povrchu substrátu a vytváří tenkou vrstvu. Naopak vedlejší produkty chemické reakce jsou z komory odčerpány vakuem, nebo proudem plynu.

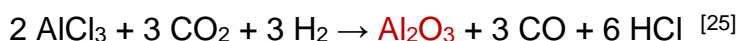
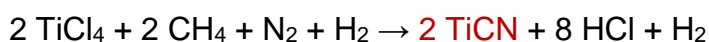
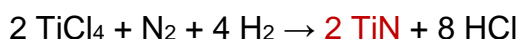
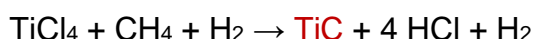
Plynná směs obsahuje též nekovový reaktivní plyn ( $N_2$ ,  $NH_4$ ,  $CH_4$ ) a nosný plyn ( $Ar$ ,  $H_2$ ), jež slouží k dopravě plynné směsi k povrchu substrátu a umožňuje řízení celého procesu. Nosný plyn výrazně ovlivňuje rychlost vytváření vrstvy a napomáhá redukci oxidů na povrchu substrátu, čímž zlepšuje adhezi k substrátu. Metodou CVD lze vytvářet vrstvy s tloušťkou od 5 do 20  $\mu m$  a rychlosti růstu vrstev se pohybují od 3 do 10  $\mu m/hod$ . [23, 25, 26]



Obr. 4.1: Schéma zařízení pro metodu chemické depozice vrstev [25]

Z důvodu vysokých pracovních teplot (950 až 1050 °C) je metoda CVD vhodná především pro substráty, které při vyšších teplotách nedegradují, např. slinuté karbidy nebo keramické materiály. Vytvářené povlaky se skládají převážně z vysokotavitelných sloučenin na bázi karbidů, nitridů a oxidů. Mezi často využívané povlaky patří TiC, TiN, TiCN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a další. [25, 26]

Příklady chemických reakcí při tvorbě tenkých vrstev TiC, TiN, TiCN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> :



Kromě konvenční metody CVD existuje i řada modifikovaných metod (PECVD, MWPCVD, MTCVD, HFCVD, LICVD a dalších), které vedou k snížení depozičních teplot. Jednotlivé metody jsou rozdílné především ve způsobu aktivace plynné směsi. [25]

Mezi přednosti depozice metodou CVD patří:

- vysoká hustota povlaku,
- vysoká teplotní stabilita vrstev,
- vysoká adheze vrstev a odolnost proti opotřebení, rovnoměrná tloušťka u tvarově složitých součástí,
- možnost řídit stechiometrický poměr v širokých mezích,
- deponování těžko přístupných dutin. [24, 25]

Nevýhody metody CVD:

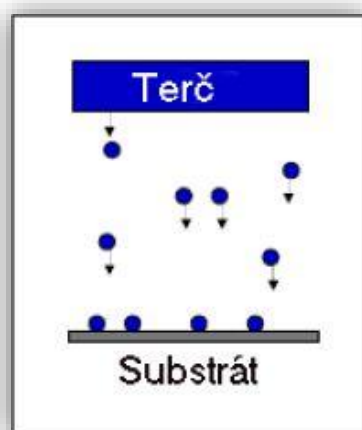
- vysoké pracovní teploty (omezení pro některé druhy materiálů),
- vysoká energetická náročnost,
- dlouhý pracovní cyklus (8-10 h),
- ekologicky nevyhovující pracovní směsi plynů (toxicita chloridů),
- tahová napětí ve vrstvě (rozdílný koeficient roztažnosti). [24, 25]

## 4.2 Metoda fyzikální depozice (PVD)

Metoda PVD (Physical Vapor Deposition) využívá k vytváření povlaků kondenzaci částic, které jsou uvolňovány ze zdroje částic (terčů) fyzikálními metodami. Mezi nejčastěji využívané fyzikální metody patří:

- napařování (evaporation),
- naprašování (sputtering),
- iontová implantace (ion-plating).

Základní princip metody PVD je schematicky znázorněn na obrázku 4.2. Částice uvolněné z terče jsou ionizovány a reagují s atmosférou, která je tvořena inertním a reaktivním plynem (např. Ar, N<sub>2</sub>). Tato reakce plynu s kovovými parami vytváří požadovanou sloučeninu. Pomocí záporného předpětí jsou částice urychlovány k povrchu substrátu, na kterém se vytváří tenká vrstva. Proces probíhá v prostředí vysokého vakua při teplotách 150 až 500 °C, což umožňuje povlakování široké škály materiálů, aniž by došlo k jejich tepelné degradaci (např. rychlořezné oceli, hliník a plasty). [24, 25, 26]



Obr. 4.2: Schéma tvorby povlaku metodou PVD a příklad povlakovacího zařízení

[25, 28]



Výhody depozice metodou PVD:

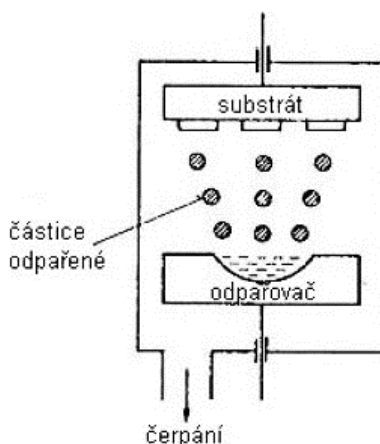
- depozice probíhá při nižších teplotách,
- ekologická šetrnost (neuvolňují se toxické látky),
- možnost vytvořit velké množství vrstev různých druhů,
- vytváření povlaků s přesnou tloušťkou,
- nízká napětí ve vrstvách. [24, 26]

Nevýhody metody PVD:

- nutnost pohybu s deponovaným předmětem pro docílení rovnoměrného rozložení vrstvy,
- horší adheze a teplotní stabilita vrstev než u CVD metod. [24, 26]

#### 4.2.1 Napařování (evaporation)

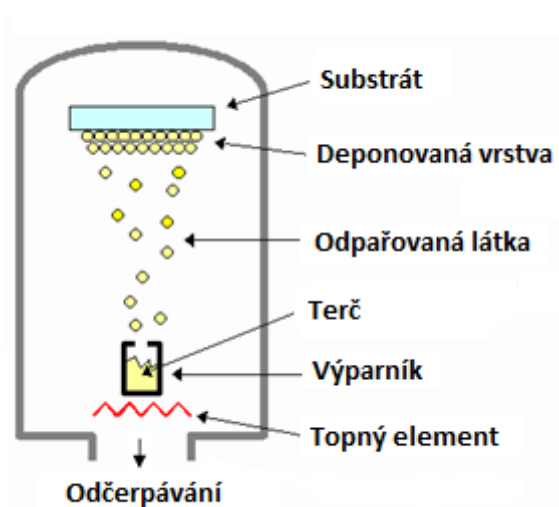
Tento proces je charakteristický odpařováním materiálu z nanášecího terče prostřednictvím odporového ohřevu, elektrického oblouku, elektronového svazku nebo laseru. Atomární částice emitované z terče reagují s vnitřní atmosférou komory (např. Ar, N<sub>2</sub>) a dochází ke kondenzaci par na chladnějším povrchu substrátu (viz. obr. 4.3). Z důvodu napařování materiálů, které mají za atmosférického tlaku vysokou teplotu varu (např. titan), se při procesu využívá vysokého vakua v rozmezí 10<sup>-3</sup> až 10<sup>-8</sup> Pa, čímž je docíleno značného snížení teploty varu nanášeného materiálu. [26, 27]



Obr. 4.3: Schéma napařování metodou PVD [24]

## Napařování odporovým ohřevem

Jedná se o nejjednodušší variantu procesu napařování, při které je nanášený materiál umístěn v nádobce ze žáruvzdorného materiálu (tzv. lodičce) a odpařování je provedeno elektrickým odporovým ohřevem. Při odporovém ohřevu vznikají poměrně nízké teploty, a proto se často používají účinnější zdroje tepla, zejména elektrický oblouk, elektronový paprsek nebo laser. [29]



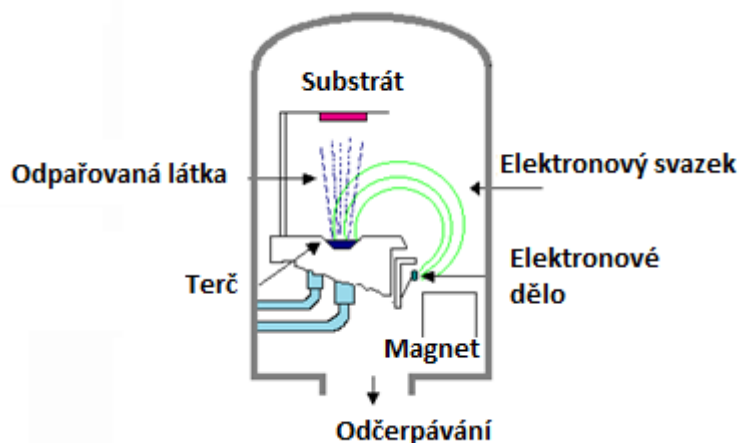
Obr. 4.4: Princip napařování pomocí odporového ohřevu [30]

## Napařování elektrickým obloukem

Tato metoda napařování využívá výboje elektrického proudu vznikajícího mezi elektrodami. Anodu zde tvoří vakuová komora a roli katody zastává odpařovaný terč. Elektrický oblouk hoří na anodě po celé její ploše, kdežto na katodě pouze v úzké oblasti, nazývané katodová skvrna. Pohyb této skvrny po povrchu katody lze usměrnit pomocí magnetického pole (tzv. řízený oblouk) a zvýšit tak kvalitu vrstev i využití terče. Odpařovaná látka je při procesu ionizována, což má za následek lepší adhezi k substrátu. Nevýhodou této metody je možnost odpařování pouze vodivých materiálů. Dalším negativem je nebezpečí tvorby makročástic na povrchu povlaku, které lze eliminovat použitím elektromagnetického filtru. [25, 26, 27]

## Napařování elektronovým svazkem

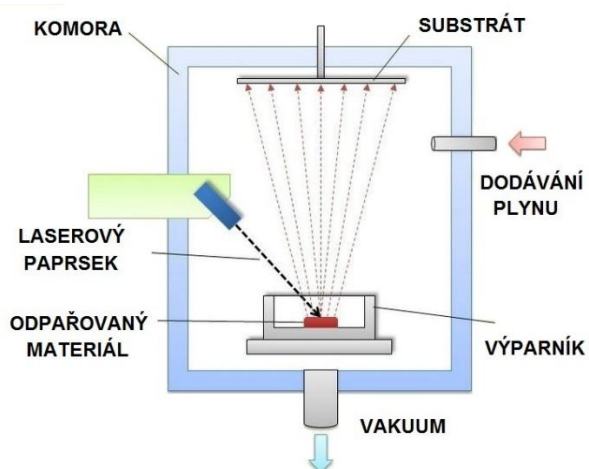
Zdrojem energie k natavení a odpaření terče je v tomto případě elektronové dělo, produkující svazek elektronů o vysokém výkonu. Elektrony jsou uvolňovány z wolframového žhavicího vlákna a urychlovány elektrickým napětím mezi anodou (terčem) a katodou (vlákem). Elektronový svazek může být koncentrován do jednoho místa, nebo může skenovat celý povrch terče. [25, 27]



Obr. 4.5: Princip napařování elektronovým svazkem [30]

## Napařování laserem

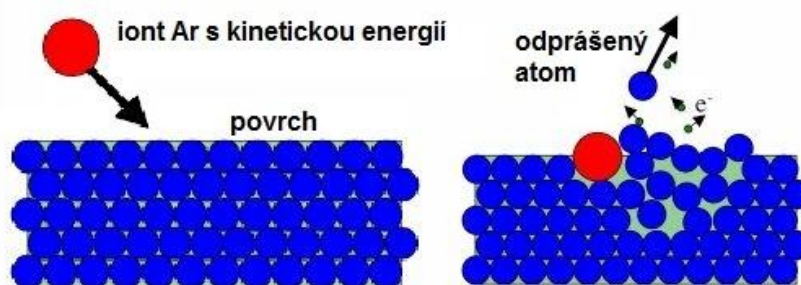
Při této technologii je k odpaření kovového terče použit laserový paprsek. Výhodou této metody je produkce vysokoenergetických složek, které zlepšují kvalitu povlaku a dále vysoká přesnost stechiometrie mezi terčem a povlakem. [27]



Obr. 4.6 : Princip napařování laserem [31]

## 4.2.2 Naprašování (sputtering)

Technologie naprašování tenkých vrstev využívá elektrického výboje v plynné atmosféře komory, při němž dochází ke vzniku energetických iontů, které bombardují deponovaný materiál (terč z čistého kovu). Ionty pracovního plynu s vysokou kinetickou energií, dopadají na povrch bombardovaného terče a odprašují z něj částice (obr. 4.7), které se následně usazují na povrchu substrátu.



Obr. 4.7: Schéma mechanismu odprašování materiálu terče [25]

Častěji se však provádí depozice vrstev různých chemických sloučenin, např. nitridů nebo karbidů, kdy je do komory přiváděn kromě inertního pracovního plynu (argon) také reaktivní plyn (např. dusík nebo uhlovodík), umožňující vznik požadované sloučeniny. Tento proces je označován jako tzv. reaktivní naprašování. Výhodou technologie naprašování je možnost odprašovat prakticky jakýkoliv materiál terče bez ohledu na jeho teplotu tání. [25, 27, 29]

Rozlišujeme čtyři základní metody naprašování, mezi které patří:

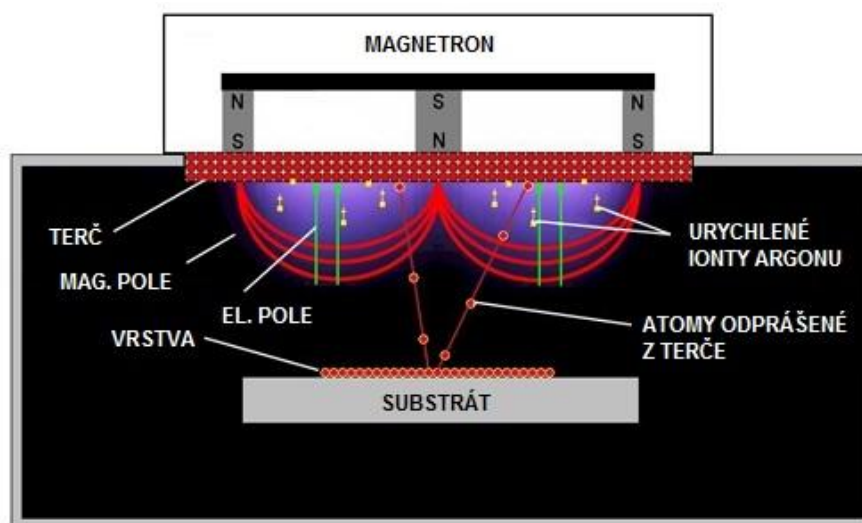
- naprašování doutnavým výbojem rovinné diody,
- magnetronové naprašování,
- radiofrekvenční naprašování,
- naprašování iontovým paprskem.

## Naprašování doutnavým výbojem rovinné diody

Jedná se o velmi jednoduchý naprašovací proces. Systém pro povlakování je složen z katody (terč) a anody (držák se substráty), které jsou proti sobě umístěny ve vzdálenosti 50 – 100 mm. Vodou chlazený terč je zdrojem materiálu pro povlakování a zároveň zdrojem elektronů, které udržují doutnavý výboj. Mezi nevýhody procesu patří poměrně nízká depoziční rychlost a tepelné ovlivnění struktury substrátu v důsledku bombardování odprášenými částicemi. [5, 6]

## Magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování se provádí ve vakuové komoře, která je zapojena jako anoda. Odprašovaný terč uvnitř komory je zapojen jako katoda. Pracovní tlak se obvykle pohybuje okolo 1 Pa. Do komory se přivádí pracovní plyn (nejčastěji argon), který je v důsledku přivedeného napětí ionizován. Ionty pracovního plynu jsou urychlovány elektrickým polem ke katodě a bombardují povrch terče, ze kterého jsou odprašovány částice deponovaného materiálu. Působením magnetického pole dochází k prodlužování drah elektronů, čímž se zvyšuje počet srážek iontů s neutrálními atomy pracovního plynu. Výsledkem je husté plazma produkující větší počet iontů dopadajících na terč. Vrstvy vzniklé touto metodou jsou kompaktní, s vysokou hustotou nanesených částic. [26, 27]



Obr. 4.8: Schéma magnetronového naprašování [32]

## **Radiofrekvenční naprašování**

Tato metoda vytváření vrstev je specifická v možnosti použití elektricky nevodivých terčů, ze kterých běžně nelze získávat materiál pomocí stejnosměrného proudu v důsledku akumulace elektrického náboje na jejich povrchu. Při procesu se využívá vysokofrekvenčního signálu (obvykle 13,56 MHz), kterým je vybuzena plazma a elektrony. Naprašování probíhá za nízkých tlaků okolo 0,7 až 2 Pa. Výhodou je možnost vytváření různých druhů vodivých i nevodivých vrstev a možnost použití spolu s magnetronovým naprašováním. [26,27]

## **Naprašování iontovým paprskem**

Metoda pracuje s externím zdrojem iontů, který vytváří iontový paprsek o vysoké energii. Zdrojem iontů je inertní nebo reaktivní plyn. Dopadající ionty odprašují materiál z terče, který se ukládá na povrch substrátu. Použití této metody přináší vynikající adhezi vrstvy k substrátu a vysokou čistotu povlaku. Technologie je využívána zejména při tvorbě multivrstev. [25, 26, 27]

### **4.2.3 Iontová implantace**

U iontů dopadajících na povrch substrátu (např. při magnetronovém naprašování) lze jejich energii prakticky libovolně zvyšovat zvyšováním napětí mezi substrátem a zdrojem iontů. Pokud jsou ionty urychleny nad 100 keV, začínají pronikat také pod povrch substrátu. Tento děj označujeme jako iontovou implantaci.

Při iontové implantaci se deponovaná látka převádí do plynného skupenství pomocí napařování nebo naprašování. Proces probíhá ve vakuové komoře za nízkého tlaku (0,01 až 10 Pa). Při této technologii je substrát zapojen jako katoda a terč naopak jako anoda. První fází procesu je čištění, při kterém je v komoře vytvořena atmosféra inertního plynu (argon). Druhá fáze spočívá v přivedení reaktivního plynu (např. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), který reaguje s materiálem terče a umožňuje tak vznik požadované sloučeniny pro povlakování. Povrch substrátu bombardují nejenom atomy, ale také ionty odprašeného materiálu, které je možno urychlit pomocí přídavného napětí. Ionty poté bombardují vzniklou vrstvu a dokonce ji částečně odprašují. Dochází tak k snížení rychlosti depozice, ale

kvalita povlaku naopak stoupá. Vlivem iontového bombardu se povrch substrátu ohřívá, proto je nutné jej chladit.

Vrstva se při iontové reakci vytváří na povrchu součásti, ale zároveň i pod jeho povrchem. Metoda umožňuje implantovat libovolné ionty do povrchu libovolného materiálu. Iontovou implantací se často vytvářejí vrstvy např. TiN, TiCN, TiAlN, CrN a CrAlN. Vrstvy mají vysokou hustotu, výbornou tvrdost a vynikající adhezi k substrátu. [26, 27, 29]

### 4.3 Metoda PACVD

Technologie PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) je plazmou aktivovaný CVD proces, který probíhá díky asistenci plazmatu za mnohem nižších teplot, než je tomu u konvenční technologie CVD. Depoziční teploty v tomto případě mohou být sníženy na cca 300 až 600°C a lze tedy povlakovat i substráty s vyšší teplotní citlivostí. Během procesu dochází v povlakovací komoře k zvyšování energie plynné atmosféry pomocí její ionizace a aktivace v plazmatickém výboji, což umožňuje snížit teplotu potřebnou pro ukládání povlaku na povrch substrátu. Plazma je možné vytvořit pomocí vnějšího elektrického napájecího zdroje (nízkofrekvenčním střídavým napětím, vysokofrekvenčním střídavým napětím, stejnosměrným napětím, pulzním stejnosměrným napětím) nebo reaktivním plynem (např. CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>). [27, 33]

Mezi výhody metody PACVD patří:

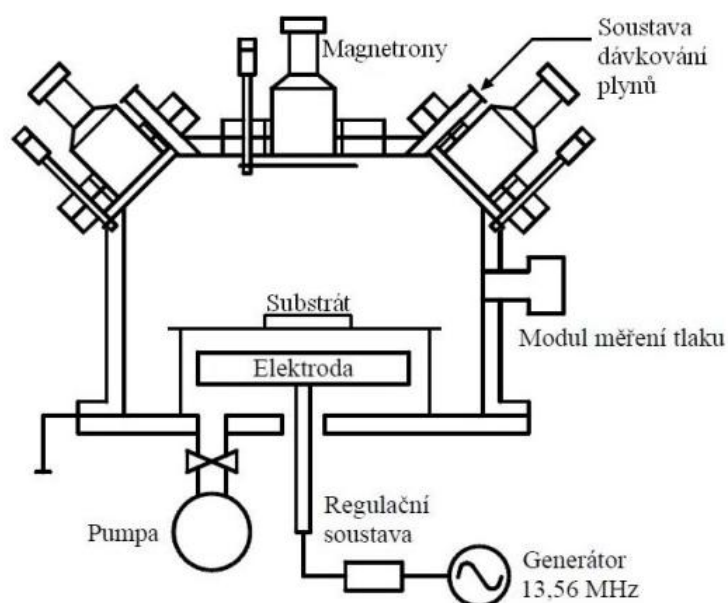
- nízké povlakovací teploty,
- nízké koeficienty tření vrstev,
- zvýšená životnost povlaku,
- možnost povlakování složitých tvarů a dutin,
- možnost vytváření multivrstev. [33]

## 4.4 Metoda RF PACVD/MS

Základem metody je PACVD proces doplněný o systém magnetronového naprašování a generátor rádiových frekvencí (13,56 MHz), jež realizuje výboj v povlakovací komoře. Takto uzpůsobenou modifikaci nazýváme RF PACVD/MS (Radio Frequency Plasma Assisted CVD / Magnetron sputtering). Popis povlakovacího zařízení je schematicky znázorněn na obr. 4.9.

Při depozičním procesu dochází nejprve k odprašování terče s využitím magnetronu. Následně probíhá rozkmitávání atomů plazmatického plynu pomocí generátoru rádiových vln. Účinkem plazmy nastává rozštěpení molekul pracovního plynu a vznikají kladné ionty. Poslední fází je reakce těchto kladných iontů s odprášenými atomy z terče za vzniku povlaku na povrchu substrátu.

Metodou lze deponovat širokou škálu materiálů, např. Ti, W, Cr, Al, Si, Ag. Zařízení dále umožňuje vytvářet multivrstvy a gradientní vrstvy bez nutnosti přerušování procesu a otevírání reakční komory. Proces je možno přesně řídit i za chodu a ovlivňovat tak chemické složení nanášené vrstvy. Mezi faktory ovlivňující depoziční proces patří teplota substrátu, druh a rychlost protékajících plynů, pracovní tlak, proud a napětí doutnavého výboje, poloha substrátů vůči elektrodám a proudu plynů. [26, 27]



Obr. 4.9: Schéma povlakovacího zařízení RF PACVD/MS [26]



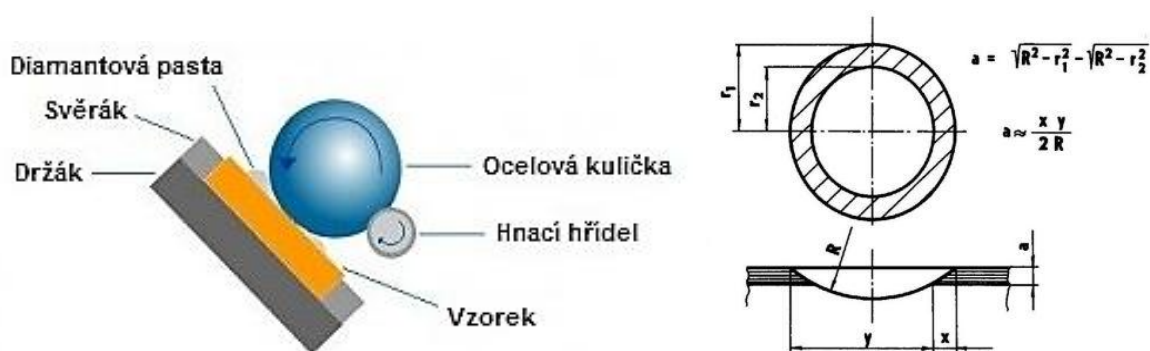
## 5. Hodnocení vlastností tenkých vrstev

Pro zjišťování základních vlastností tenkých vrstev slouží různá laboratorní měření a analýzy. Mezi nejčastěji prováděné patří zejména stanovení tloušťky vrstvy, měření mikrotvrdosti a stanovení adhezně-kohezního chování. Dále bývá věnována zvýšená pozornost tribologickým vlastnostem a mechanismu opotřebení iniciovaného během analýzy. Důležitou charakteristiku systému vrstva-substrát podává také hloubkový koncentrační průběh jednotlivých prvků. [34]

### 5.1 Měření tloušťky vrstvy

Pro svou jednoduchost a přesnost bývá pro měření tloušťky povlaku často využívána metoda s názvem kalotest. Princip metody spočívá ve vybroušení kulového vrchlíku až na substrát, za pomoci otáčející se ocelové kuličky potřené diamantovou brusnou pastou. Při průmětu vybroušeného kulového vrchlíku se vrstva jeví jako mezikružší, jehož geometrie slouží k výpočtu potřebné tloušťky vrstvy (viz. obr. 5.1). Příslušné rozměry nutné pro výpočet tloušťky vrstvy jsou získávány mikroskopickým proměřováním průmětu vybroušeného vrchlíku. Optimální drsnost povrchu pro měření by měla být  $R_a < 0,4 \mu\text{m}$ . Oblast použití je obvykle pro vrstvy tloušťky 1-100  $\mu\text{m}$ , při přesnosti měření 2-4%.

Alternativní metodou může být například měření tloušťky vrstev na příčném metalografickém výbrusu pomocí optických nebo elektronových mikroskopů. [24, 27]

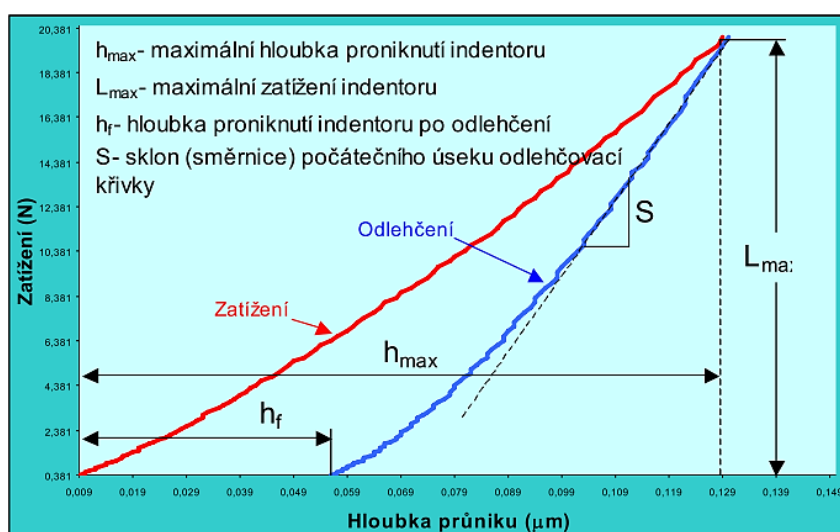


Obr. 5.1: Princip hodnocení tloušťky vrstvy pomocí kalotestu [35, 27]

## 5.2 Měření mikrotvrdomosti

Mikrotvrdomost vyjadřuje odpor materiálu proti lokální plastické deformaci, která je vyvolána zatěžujícím indentorem a její hodnota je jednou ze základních charakteristik určujících mechanické vlastnosti systému vrstva-substrát. Zatížení indentoru se v tomto případě pohybuje maximálně do 2N. Pro měření mikrotvrdomosti tenkých vrstev se využívá nanoindentorů s tvarem hrotu podle Vickerse (pravidelný čtyřboký jehlan) nebo Berkovitcha (pravidelný trojboký jehlan). Důležitou podmínkou přitom je, aby tvrdost měřené vrstvy nebyla ovlivněna substrátem. Z tohoto důvodu se indentace provádí pouze do 10% tloušťky vrstvy. Měřením získáváme informace o elastickém a plastickém chování materiálu v lokálním objemu.

Počítačem řízený přístroj měří hloubku pronikání hrotu v průběhu jeho zatěžování i odlehčování a zpracovává naměřené hodnoty. Průběh měření se zaznamenává do grafu závislosti hloubky proniknutí hrotu na velikosti zatížení. Z naměřených hodnot lze vypočítat nejenom hodnoty mikrotvrdomosti, ale také další důležité charakteristiky, např. modul pružnosti tenké vrstvy. Průběh indentační křivky je znázorněn na obr. 5.2. [24, 34]



Obr. 5.2: Průběh indentační křivky [34]

### 5.3 Hodnocení adhezně-kohezního chování

Vznik kvalitního povlaku je podmíněn dobrou adhezí vrstvy k podkladovému materiálu. Jedná se proto o jeden z nejdůležitějších parametrů charakterizující systém vrstva-substrát. Pro dosažení kvalitního spojení je zapotřebí vytvoření dostatečně velkých vazebních sil mezi vrstvou a substrátem. Velikost těchto sil ovlivňuje zejména stav a čistota povrchu, spolu se strukturními vlastnostmi substrátu. Dále pak změna depozičních parametrů spojená s velikostí kinetické energie atomů a iontů dopadajících na povrch substrátu.

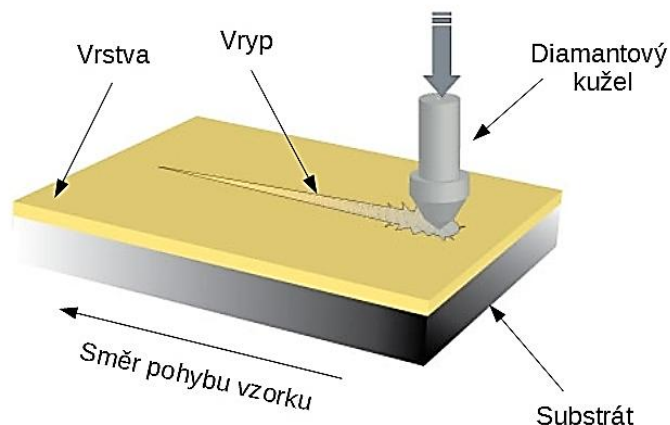
Pro zjišťování adhezně-kohezního chování se používají metody založené na vytvoření napětí, potřebného k překonání vazebních sil na rozhraní tenká vrstva-substrát a odtržení části vrstvy. Obvykle se jedná o metody vrypové (Scratch test) nebo vnikací (Mercedes test).<sup>[34]</sup>

#### Scratch test

Jedná se o základní a velmi rozšířenou vrypovou zkoušku pro hodnocení adheze vrstvy k substrátu. Metoda pracuje s horizontálně se pohybujícím vzorkem, jehož povrch je vystaven působení indentačního hrotu (obr. 5.3). Indentorem je Rockwellův diamantový hrot, který je zatěžován konstantní nebo plynule se zvětšující silou. Při působení hrotu na vzorek se generuje pnutí, které po překročení určité kritické hodnoty způsobuje odtržení vrstvy od substrátu. Hodnota kritického zatížení, při kterém dochází k odtržení povlaku, určuje míru adheze vrstvy k substrátu.

Přístroj zaznamenává průběh normálové a tangenciální síly působící na indentor, hodnoty koeficientu tření a signál akustické emise. K hodnocení kritického zatížení je využíváno připojeného optického, popřípadě elektronového mikroskopu, doplněného o zpracování zaznamenaných závislostí koeficientu tření a signálu akustické emise na normálovém zatížení.

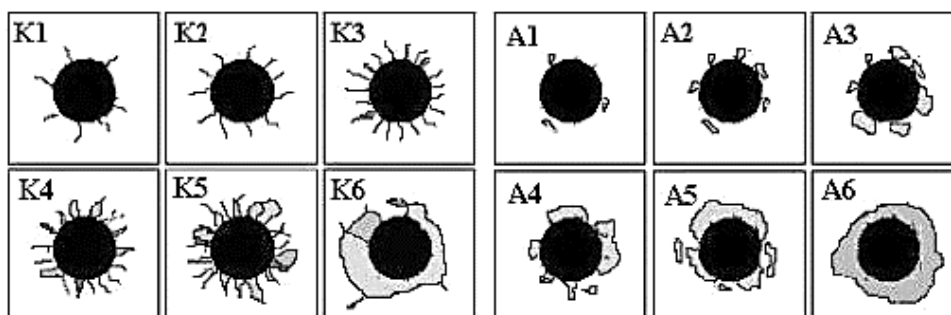
Výrazný vliv na přesnost naměřených hodnot má stav povrchu vzorku. Optimální drsnost povrchu  $R_a$  by neměla překračovat hodnotu  $0,25 \mu\text{m}$ . Mezi další faktory ovlivňující měření patří např. rychlost posuvu, rychlost zatěžování, poloměr špičky hrotu a stupeň jeho opotřebení.<sup>[24, 27, 34]</sup>



Obr. 5.3: Princip Scratch testu [36]

### Mercedes test

Jedná se o rozšířenou a přitom nenáročnou vnikací zkoušku, která slouží k zjišťování kvality spojení mezi vrstvou a substrátem. Princip je založen na statickém vtláčování indentoru, který svým vtiskem vytváří na rozhraní vrstvy a substrátu pnutí. V důsledku toho dochází na rozhraní k tvorbě trhlinek a jejich následnému šíření k povrchu. Na základě morfologie porušení, jsou vtisky rozdělovány do jednotlivých tříd, s přiřazení adhezního (A) a kohezního (K) čísla, která charakterizují stupeň poškození vrstvy (obr. 5.4). Metoda slouží jednak k sledování rozměru a charakteru vzniklých trhlin, ale také k zjišťování rozvoje trhlin v závislosti na velikosti zatížení. [24, 25]



Obr. 5.4: Vyhodnocení porušení okolí vtisku Rockwellovým indentorem při zatížení 1500N [27]

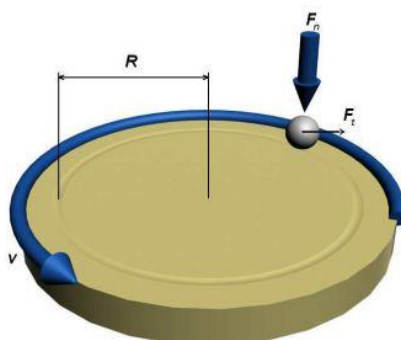
## 5.4 Tribologická analýza

Tribologické vlastnosti tenkých vrstev jsou zjišťovány pomocí speciálních přístrojů, tzv. tribometrů. Mezi nejčastěji využívané metody patří „Pin-on-Disc“ a „Ball-on-Disc“ test. Principem zkoušky je vlačování pevně uchyceného tělíska (pinu nebo kuličky), s definovaným zatížením, do zkušebního vzorku (disku). Vzorek se přitom otáčí předem stanovenými otáčkami a vykonává předem stanovený počet rotačních cyklů nebo jede určitou délku dráhy.

Zkušební zařízení je opatřeno citlivým senzorem polohy, ke kterému je uchycen držák s vloženým tělískem (pin nebo kulička). Koeficient tření mezi tělískem a diskem je vyhodnocován z měření působících sil. [24, 27, 34]

Zkouškou je možné hodnotit:

- průběh koeficientu tření v závislosti na počtu cyklů,
- velikost a charakter opotřebení tělíska,
- velikost a charakter vytvořené tribologické stopy na vzorku.



Obr. 5.5: Princip metody Ball-on-Disk [25]

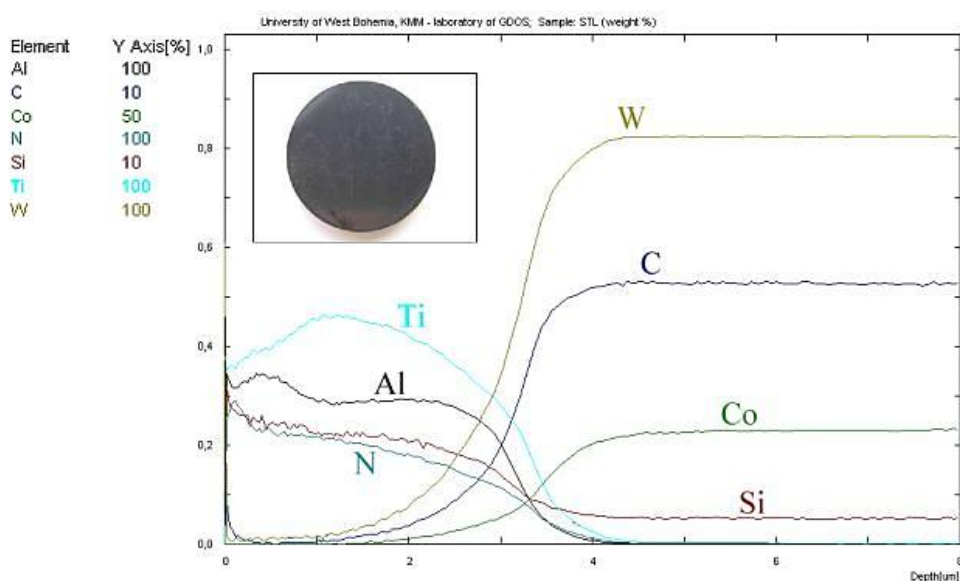
Tření je definováno jako odpor proti vzájemnému pohybu dvou těles v oblasti jejich styku. Třecí síla  $F_t$  závisí na koeficientu tření  $\mu$  a zátěžné síle  $F_N$ . Základní vztah mezi jednotlivými veličinami je dán rovnicí:

$$\mu = \frac{F_t}{F_N},$$

kde:  $F_t$  [N] - je třecí síla působící proti směru pohybu,  
 $F_N$  [N] - je přítláčná síla působící kolmo ke směru pohybu,  
 $\mu$  - je koeficient tření.

## 5.5 Chemické složení

Hlubkový koncentrační profil deponovaných vrstev je možné stanovit pomocí analýzy GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy). Metoda je modifikací optické emisní spektroskopie a umožňuje stanovení elektricky vodivých prvků ve struktuře povlaku. Budícím zdrojem je tzv. Grimmova lampa, která pracuje v režimu doutnavého výboje. Analyzovaný vzorek je umístěn na prsteneček katody lampy, ve vzdálenosti 0,1 - 0,2 mm od čela anody. Prostor uvnitř lampy se nejdříve odčerpává a poté napouští argonem o tlaku 300 - 1300 MPa. Po přivedení napětí dojde k zažehnutí doutnavého výboje a elektrony s vysokou energií začínají proudit od povrchu vzorku k anodě. Vlivem srážek atomů argonu s elektrony se vytváří plazma a dochází k ionizaci. Kladné ionty argonu jsou pomocí elektrického pole urychlovány k povrchu vzorku. Excitací atomů z povrchu se získává záření o vlnové délce charakteristické pro daný prvek, které je analyzováno optickým spektrometrem. [24, 37]



Obr. 5.6: Hlubkový koncentrační profil vrstvy TiAlSiN na substrátu ze slinutého karbidu [24]

## 6. Experimentální část

Experimentální část této práce se zabývá hodnocením vlastností tenkých vrstev pro aplikace v medicíně. Jako substrát vhodný pro implantologické účely byla vybrána ocel AISI 316L. Druhým použitým substrátem je ocel ČSN 19 830. Tato ocel ovšem není běžně používaným materiálem v medicíně a posloužila tak jen pro ověřování vlastností nanesených vrstev. S cílem zvýšení tvrdosti a odolnosti povrchu proti opotřebení, zlepšení třecích vlastností a vytvoření bariéry bránící uvolňování iontů z povrchu kovu do organismu, byly pro substráty vybrány následující druhy biokompatibilních povlaků:

Tab. 6.1: Povlaky substrátů

| Substrát:  | Povlak:  |
|------------|----------|
| AISI 316L  | TiN, DLC |
| ČSN 19 830 | TiCN     |

### 6.1 Charakteristika povlakovaných ocelí

#### AISI 316L

Jedná se o austenitickou korozivzdornou ocel na bázi Cr-Ni-Mo. Je vysoce odolná proti koncentrovaným kyselinám jak organickým, tak i anorganickým. Má výrazně zvýšenou odolnost proti všem typům koroze. Tato ocel se často používá v chemickém průmyslu, v zařízeních pro styk s mořskou vodou a pro výrobu bazénových doplňků a technologií. Podrobně je tato ocel a její využití pro medicínu popsáno v kapitole 2.1.1. Chemické složení použité oceli je uvedeno v tab. 6.2.

Alternativní označení: 17 349, 1.4404, X2CrNiMo 17-12-2

Tab. 6.2: Chemické složení použité oceli AISI 316L [hm. %]

| C             | Si           | Mn           | P             | S             | Cr             | Ni             | Mo             | N            |
|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| max.<br>0,030 | max.<br>1,00 | max.<br>2,00 | max.<br>0,045 | max.<br>0,015 | 16,5 –<br>18,5 | 10,0 –<br>13,0 | 2,00 –<br>2,50 | max.<br>0,11 |

## ČSN 19 830

Výkonná rychlořezná Mo-W ocel s vysokou houževnatostí. Na nástroje pro práci za studena a pro značně namáhané nástroje k obrábění materiálu se střední a vyšší pevností např. výkonné frézy, vrtáky, závitníky, výstružníky, pily všeho druhu, obrážecí nože na ozubení apod. Ocel je vhodná k povlakování např. nitridem titanu apod. Chemické složení oceli je uvedeno v tab. 6.3.

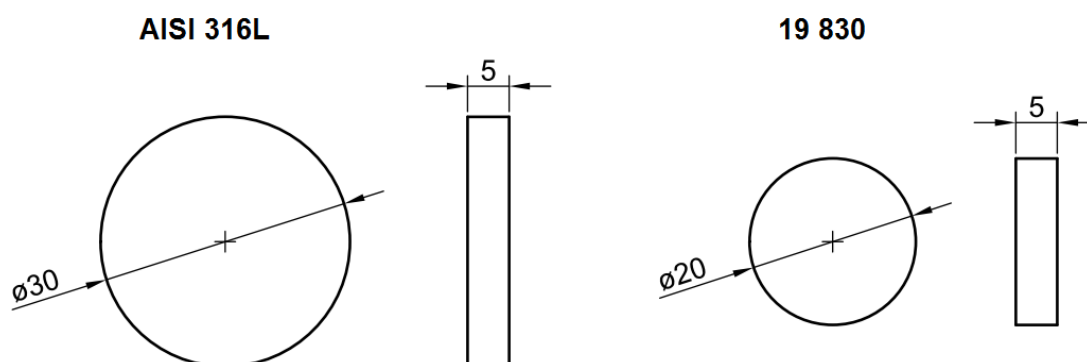
Alternativní označení: 1.3343, HS 6-5-2

Tab. 6.3: Chemické složení použité oceli 19 830 [hm. %]

| C              | Mn           | Si           | P             | S             | Cr             | Mo             | W              | V              |
|----------------|--------------|--------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 0,80 –<br>0,90 | max.<br>0,45 | max.<br>0,45 | max.<br>0,035 | max.<br>0,035 | 3,80 –<br>4,60 | 4,50 –<br>5,50 | 5,50 –<br>7,00 | 1,50 –<br>2,20 |

## 6.2 Příprava vzorků

Vzorky určené k povlakování byly připraveny nařezáním tyčového polotovaru pomocí pásové pily ARG 300 Plus H.F. na katedře obrábění FS TUL. Rozměry vzorků jednotlivých materiálů jsou uvedeny v obr. 6.1.



Obr. 6.1: Rozměry vzorků určených k povlakování [mm]



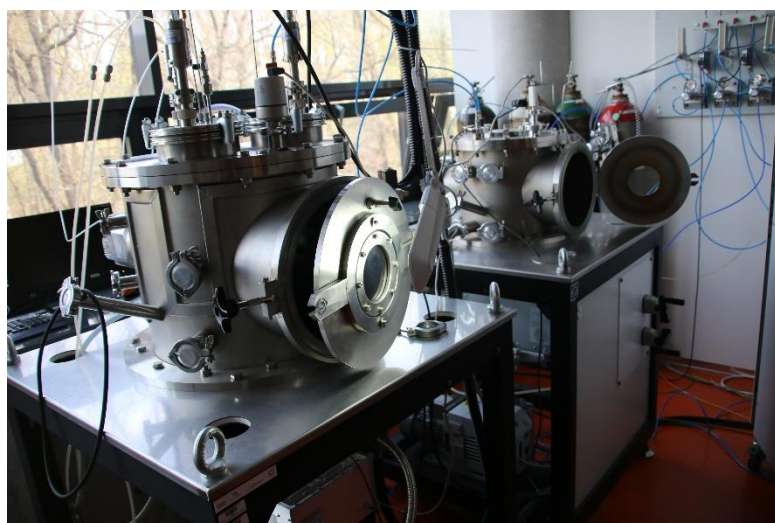
Dalším krokem byla příprava povrchu vzorků pro depozici vrstev. K tomuto účelu bylo využito automatického broušícího a leštícího přístroje Struers Tegramin-25. Vzorky byly na tomto přístroji vybroušeny pomocí sady kotoučů o zrnitosti 500, 1200, 2000, 4000 a následně vyleštěny textilním kotoučem s diamantovou suspenzí (obr. 6.2).



*Obr. 6.2: Přístroj Struers Tegramin-25 a vyleštěné vzorky z oceli AISI 316L*

### **6.3 Depozice vrstev**

Před samotnou depozicí byly vzorky očištěny v acetonu a ultrazvukové vaně. Následujícím krokem bylo opětovné čištění pomocí iontového leptání argonem přímo v povlakovací komoře. Pro zlepšení adhezních vlastností a snížení vnitřního pnutí mezi povlakem a substrátem byla nejprve na vzorky nadeponována mezivrstva titanu.



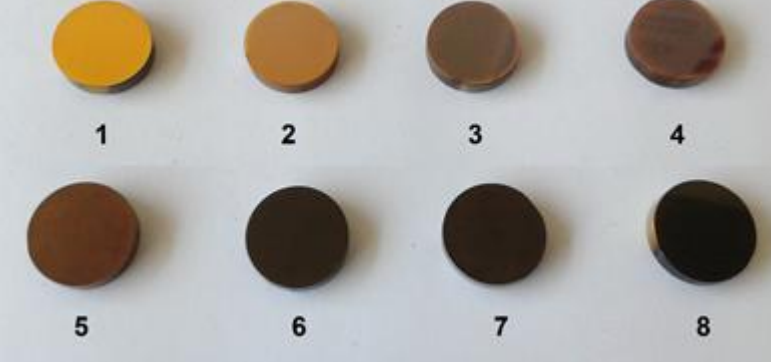


*Obr. 6.3: Komora pro depozici metodou RF PACVD/MS*

Tenké vrstvy typu TiN a DLC byly na substrát naneseny v laboratoři Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace TUL. K depozici byla využita vakuová komora pracující na principu RF PACVD/MS (obr. 6.3).

Vrstvy typu TiCN byly deponovány v Centrální laboratoři aplikované fyziky na Bulharské akademii věd v Plovdivu, za použití metody PVD napařování elektrickým obloukem (Cathodic Arc Plasma Deposition). Podmínky depozice jednotlivých druhů vrstev jsou uvedeny v příloze 1.

*Tab. 6.4: Přehled napovlakovaných vzorků a jejich označení*

|      |  |  |  |  |
|------|--|--|--|--|
| TiN  |    |  |  |  |
| DLC  |  |  |  |  |
| TiCN |  |  |  |  |

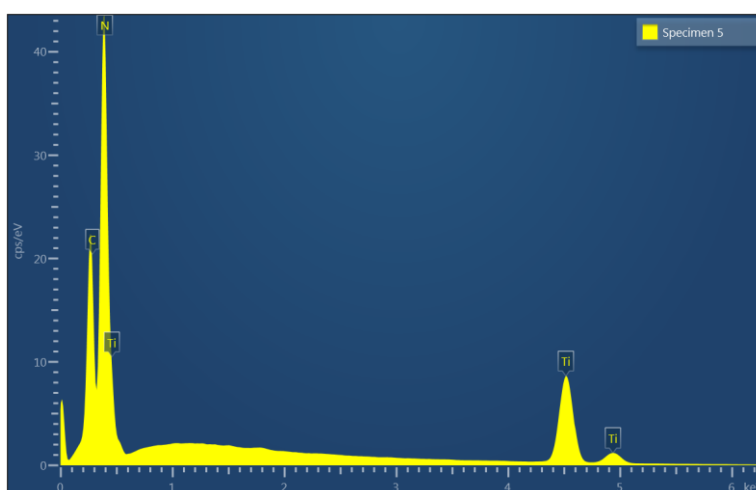
## 6.4 Analýza chemického složení

Analýza chemického složení povrchu vrstev byla provedena pomocí plošné EDX analýzy na rastrovacím elektronovém mikroskopu Carl Zeiss ULTRA Plus, který je vybaven mikroanalytickým systémem OXFORD Instruments (obr. 6.7).

Obsahy jednotlivých prvků v atomárních procentech jsou uvedeny v tabulkách 6.5 – 6.7.



Obr. 6.7: Rastrovací elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus



Graf 6.1: Ukázka závislosti množství přechodů na charakteristické energii prvků povlaku TiCN (vzorek 5)

Tab. 6.5: Chemické složení povrchu vrstev TiCN

| Chemické složení vrstev TiCN [atom. %] |       |       |       |      |      |      |       |        |
|--|-------|-------|-------|------|------|------|-------|--------|
| Č. vzorku                              | C     | N     | Ti    | Fe   | Mo   | W    | O     | Celkem |
| 1                                      | 5.10  | 42.47 | 46.98 | 4.14 | 0.68 | 0.63 | -     | 100    |
| 2                                      | 15.03 | 38.72 | 39.96 | 3.66 | 1.34 | 1.29 | -     | 100    |
| 3                                      | 25.20 | 33.39 | 32.48 | 7.84 | 0.58 | 0.50 | -     | 100    |
| 4                                      | 23.90 | 32.89 | 34.20 | 7.56 | 0.82 | 0.64 | -     | 100    |
| 5                                      | 20.59 | 38.38 | 41.03 | -    | -    | -    | -     | 100    |
| 6                                      | 41.89 | 24.00 | 22.21 | 3.53 | 0.50 | 0.50 | 7.37  | 100    |
| 7                                      | 38.14 | 28.17 | 28.39 | -    | -    | -    | 5.31  | 100    |
| 8                                      | 53.46 | 15.58 | 16.12 | 1.36 | 0.22 | 0.23 | 13.04 | 100    |

Tab. 6.6: Chemické složení povrchu vrstev TiN

| Chemické složení vrstev TiN [atom. %] |       |       |      |        |
|---------------------------------------|-------|-------|------|--------|
| Č. vzorku                             | N     | Ti    | Ar   | Celkem |
| 1                                     | 50.95 | 46.69 | 2.37 | 100    |
| 2                                     | 52.43 | 46.72 | 0.85 | 100    |
| 3                                     | 53.11 | 45.07 | 1.82 | 100    |
| 4                                     | 52.78 | 45.94 | 1.28 | 100    |

Tab. 6.7: Chemické složení povrchu vrstev DLC

| Chemické složení vrstev DLC [atom. %] |     |        |
|---------------------------------------|-----|--------|
| Č. vzorku                             | C   | Celkem |
| 1                                     | 100 | 100    |
| 2                                     | 100 | 100    |
| 3                                     | 100 | 100    |
| 4                                     | 100 | 100    |

## 6.5 Tloušťka tenkých vrstev

Hodnocení tloušťky vrstev bylo provedeno metodou kalotest (viz. kap. 5.1). Pomocí rotující kuličky potřené diamantovou pastou byl do povrchu vzorku vybroušen kulový vrchlík (obr. 6.8). Při průmětu vybroušeného kulového vrchlíku, se vrstva jeví jako mezikruží, jehož geometrie slouží k výpočtu potřebné tloušťky vrstvy. Vyhodnocení rozměrů tohoto mezikruží bylo realizováno prostřednictvím integrovaného softwaru na optickém mikroskopu Carl Zeiss Axio Imager (obr. 6.9) Souhrn naměřených výsledků je uveden v tab. 6.8.

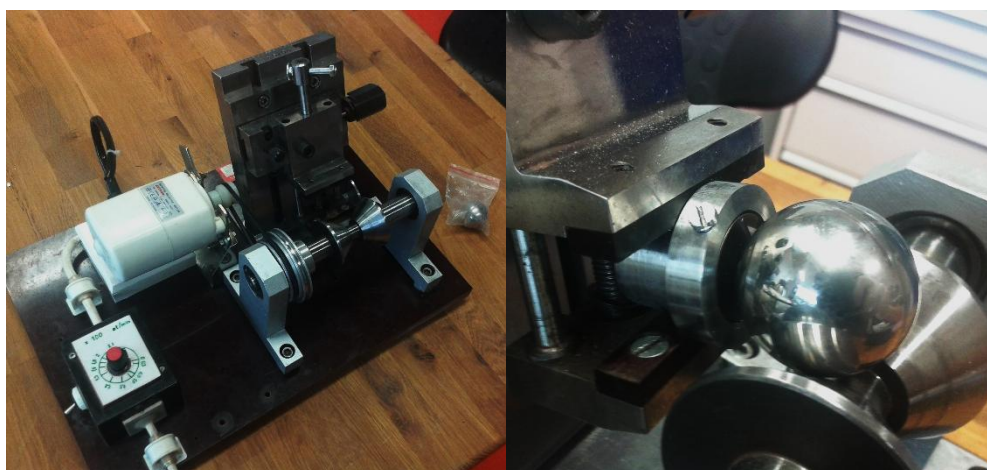
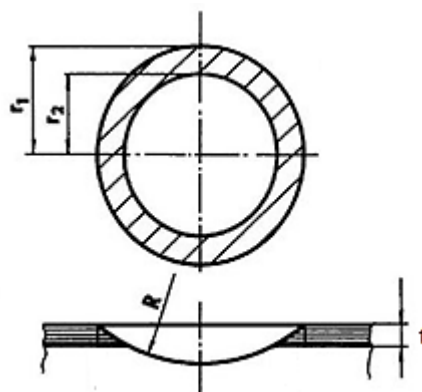
Výpočet tloušťky vrstvy je dán rovnicí:  $t = \sqrt{R^2 - r_1^2} - \sqrt{R^2 - r_2^2}$

R...poloměr vybrušovací koule

$r_1$ ...vnější poloměr mezikruží

$r_2$ ...vnitřní poloměr mezikruží

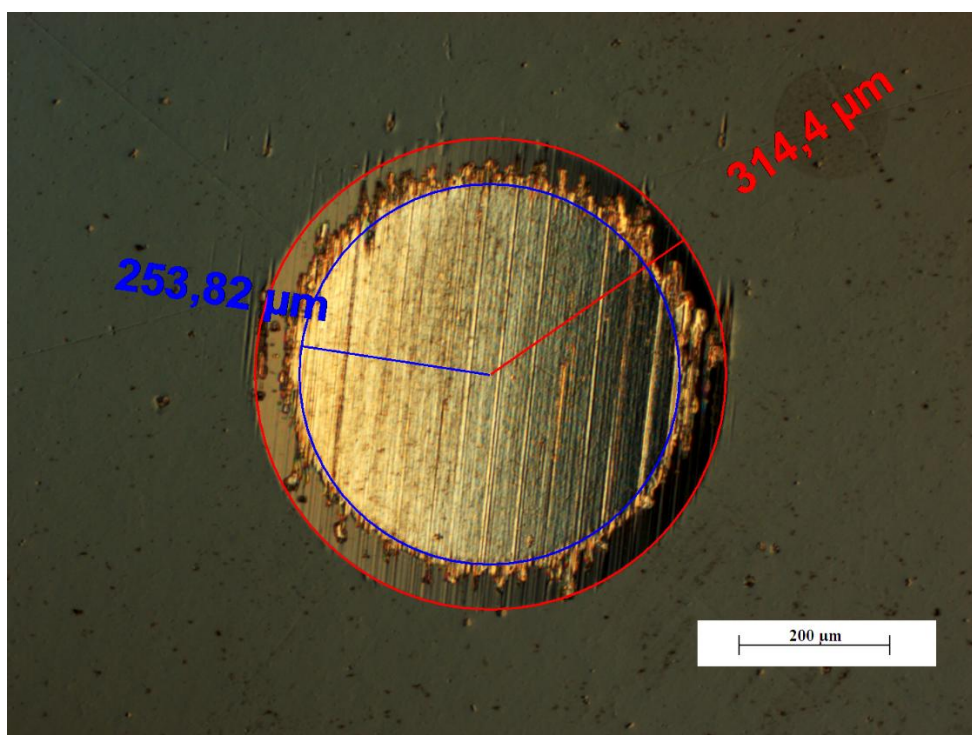
t...tloušťka tenké vrstvy



Obr. 6.8: Kalotest pro měření tloušťky tenkých vrstev

Tab. 6.8: Tloušťka jednotlivých druhů tenkých vrstev [nm]

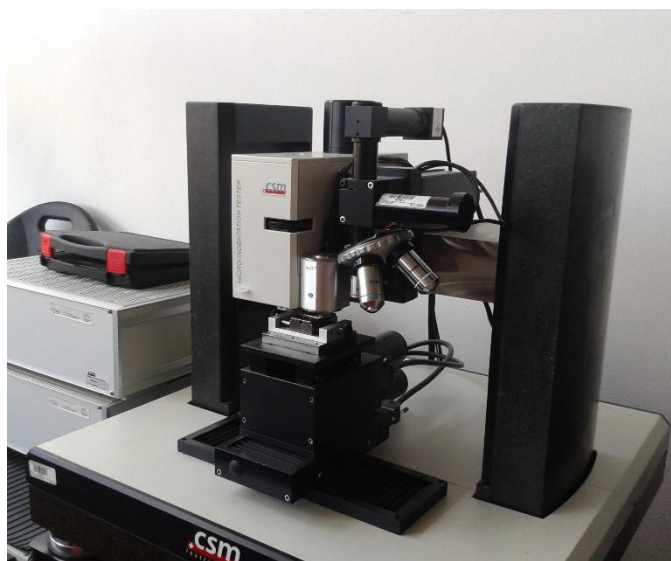
| Číslo vzorku | Tloušťka vrstvy [nm] |     |       |
|--------------|----------------------|-----|-------|
|              | TiCN                 | TiN | DLC   |
| 1            | 239                  | 499 | 1 215 |
| 2            | 169                  | 414 | 1 284 |
| 3            | 184                  | 496 | 1 148 |
| 4            | 183                  | 589 | 1 100 |
| 5            | 414                  | -   | -     |
| 6            | 252                  | -   | -     |
| 7            | 441                  | -   | -     |
| 8            | 359                  | -   | -     |



Obr. 6.9: Vyhodnocování rozměrů kaloty optickým mikroskopem (zv. 100x)

## 6.6 Nanotvrdost vrstev

Pro stanovení nanotvrdosti tenkých vrstev byl použit mikro/nanotvrdoměr CSM (obr. 6.10). Příklad obsahuje nanomodul s indentorem typu Berkovitch, umožňující měřit při zatíženích v rozsahu od 1 do 500 mN. Dále je vybaven mikromodulem s možností zatěžování do 10N, který využívá indentor typu Vickers. Příklad analyzuje dynamickou odezvu materiálu na zatěžování a stanovuje hloubku vtisku indentoru během zatěžování i odlehčování. Kromě vyhodnocení tvrdosti je možno zjišťovat též Youngův modul.



Obr. 6.10: Příklad CSM pro měření mikro a nanotvrdosti

Na každém vzorku bylo provedeno 12 indentací s následným statistickým vyhodnocením. Z důvodu eliminace vlivu substrátu na tvrdost vrstev, byla hloubka průniku indentoru nastavena vždy na hodnotu max. 10% tloušťky vrstvy. Přehled naměřených hodnot pro substráty a nanosené vrstvy je uveden v tab. 6.9 až 6.12.

Tab. 6.9: Hodnoty tvrdosti substrátů [zatížení 10N]

| Parametry:                       | AISI 316L | ČSN 19 830 |
|----------------------------------|-----------|------------|
| Mikrotvrdost [HV <sub>10</sub> ] | 223 ± 11  | 896 ± 10   |
| Youngův modul [GPa]              | 102 ± 4   | 176 ± 3    |

Tab. 6.10: Přehled naměřených hodnot pro vrstvy TiN

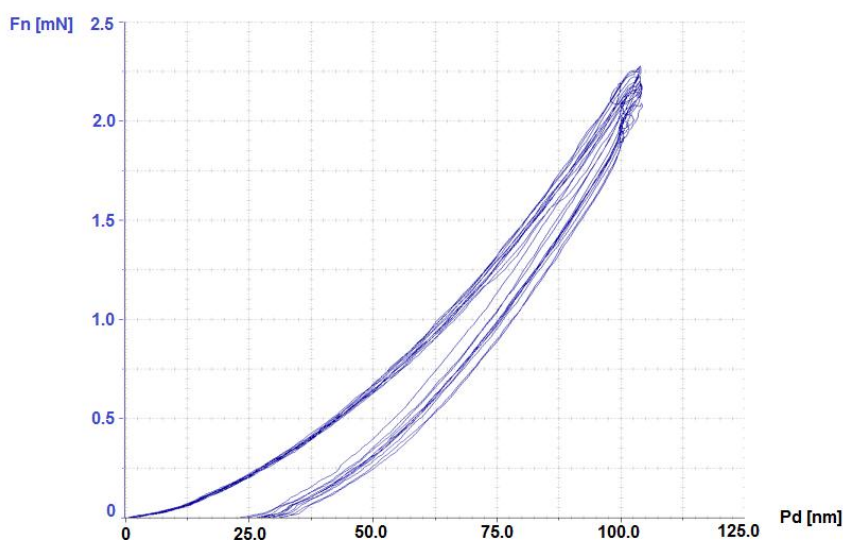
| Parametry:          | TiN         |             |             |            |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|------------|
|                     | vzorek 1    | vzorek 2    | vzorek 3    | vzorek 4   |
| Nanotvrdost [HV]    | 2 352 ± 221 | 2 124 ± 247 | 1 838 ± 198 | 1 229 ± 38 |
| Youngův modul [GPa] | 289 ± 18    | 256 ± 7     | 225 ± 13    | 191 ± 14   |

Tab. 6.11: Přehled naměřených hodnot pro vrstvy DLC

| Parametry:          | DLC         |          |            |             |
|---------------------|-------------|----------|------------|-------------|
|                     | vzorek 1    | vzorek 2 | vzorek 3   | vzorek 4    |
| Nanotvrdost [HV]    | 1 715 ± 128 | 739 ± 39 | 1 226 ± 85 | 1 498 ± 123 |
| Youngův modul [GPa] | 122 ± 7     | 56 ± 3   | 94 ± 3     | 115 ± 8     |

Tab. 6.12: Přehled naměřených hodnot pro vrstvy TiCN

| Parametry:          | TiCN      |            |           |           |             |           |           |          |
|---------------------|-----------|------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|----------|
|                     | vzorek 1  | vzorek 2   | vzorek 3  | vzorek 4  | vzorek 5    | vzorek 6  | vzorek 7  | vzorek 8 |
| Nanotvrdost [HV]    | 635 ± 134 | 1 328 ± 88 | 682 ± 115 | 827 ± 166 | 1 639 ± 289 | 439 ± 103 | 831 ± 118 | 332 ± 37 |
| Youngův modul [GPa] | 171 ± 30  | 211 ± 43   | 185 ± 23  | 203 ± 34  | 253 ± 52    | 124 ± 24  | 140 ± 12  | 79 ± 8   |



Graf 6.2: Ukázka zatížení v závislosti na hloubce vtisku pro vzorek DLC 3



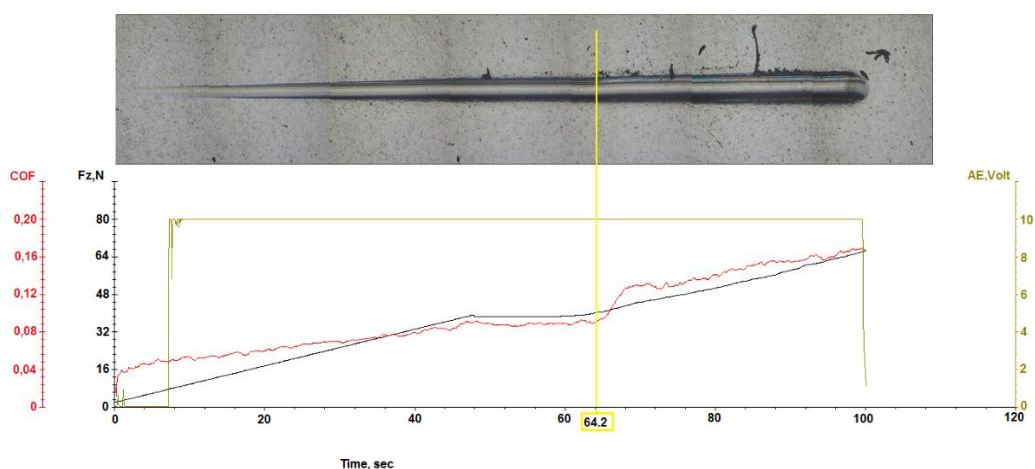
## 6.7 Adhezní vlastnosti povlaků

Hodnocení adheze vrstvy k substrátu bylo realizováno pomocí vrypové zkoušky Scratch test (podrobně popsáno v kapitole 5.3). Výsledná adheze povlaku k substrátu je určena hodnotou kritického zatížení hrotu, při kterém dochází k odtržení vrstvy. K měření byl použit přístroj *BRUKER*, pracující při rozsahu zatížení od 5 mN do 220 N (obr. 6.11).



Obr. 6.11: Scratch tester BRUKER

Míra kritického zatížení byla vyhodnocena pomocí optického mikroskopu, doplněného o záznamy průběhu normálové síly, koeficientu tření a akustické emise (obr. 6.12). Na každém vzorku byly provedeny 3 testy adheze s následným statistickým vyhodnocením. Výsledky jsou uvedeny v tab. 6.13 až 6.15.



Graf 6.3: Průběh koeficientu tření, akustické emise a zatěžující síly v závislosti na čase pro povlak TiCN (vzorek 6)

Tab. 6.13: Adheze povlaků TiN (zatížení 0-120 N)

| Měření | Adheze TiN vrstev [N] |            |            |            |
|--------|-----------------------|------------|------------|------------|
|        | vzorek 1              | vzorek 2   | vzorek3    | vzorek 4   |
| 1      | 11,04                 | 15,54      | 15,13      | 12,12      |
| 2      | 19,96                 | 12,22      | 16,83      | 10,39      |
| 3      | 11,43                 | 12,49      | 16,69      | 10,98      |
| Průměr | 14,1 ± 5,0            | 13,4 ± 1,8 | 16,2 ± 0,9 | 11,2 ± 0,9 |

Tab. 6.14: Adheze povlaků DLC (zatížení 0-120 N)

| Měření  | Adheze DLC vrstev [N] |            |            |            |
|---------|-----------------------|------------|------------|------------|
|         | vzorek 1              | vzorek 2   | vzorek 3   | vzorek 4   |
| 1       | 42,8                  | 17,3       | 21,1       | 28,9       |
| 2       | 37,9                  | 10,0       | 29,5       | 24,3       |
| 3       | 51,8                  | 8,9        | 19,9       | 29,9       |
| Průměr: | 44,2 ± 7,1            | 12,1 ± 4,6 | 23,5 ± 5,2 | 27,7 ± 3,0 |

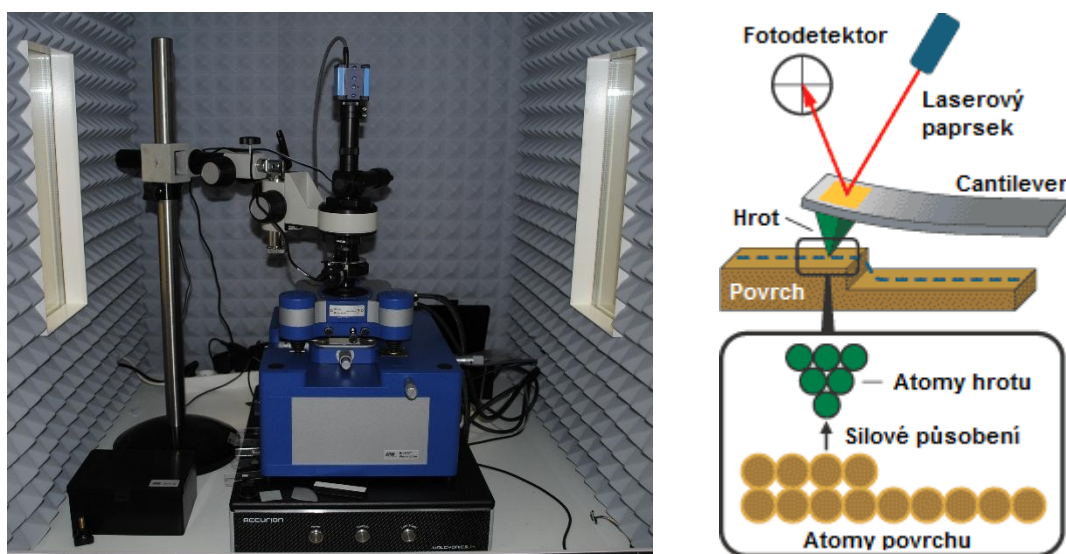
Tab. 6.15: Adheze povlaků TiCN (zatížení 0-80 N)

| Měření  | Adheze TiCN vrstev [N] |            |            |            |            |            |            |            |
|---------|------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|         | vzorek 1               | vzorek 2   | vzorek 3   | vzorek 4   | vzorek 5   | vzorek 6   | vzorek 7   | vzorek 8   |
| 1       | 33,9                   | 35,5       | 33,8       | 36,9       | 36,3       | 40,6       | 37,9       | 40,4       |
| 2       | 40,6                   | 39,5       | 35,9       | 38,2       | 35,5       | 41,5       | 38,4       | 38,1       |
| 3       | 37,7                   | 37,1       | 35,4       | 37,1       | 36,8       | 40,2       | 38,2       | 38,3       |
| Průměr: | 37,4 ± 3,4             | 37,4 ± 2,0 | 35,0 ± 1,1 | 37,4 ± 0,7 | 36,2 ± 0,7 | 40,8 ± 0,7 | 38,2 ± 0,3 | 39,3 ± 1,6 |

## 6.8 Charakteristika morfologie povrchu vrstev

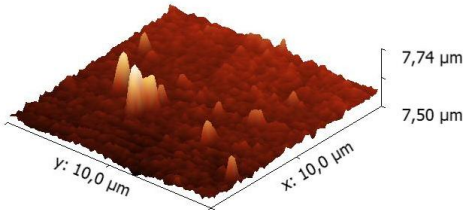
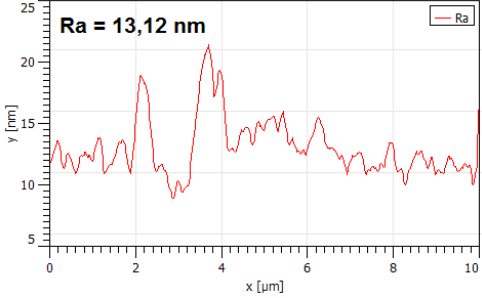
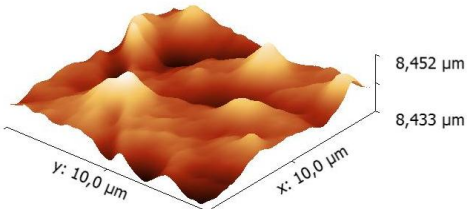
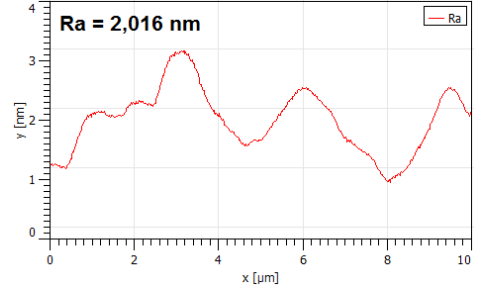
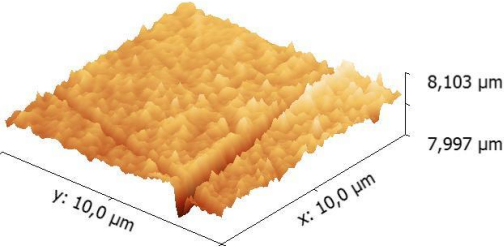
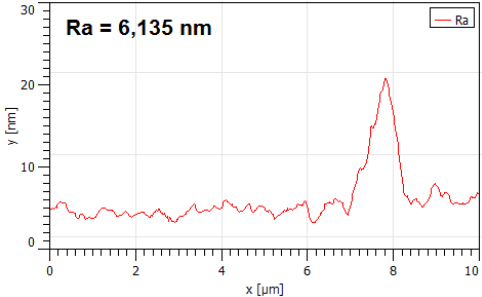
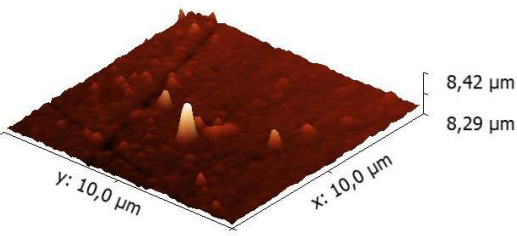
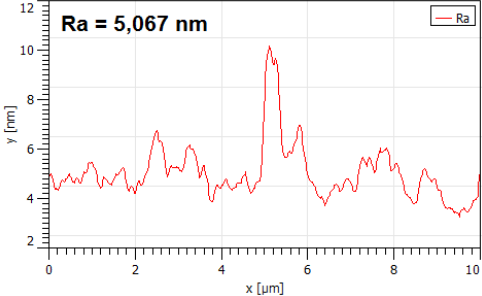
Morfologie a drsnost povrchu nanesených povlaků byla analyzována pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM). Tato metoda využívá odpuzivých či přitažlivých meziatomárních sil, které působí mezi atomy hrotu a vzorku. Měření probíhalo v tzv. nekontaktním režimu, kdy ze změn amplitudy a frekvence kmitajícího hrotu je určována velikost interakce s měřeným povrchem. Sledováním těchto změn prostřednictvím laseru a citlivého fotodetektoru lze sestavit obraz povrchu vzorku.

Pro měření byl využit přístroj *JPK Nanowizard 3* (obr. 6.13). Velikost skenované oblasti vzorků byla  $10 \times 10 \mu\text{m}$ . Naměřená data byla zpracována v softwaru Gwyddion 2.40, kde byl vytvořen 3D model morfologie povrchu a vyhodnocena průměrná drsnost povrchu  $R_a$ . Seznam výsledků pro jednotlivé vzorky je uveden v tab. 6.16 – 6.18.

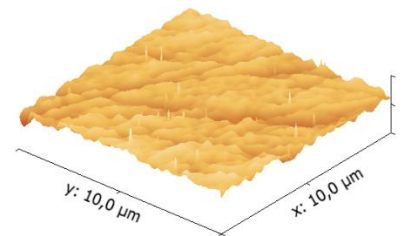
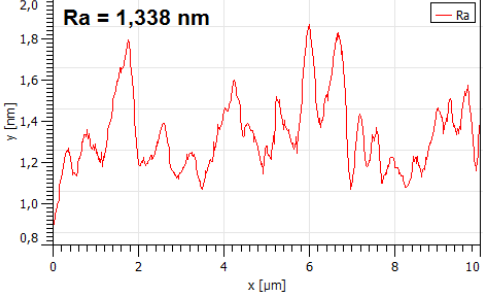
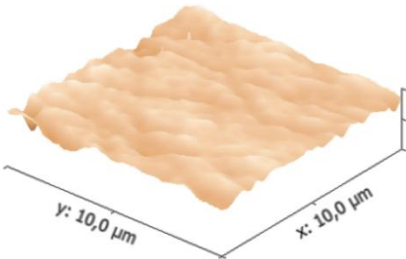
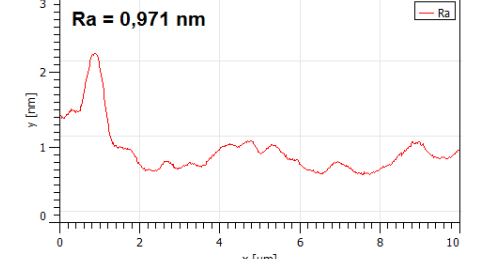
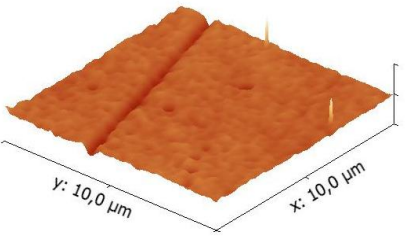
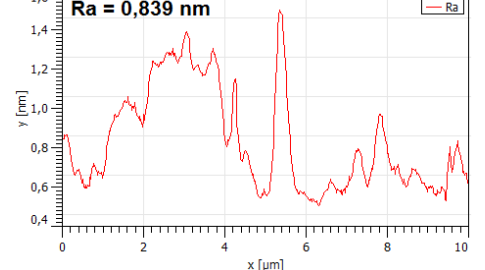
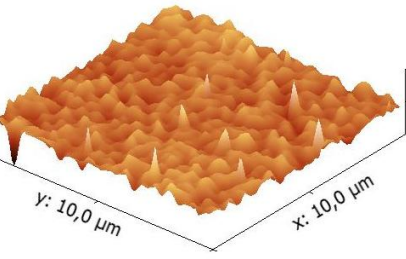
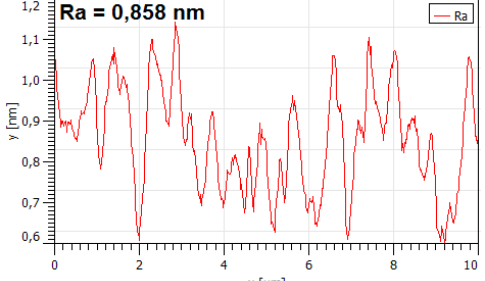


Obr. 6.13: Mikroskop atomárních sil JPK Nanowizard 3 a jeho princip <sup>[38]</sup>

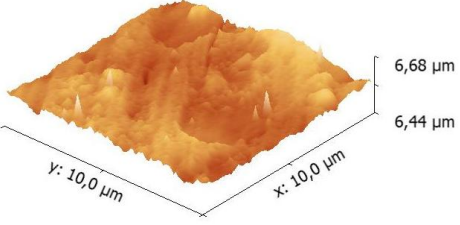
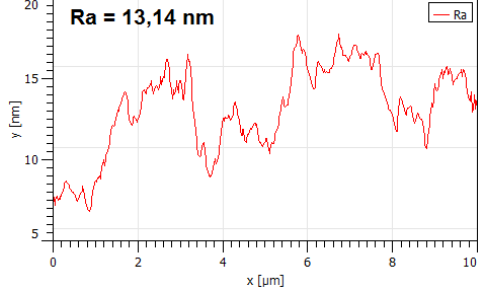
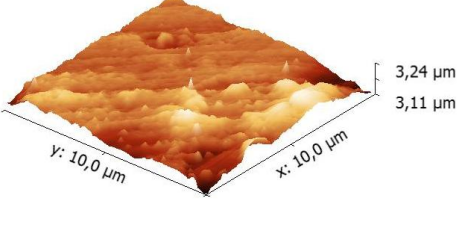
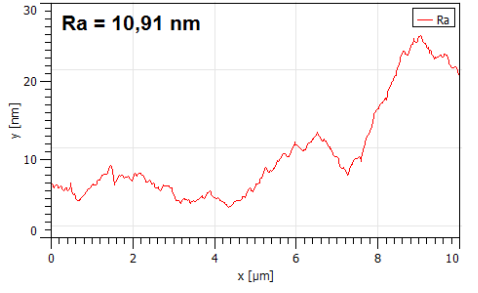
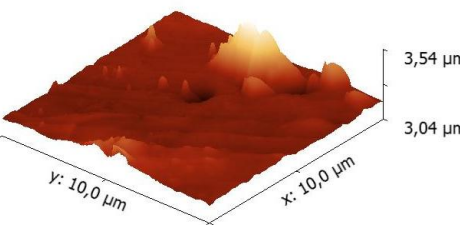
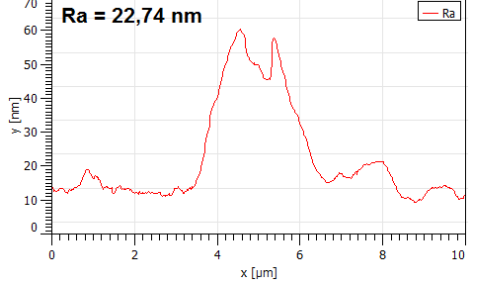
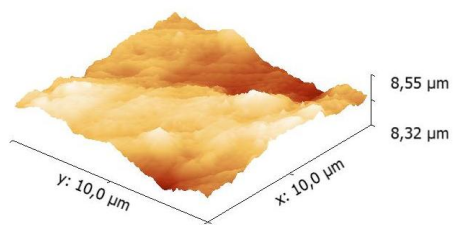
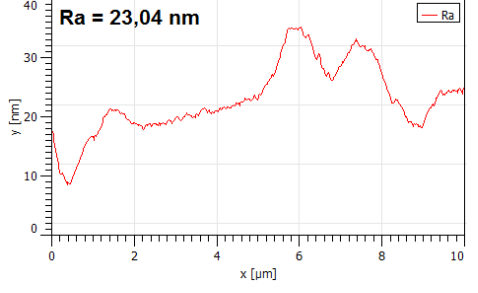
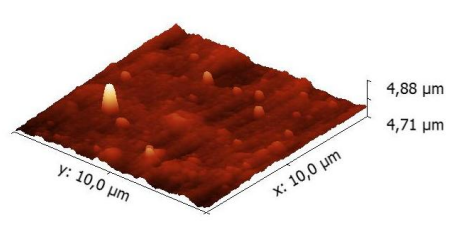
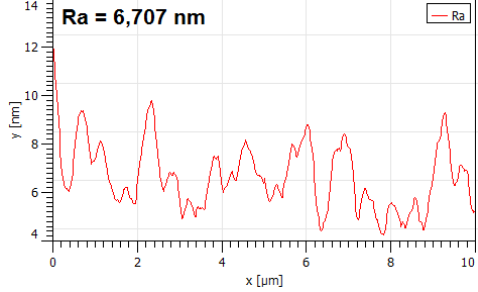
Tab. 6.16: Hodnocení stavu povrchu vrstev TiN

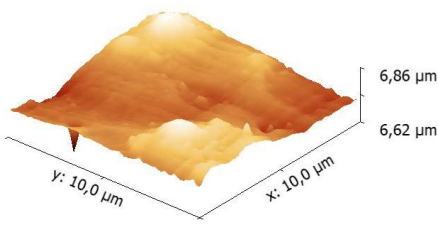
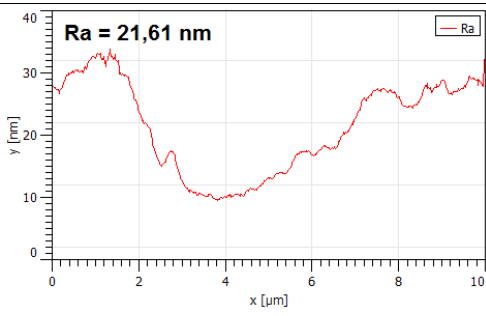
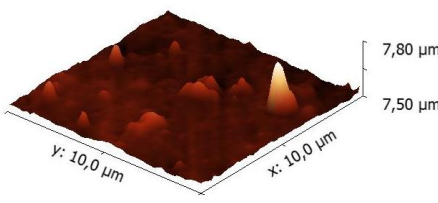
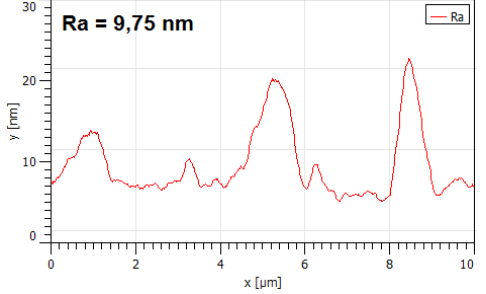
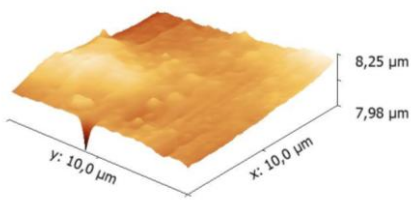
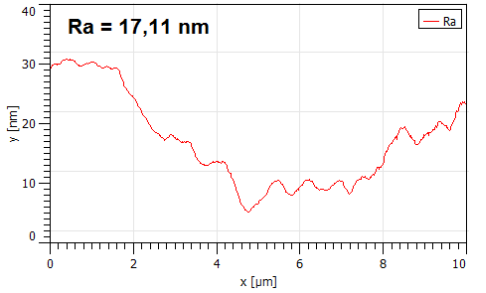
| TiN | 3D profil  | Drsnost povrchu   |
|-----|--|---|
| 1   |  <p>7,74 <math>\mu\text{m}</math><br/>7,50 <math>\mu\text{m}</math><br/>y: 10,0 <math>\mu\text{m}</math><br/>x: 10,0 <math>\mu\text{m}</math></p>     |  <p>Ra = 13,12 nm</p>   |
| 2   |  <p>8,452 <math>\mu\text{m}</math><br/>8,433 <math>\mu\text{m}</math><br/>y: 10,0 <math>\mu\text{m}</math><br/>x: 10,0 <math>\mu\text{m}</math></p>   |  <p>Ra = 2,016 nm</p>  |
| 3   |  <p>8,103 <math>\mu\text{m}</math><br/>7,997 <math>\mu\text{m}</math><br/>y: 10,0 <math>\mu\text{m}</math><br/>x: 10,0 <math>\mu\text{m}</math></p> |  <p>Ra = 6,135 nm</p> |
| 4   |  <p>8,42 <math>\mu\text{m}</math><br/>8,29 <math>\mu\text{m}</math><br/>y: 10,0 <math>\mu\text{m}</math><br/>x: 10,0 <math>\mu\text{m}</math></p>   |  <p>Ra = 5,067 nm</p> |

Tab. 6.17: Hodnocení povrchu vrstev DLC

| DLC | 3D profil  | Drsnost povrchu   |
|-----|--|---|
| 1   |  <p>8,539 <math>\mu\text{m}</math><br/>8,507 <math>\mu\text{m}</math><br/>y: 10,0 <math>\mu\text{m}</math><br/>x: 10,0 <math>\mu\text{m}</math></p>   |  <p>Ra = 1,338 nm</p>   |
| 2   |  <p>7,112 <math>\mu\text{m}</math><br/>7,087 <math>\mu\text{m}</math><br/>y: 10,0 <math>\mu\text{m}</math><br/>x: 10,0 <math>\mu\text{m}</math></p>   |  <p>Ra = 0,971 nm</p>   |
| 3   |  <p>7,048 <math>\mu\text{m}</math><br/>7,001 <math>\mu\text{m}</math><br/>y: 10,0 <math>\mu\text{m}</math><br/>x: 10,0 <math>\mu\text{m}</math></p> |  <p>Ra = 0,839 nm</p> |
| 4   |  <p>7,734 <math>\mu\text{m}</math><br/>7,711 <math>\mu\text{m}</math><br/>y: 10,0 <math>\mu\text{m}</math><br/>x: 10,0 <math>\mu\text{m}</math></p> |  <p>Ra = 0,858 nm</p> |

Tab. 6.18: Hodnocení povrchu vrstev TiCN

| TiCN | 3D profil  | Drsnost povrchu   |
|------|--|---|
| 1    |  <p>6,68 <math>\mu\text{m}</math><br/>6,44 <math>\mu\text{m}</math><br/>y: 10,0 <math>\mu\text{m}</math><br/>x: 10,0 <math>\mu\text{m}</math></p>   |  <p>Ra = 13,14 nm</p>   |
| 2    |  <p>3,24 <math>\mu\text{m}</math><br/>3,11 <math>\mu\text{m}</math><br/>y: 10,0 <math>\mu\text{m}</math><br/>x: 10,0 <math>\mu\text{m}</math></p>   |  <p>Ra = 10,91 nm</p>   |
| 3    |  <p>3,54 <math>\mu\text{m}</math><br/>3,04 <math>\mu\text{m}</math><br/>y: 10,0 <math>\mu\text{m}</math><br/>x: 10,0 <math>\mu\text{m}</math></p> |  <p>Ra = 22,74 nm</p> |
| 4    |  <p>8,55 <math>\mu\text{m}</math><br/>8,32 <math>\mu\text{m}</math><br/>y: 10,0 <math>\mu\text{m}</math><br/>x: 10,0 <math>\mu\text{m}</math></p> |  <p>Ra = 23,04 nm</p> |
| 5    |  <p>4,88 <math>\mu\text{m}</math><br/>4,71 <math>\mu\text{m}</math><br/>y: 10,0 <math>\mu\text{m}</math><br/>x: 10,0 <math>\mu\text{m}</math></p> |  <p>Ra = 6,707 nm</p> |

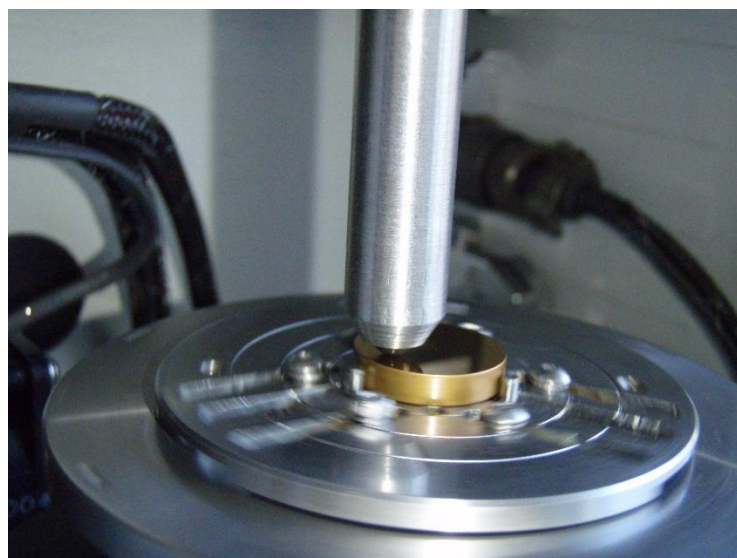
| TiCN | 3D profil   | Drsnost povrchu   |
|------|---|---|
| 6    |    |   |
| 7    |    |   |
| 8    |  |  |

## 6.9 Tribologická analýza povlaků

Měření tribologických vlastností bylo provedeno metodou Ball-on-Disc test na tribometru *BRUKER* (obr. 6.14). Při zkoušce dochází k zatěžování rotujícího zkušebního vzorku (disk) pomocí pevně uchyceného tělíska ve tvaru kuličky (ball). Parametry zkoušky jsou uvedeny v tab. 6.19. Po ukončení tribologické zkoušky bylo provedeno vyhodnocení opotřebení jednotlivých třecích dvojic.

*Tab. 6.19: Parametry tribologické zkoušky Ball-on-Disc*

| Druh vrstvy                | TiCN                           | TiN                            | DLC                            |
|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Materiál kuličky           | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> |
| Materiál substrátu         | ČSN 19 830                     | AISI 316L                      | AISI 316L                      |
| Zatížení                   | 3 N                            | 3 N                            | 3 N                            |
| Průměr kuličky             | 6,35 mm                        | 6,35 mm                        | 6,35 mm                        |
| Rychlost otáčení           | 60 ot/min                      | 60 ot/min                      | 60 ot/min                      |
| Poloměr tribologické stopy | 6 mm                           | 11 mm                          | 11 mm                          |
| Čas experimentu            | 2 662 s                        | 1 456 s                        | 1 456 s                        |
| Teplota                    | 22°C                           | 22°C                           | 22°C                           |
| Vlhkost                    | 46 %                           | 46 %                           | 46 %                           |

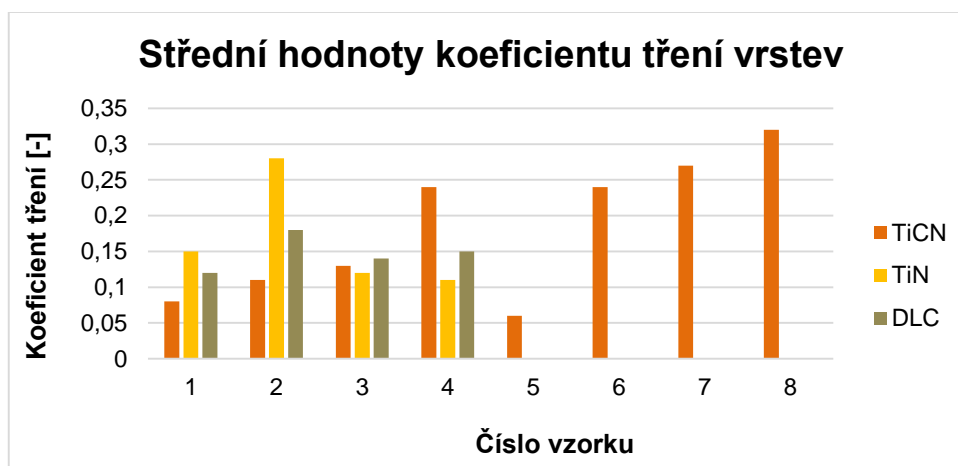


*Obr. 6.14: Průběh testu Ball-on-Disc na tribometru BRUKER*



### 6.9.1 Hodnocení koeficientu tření vrstev

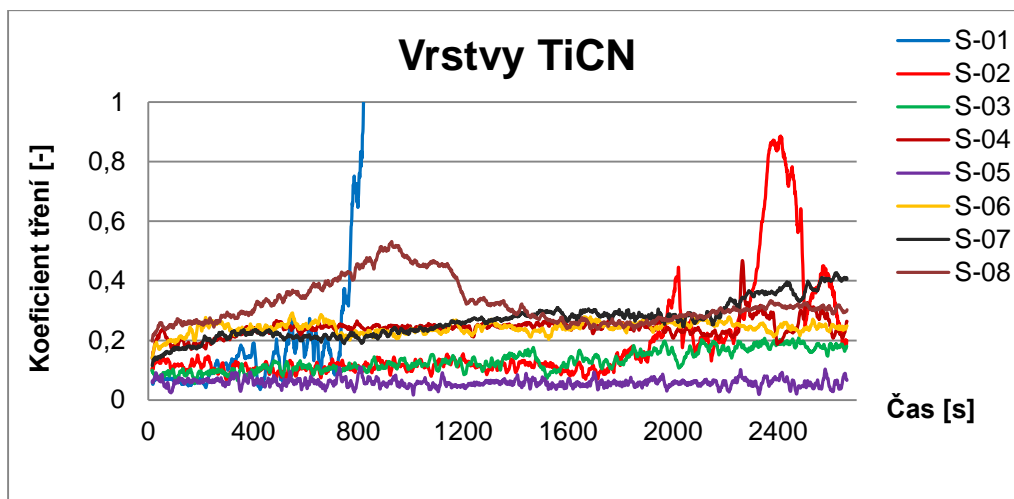
Během zkoušky tribometr vyhodnocuje a zaznamenává hodnotu koeficientu tření v závislosti na čase. Výsledné střední hodnoty koeficientu tření oproti keramické kuličce  $\text{Si}_3\text{N}_4$  jsou uvedeny v grafu 6.4 a tab. 6.20. Průběh koeficientu tření během celého měření je uveden v grafech 6.5 až 6.7.



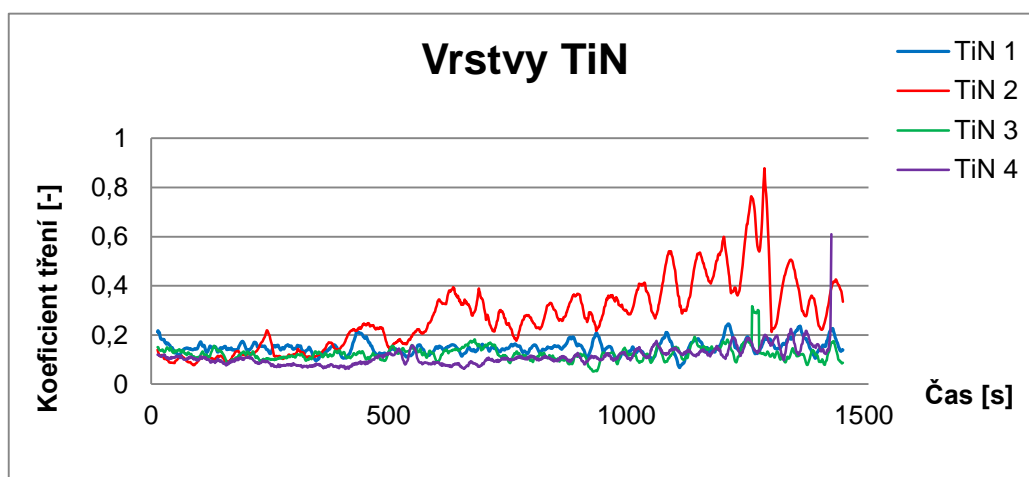
Graf. 6.4: Střední hodnoty koeficientu tření vrstev oproti  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Tab. 6.20: Střední hodnoty koeficientu tření vrstev oproti  $\text{Si}_3\text{N}_4$

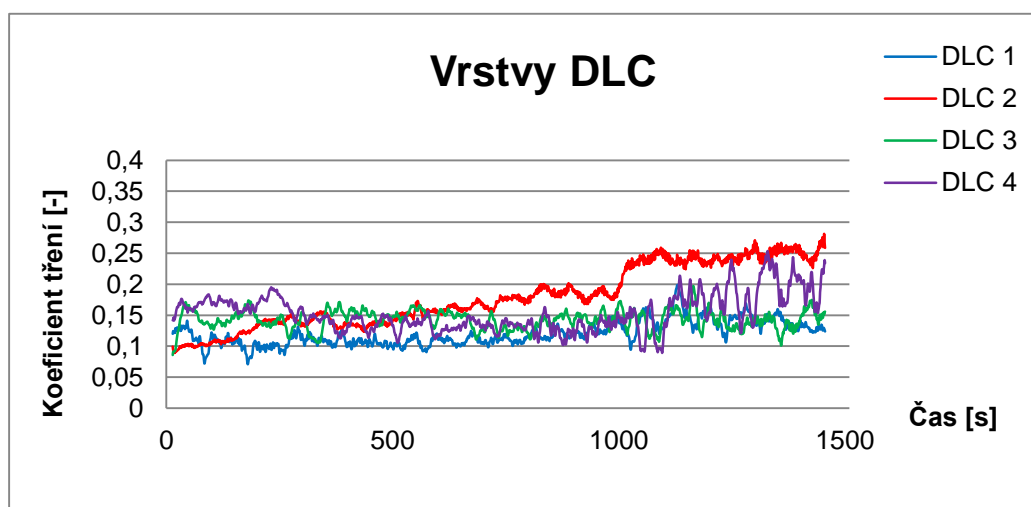
| Koeficient tření vrstev |             |             |             |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Číslo vzorku            | TiCN        | TiN         | DLC         |
| 1                       | 0,08 ± 0,04 | 0,15 ± 0,04 | 0,12 ± 0,04 |
| 2                       | 0,11 ± 0,04 | 0,28 ± 0,16 | 0,18 ± 0,07 |
| 3                       | 0,13 ± 0,05 | 0,12 ± 0,08 | 0,14 ± 0,03 |
| 4                       | 0,24 ± 0,04 | 0,11 ± 0,04 | 0,15 ± 0,05 |
| 5                       | 0,06 ± 0,04 | -           | -           |
| 6                       | 0,24 ± 0,03 | -           | -           |
| 7                       | 0,27 ± 0,07 | -           | -           |
| 8                       | 0,32 ± 0,08 | -           | -           |



Graf 6.5: Závislost koeficientu tření na čase pro vrstvy TiCN



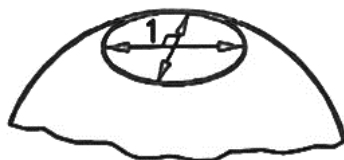
Graf 6.6: Závislost koeficientu tření na čase pro vrstvy TiN



Graf 6.7: Závislost koeficientu tření na čase pro vrstvy DLC

## 6.9.2 Opotřebení kuličky

Po tribologické zkoušce se na kuličce vytvoří přibližně kruhová brusná stopa. Pomocí optického mikroskopu proměříme nejmenší průměr brusné stopy a průměr ve směru k němu kolmém (obr. 6.15).



Obr. 6.15: Nejmenší průměr a kolmý průměr brusné stopy [39]

Objem opotřebení kuličky se vypočte z následující rovnice:

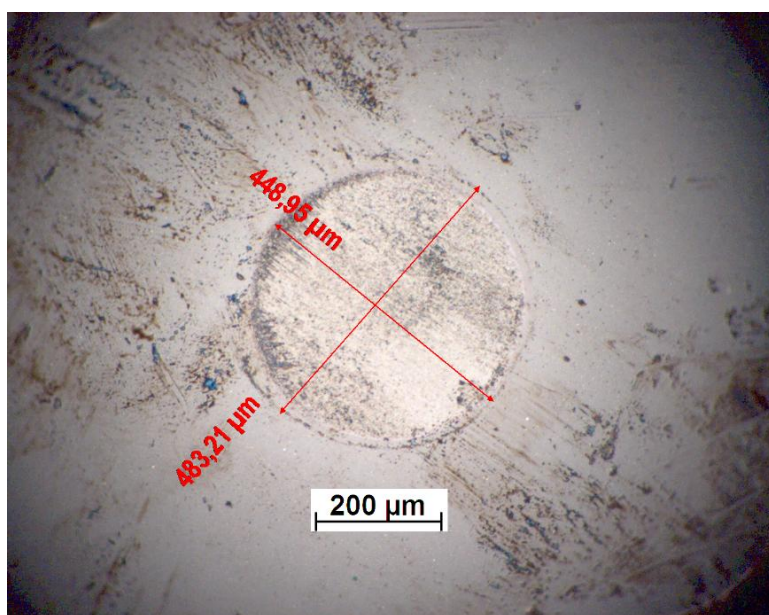
$$V_{pin} = \frac{\pi \cdot A^3 \cdot B}{32 \cdot D}$$

$V_{pin}$ ...objem opotřebení kuličky

$A$ ...nejmenší průměr brusné stopy

$B$ ...průměr kolmý na nejmenší průměr brusné stopy

$D$ ...průměr kuličky [39]

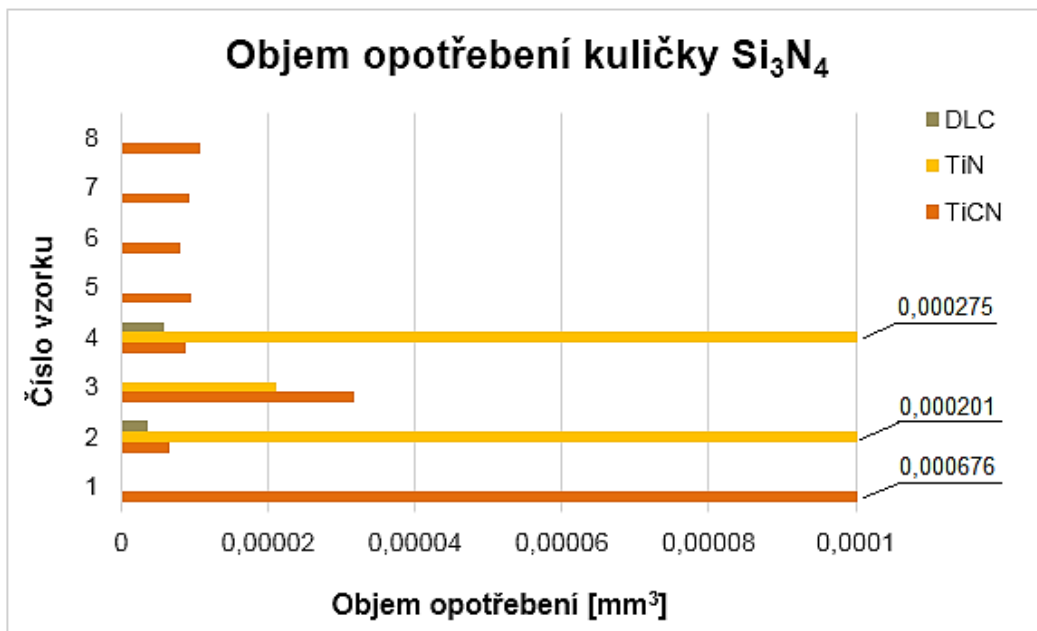


Obr. 6.16: Ukázka hodnocení rozměrů pro výpočet opotřebení kuličky (zv. 100x)

Tab. 6.21: Objem opotřebení kuličky  $Si_3N_4$  vůči povlakům

| Číslo vzorku | Objem opotřebení kuličky [ $mm^3$ ] |                      |                      |
|--------------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|
|              | TiCN                                | TiN                  | DLC                  |
| 1            | $676 \cdot 10^{-6}$                 | N/A                  | N/A                  |
| 2            | $6,62 \cdot 10^{-6}$                | $201 \cdot 10^{-6}$  | $3,52 \cdot 10^{-6}$ |
| 3            | $31,8 \cdot 10^{-6}$                | $21,1 \cdot 10^{-6}$ | N/A                  |
| 4            | $8,86 \cdot 10^{-6}$                | $275 \cdot 10^{-6}$  | $5,73 \cdot 10^{-6}$ |
| 5            | $9,45 \cdot 10^{-6}$                | -                    | -                    |
| 6            | $7,98 \cdot 10^{-6}$                | -                    | -                    |
| 7            | $9,35 \cdot 10^{-6}$                | -                    | -                    |
| 8            | $10,8 \cdot 10^{-6}$                | -                    | -                    |

Pozn.: N/A značí kuličku bez opotřebení

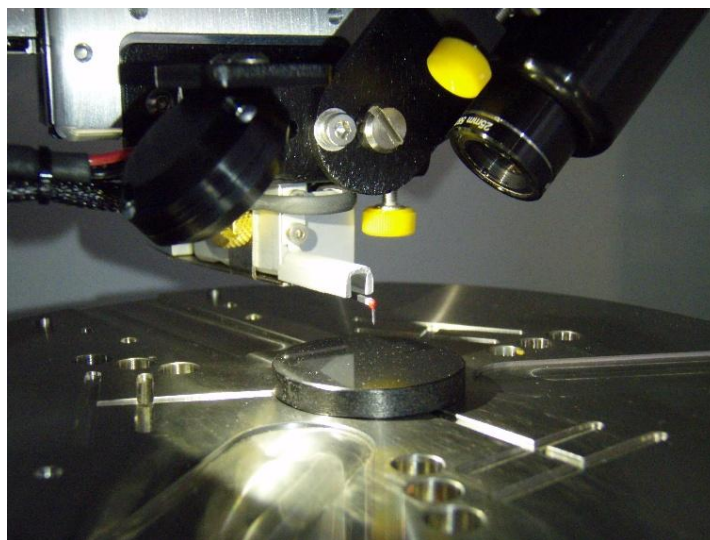


Graf 6.8: Objem opotřebení kuličky  $Si_3N_4$  vůči jednotlivým povlakům

### 6.9.3 Opotřebení povrchu vzorků

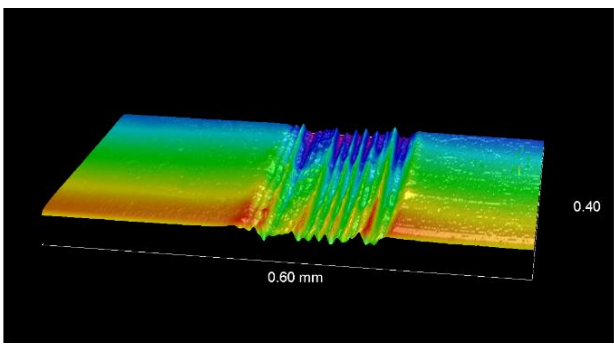
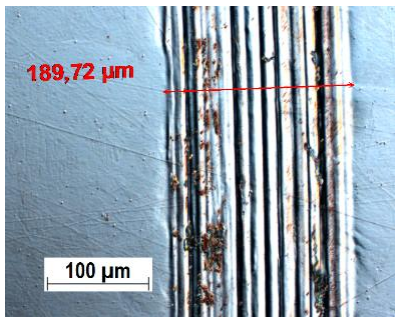
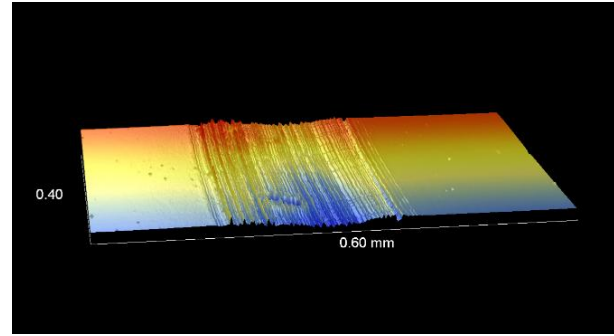
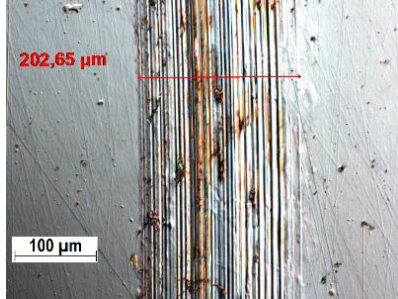
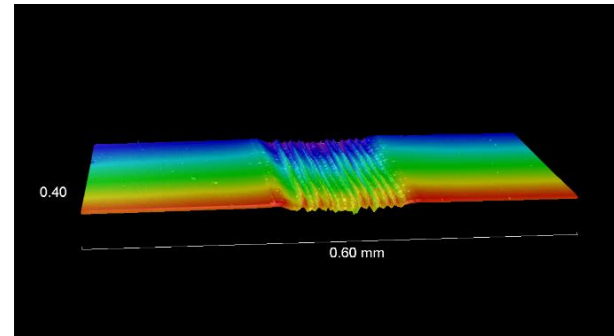
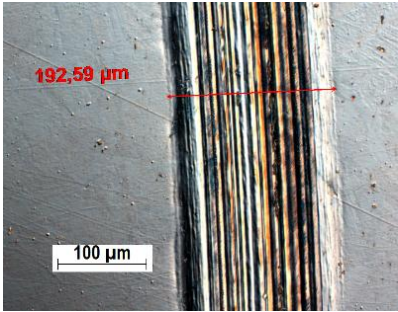
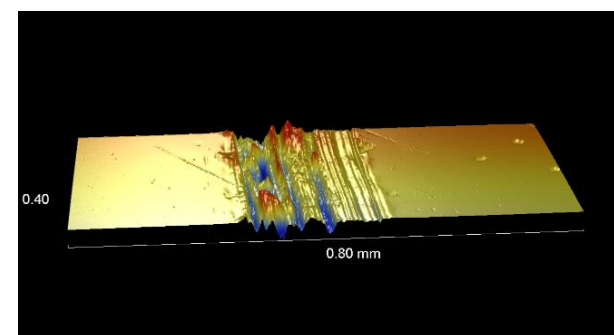
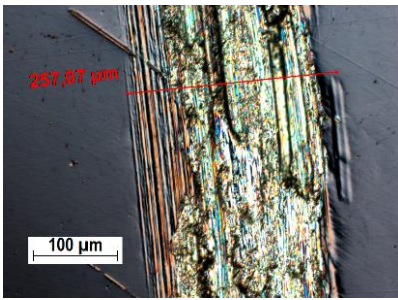
Opotřebení povrchu vzorků bylo hodnoceno na základě analýzy stopy, která vznikla po tribologické zkoušce. Charakter této tribologické stopy byl nejprve hodnocen pomocí optického mikroskopu *Carl Zeiss Axio Imager*, který umožnil posouzení charakteru opotřebení a zároveň změření šířky tribologické stopy.

Pro zobrazení profilu opotřebení bylo využito mechanického profilometru *DektakXT*. Mechanický profilometr snímá kontaktním způsobem tvar povrchu pevných látek diamantovým hrotem o velikosti několika mikrometrů, čímž je možné studovat morfologii povrchu na horizontální škále o velikosti stovek mikrometrů až desítek milimetrů s vertikálním rozlišením až jeden nanometr. Během měření je vzorek umístěn na podložce (obr. 6.17) a je v přímém kontaktu s měřicím hrotem. Nerovnosti na povrchu vzorku jsou registrovány hrotem, vůči kterému se pohybuje vzorek s podložkou. Velikost skenované oblasti byla nastavena na 0,4 x 0,6 mm. Z naměřených dat byl vytvořen prostorový model tribologické stopy. Přehled hodnot šířky opotřebení a prostorový profil tribologických stop jsou uvedeny v tab. 6.22 až 6.24.

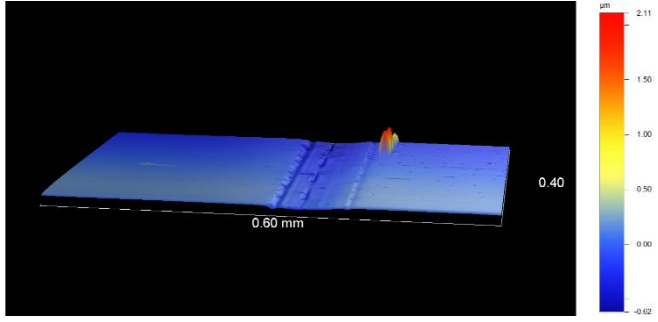
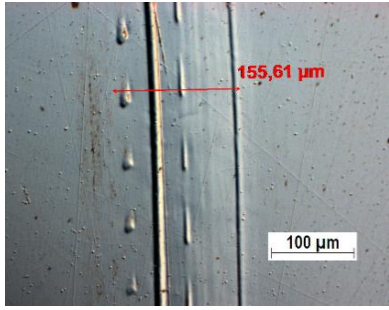
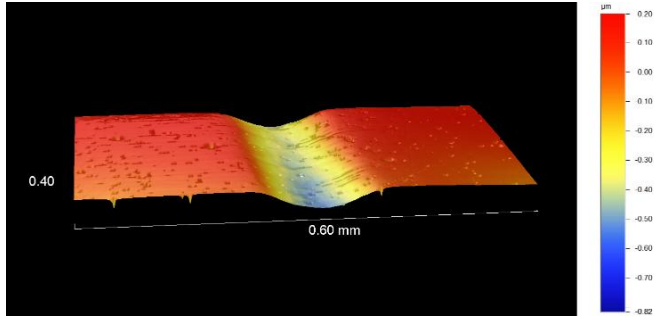
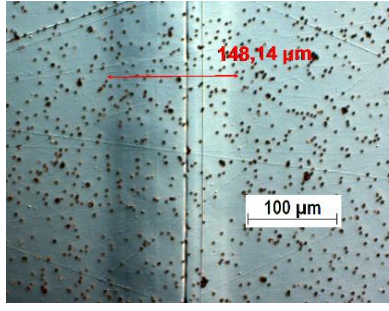
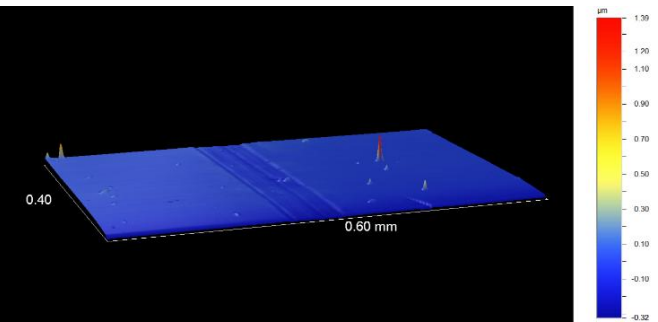
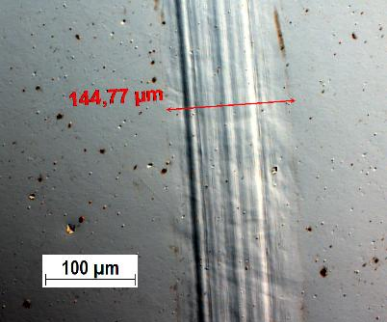
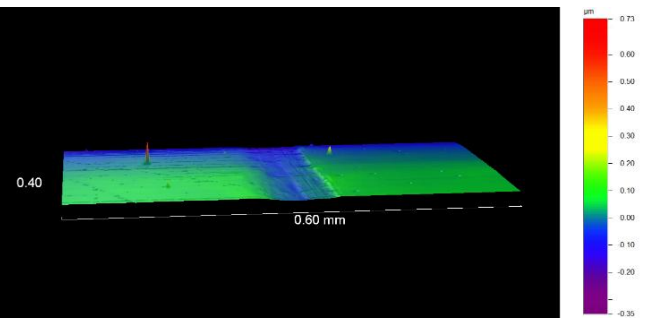
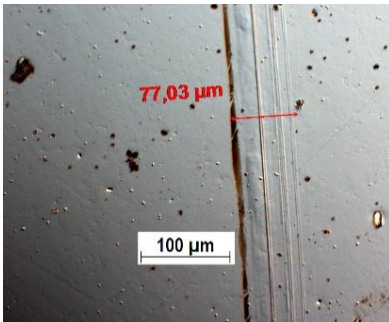


Obr. 6.17: Profilometr DektakXT

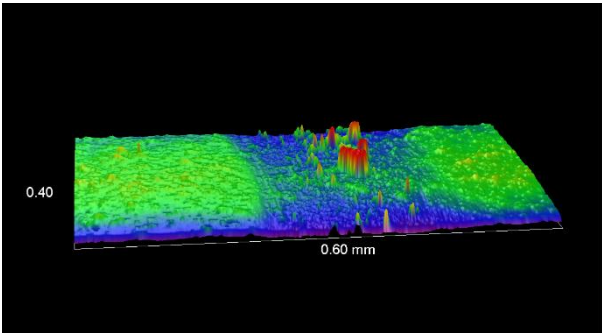
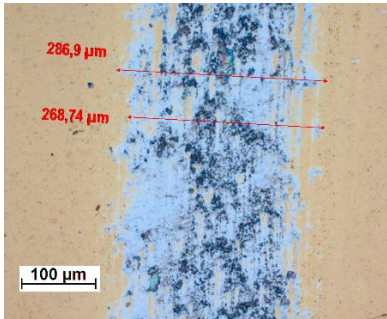
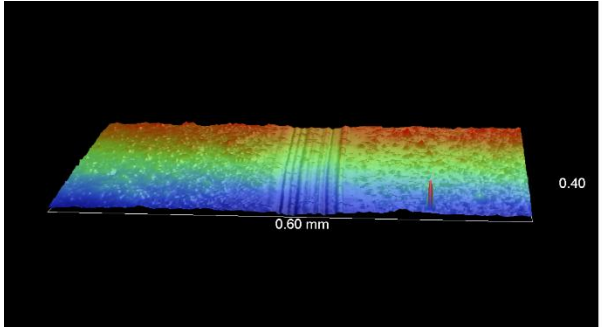
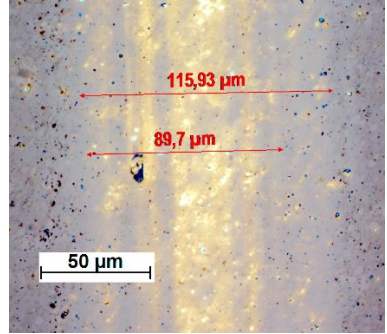
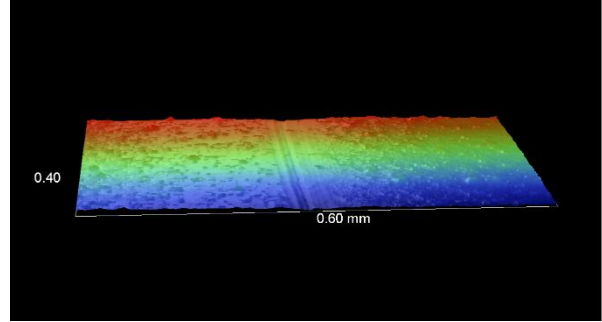
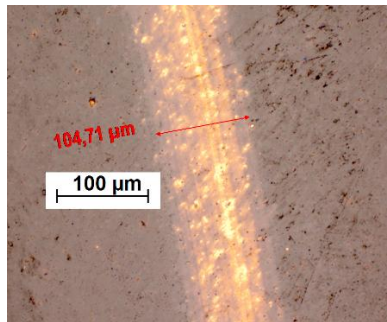
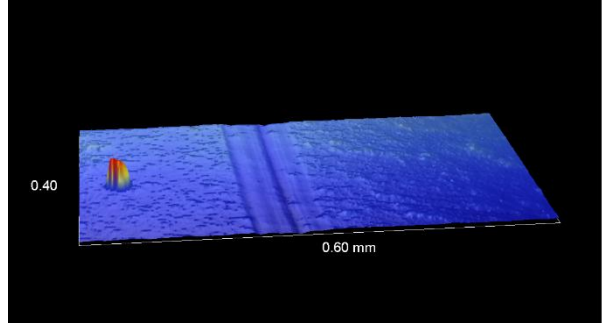
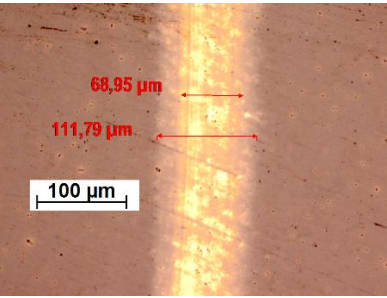
Tab. 6.22: Hodnocení šířky opotřebení povrchu vzorků s povlakem TiN

| TiN | 3D profil   | Šířka opotřebení [ $\mu\text{m}$ ]  |
|-----|---|---|
| 1   |    |    |
| 2   |   |   |
| 3   |  |  |
| 4   |  |  |

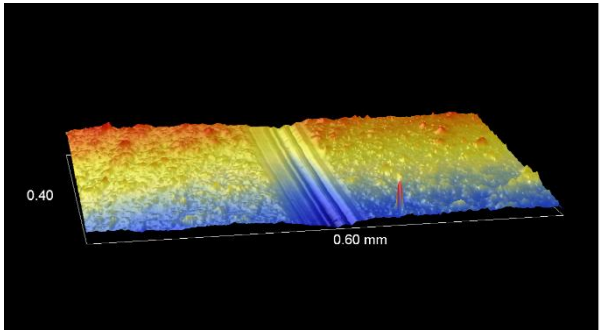
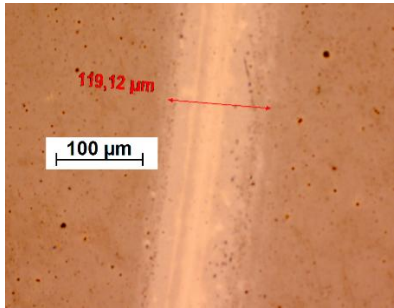
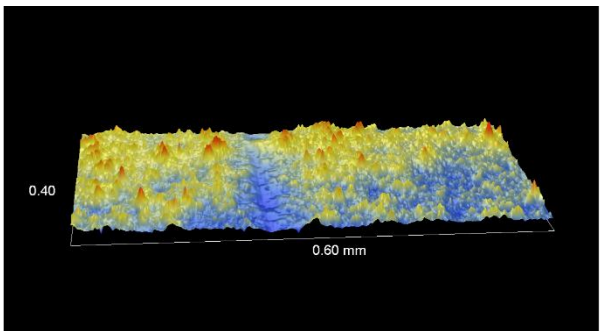
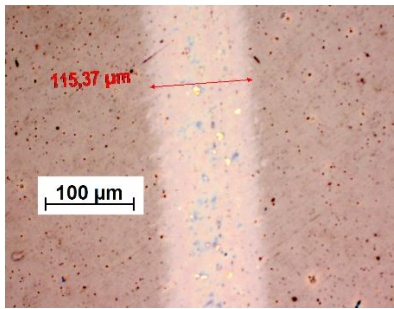
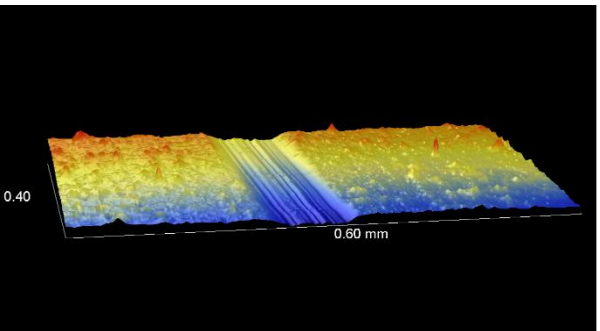
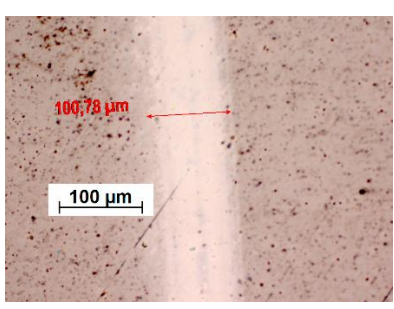
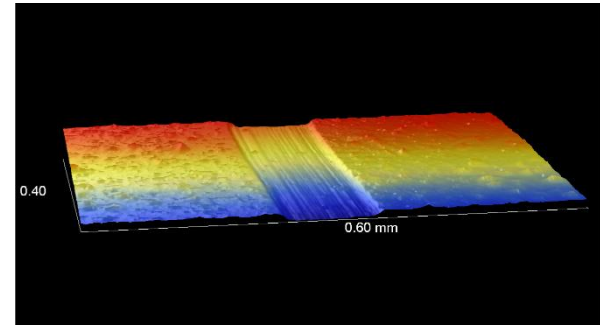
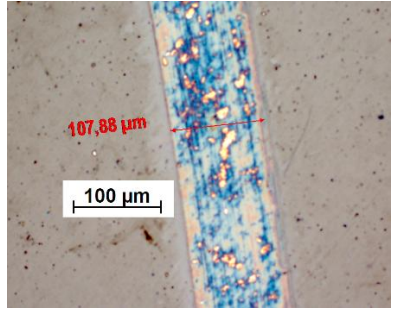
Tab. 6.23: Hodnocení šířky opotřebení povrchu vzorků s povlakem DLC

| DLC | 3D profil  | Šířka opotřebení [ $\mu\text{m}$ ]  |
|-----|--|---|
| 1   |    |    |
| 2   |   |   |
| 3   |  |  |
| 4   |  |  |

Tab. 6.24: Hodnocení šířky opotřebení povrchu vzorků s povlakem TiCN

| TiCN | 3D profil   | Šířka opotřebení [ $\mu\text{m}$ ]  |
|------|---|---|
| 1    |    |    |
| 2    |   |   |
| 3    |  |  |
| 4    |  |  |



| TiCN | 3D profil   | Šířka opotřebení [ $\mu\text{m}$ ]  |
|------|---|---|
| 5    |    |    |
| 6    |   |   |
| 7    |  |  |
| 8    |  |  |

## 7. Diskuse a shrnutí výsledků

Diplomovou prací nejprve provázelo nastudování potřebných informací z oblasti problematiky biokompatibilních materiálů a technologií tvorby tenkých vrstev s ohledem na jejich využití v medicíně. Dále následoval výběr substrátů vhodných k povlakování a výběr vhodných biokompatibilních povlaků.

Povlaky byly vybrány s ohledem na zvýšení tvrdosti a odolnosti povrchu proti opotřebení, zlepšení třecích vlastností a vytvoření bariéry bránící uvolňování iontů z povrchu kovu do organismu. Jako materiál substrátu byla využita ocel AISI 316L a ČSN 19 830. Jednotlivé vzorky z těchto ocelí byly povlakovány odlišnými druhy tenkých vrstev při různých parametrech depozičního procesu (příloha 1).

- AISI 316L – povlak TiN a DLC
- ČSN 19 830 – povlak TiCN

Po depozičním procesu proběhlo hodnocení těchto vlastností tenkých vrstev:

1. EDX analýza chemického složení povrchu vzorků (tab. 6.5 až 6.7).
2. Měření tloušťek tenkých vrstev metodou kalotest (tab. 6.8.)
3. Měření nanotvrdosti povlaků (tab. 6.9 až 6.12)
4. Hodnocení adheze metodou Scratch test (tab. 6.13 až 6.15)
5. AFM - hodnocení morfologie a drsnosti povrchu (tab. 6.16 až 6.18)
6. Tribologická analýza povlaků:
  - Hodnocení koeficientu tření vrstev (grafy 6.4 až 6.7)
  - Opotřebení kuličky (tab. 6.21; graf 6.8)
  - Opotřebení povrchu vzorků (tab. 6.22 až 6.24)

## Vrstvy TiN

EDX analýza chemického složení prokázala u všech vrstev výskyt dusíku a titanu v poměru přibližně 50/45 atom.%. Dále byl detekován zanedbatelný obsah argonu, který byl zřejmě implantován do povrchu během iontového čištění.

Tloušťky těchto tenkých vrstev se pohybují kolem 0,5  $\mu\text{m}$ , přičemž největší hodnota tloušťky (0,589  $\mu\text{m}$ ) byla naměřena na vzorku TiN 4.

Nanotvrdot většiny vzorků se pohybuje kolem hodnoty 2 000 HV. Výjimkou je pouze povlak TiN 4, jehož tvrdost činí 1 229 HV. Největší tvrdosti (2 352 HV) bylo naměřeno na vzorku TiN 1.

Scratch test prokázal u všech vrstev TiN velmi nízké hodnoty adheze, která se pohybuje v rozmezí od 11,2 do 16,2 N. Z tohoto důvodu je potřeba optimalizovat celý depoziční proces, včetně nanášení mezivrstvy titanu tak, aby došlo ke zlepšení adhezních vlastností.

Prostorový profil zobrazující morfologii povrchu vzorků je uveden v tab. 6.16. Drsnost povrchu vzorků po nanesení vrstev se pohybuje od 2 do 13 nm.

Koeficient tření vůči keramické kuličce  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se u vzorků pohybuje v rozmezí 0,11 až 0,28. Vysoká hodnota koeficientu tření 0,28 u vzorku TiN 2 byla způsobena brzkým odtržením vrstvy od substrátu v průběhu testu, což mělo za následek zvýšení průměrné hodnoty koeficientu tření (graf. 6.6).

Následkem odtržení vrstev od substrátů během tribologického testu byl objem opotřebení keramické kuličky největší u vzorků TiN 2 a TiN 4 (graf. 6.8). Naopak u kuličky s kontaktem na vzorek TiN 1 nebylo patrné žádné opotřebení.

Hodnoty šířky opotřebení a prostorový profil tribologických stop vzniklých na povrchu vzorků jsou uvedeny v tab. 6.22. Z obrázků je patrné, že největší poškození nastalo u vzorku TiN 4, kde došlo k protržení vrstvy až na substrát.

## Vrstvy DLC

EDX analýza chemického složení prokázala u všech vzorků uhlíkovou povahu DLC vrstev.

Tloušťky nanesených DLC vrstev se pohybují nad 1,1  $\mu\text{m}$ , přičemž největší hodnota tloušťky (1,284  $\mu\text{m}$ ) byla naměřena na vzorku DLC 2.

Největší naměřená hodnota nanotvrdosti (1 715 HV) byla zjištěna u povlaku DLC 1. Velký rozdíl oproti hodnotám ostatních povlaků byl zaznamenán u vzorku DLC 2, jehož tvrdost činí pouze 739 HV. Tato odchylka je způsobena nerovnoměrností nanesené vrstvy, která je patrná již z obrázku v tab. 6.4.

Scratch test prokázal nejlepší adhezní vlastnosti u povlaku DLC 1 (44,2 N). Hodnoty u povlaků DLC 3 a DLC 4 se pohybují mezi 20 a 30 N. Adheze pouhých 12, 1 N pro povlak DLC 2 je způsobena nerovnoměrností vrstvy.

Prostorový profil zobrazující morfologii povrchu vzorků je uveden v tab. 6.17. Drsnost povrchu vzorků po nanesení vrstev se pohybuje od 0,8 do 1,3 nm. Nízká hodnota drsnosti je dána zejména amorfni povahou těchto povlaků.

Koeficient tření vůči keramické kuličce  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se u vzorků pohybuje v rozmezí 0,12 až 0,18. Přehled všech naměřených hodnot je uveden v tabulce 6.20. a průběh koeficientu tření v průběhu celého testu je zobrazen v grafu 6.7.

Všechny nanesené DLC vrstvy prokázaly minimální vliv na objem opotřebení keramické kuličky. U povlaků DLC 1 a DLC 3 dokonce nedošlo k žádnému znatelnému opotřebení kuličky (graf 6.8).

Hodnoty šířky opotřebení a prostorový profil tribologických stop vzniklých na povrchu vzorků jsou uvedeny v tab. 6.23. Z obrázků je patrné, že poškození povrchu vzorků je minimální. Ani u jednoho vzorku nedošlo k protržení vrstvy. Znatelná je pouze plastická deformace povrchu vrstev.

## Vrstvy TiCN

EDX analýza potvrdila rozdílné chemické složení povlaků, které se mění spolu se změnou parametrů depozičního procesu (příloha 1). Téměř u všech vzorků byly detekovány atomy železa a legujících prvků ze substrátu, což poukazuje na velmi malou tloušťku nanesených vrstev.

Kalotest prokázal v souladu s výsledky EDX analýzy velmi malé tloušťky povlaků. Hodnoty se pohybují v rozmezí 169 až 441 nm. Vzorky číslo 5 a 7 mají největší tloušťku (nad 400 nm). Tato skutečnost je opět v souladu s EDX analýzou, která u těchto vzorků již nedetekovala prvky substrátu.

V důsledku velmi malých tlouštěk vrstev bylo měření tvrdosti zatíženo velkou chybou a indentace do 10% tloušťky vrstvy byla za hranicemi možností nanotvrdoměru. Naměřené hodnoty jsou tedy u většiny vzorků velmi rozporuplné a pohybují se pod hranicí tvrdosti samotného substrátu (896 HV). Výjimku tvoří pouze vzorky TiCN 5 (1 639 HV) a TiCN 2 (1 328 HV).

Scratch test prokázal u všech vrstev TiCN vysoké hodnoty adheze, která se pohybuje v rozmezí od 37,4 do 40,8 N.

Prostorový profil zobrazující morfologii povrchu vzorků je uveden v tab. 6.18. Drsnost povrchu vzorků po nanesení vrstev se pohybuje od 6,7 do 23 nm.

Koeficient tření vůči keramické kuličce  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se u vzorků pohybuje v rozmezí 0,06 až 0,32. Nízké hodnoty koeficientu tření vykazují především vzorky, u kterých byl během depozice nastaven vyšší průtok dusíku. Velmi nízkou a stálou hodnotu koeficientu tření (0,06) během zkoušky prokázal vzorek TiCN 5.

Následkem protržení vrstvy od substrátu v průběhu tribologického testu byl objem opotřebení keramické kuličky největší u vzorku TiCN 1. Vyšší míru opotřebení prokázal také vzorek TiCN 3 (graf. 6.8). Pro ostatní vzorky se objem opotřebení kuličky pohybuje maximálně do  $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3$ .

Hodnoty šířky opotřebení a prostorový profil tribologických stop vzniklých na povrchu vzorků jsou uvedeny v tab. 6.24. Z obrázků je patrné, že největší poškození nastalo u vzorků TiCN 1 a TiCN 8.

## 8. Závěr

Ve své diplomové práci jsem zpracoval rešerši problematiky biokompatibilních materiálů a technologií tvorby tenkých vrstev s ohledem na jejich využití v medicíně. Připravil jsem substráty a vybral vrstvy vhodné pro použití v medicíně. Povlaky byly vybrány s ohledem na zvýšení tvrdosti a odolnosti povrchu proti opotřebením, zlepšení třecích vlastností a vytvoření bariéry bránící uvolňování iontů z povrchu kovu do organismu. Po depozici vrstev jsem provedl hodnocení kvality povrchu a tloušťky povlaků.

Na základě experimentálních výsledků byla provedena diskuze a dospělo se k následujícím poznatkům:

- Vrstvy TiN prokázaly ze všech hodnocených povlaků nejvyšší hodnoty tvrdosti. Závažným nedostatkem jsou však slabé adhezní vlastnosti. Z tohoto důvodu je potřeba optimalizovat celý depoziční proces, včetně nanášení mezivrstvy titanu tak, aby došlo ke zlepšení adhezních vlastností.
- Vrstvy DLC vynikají zejména dobrým koeficientem tření a nízkým opotřebením při kontaktu s použitou keramikou  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Tyto vrstvy tedy prokázaly vhodnost pro implantologické aplikace, zejména pro kontaktní plochy ortopedických implantátů.
- Vrstvy TiCN dosahují vynikajících adhezních vlastností. V důsledku velmi malých tloušťek však nebylo možné spolehlivě naměřit hodnoty tvrdosti. Z mnoha odlišných parametrů depozičního procesu pro jednotlivé vzorky, prokázal vhodné vlastnosti zejména povlak TiCN 5.

## Literatura

- [1]: MITURA, K. et al. *Interactions between carbon coatings and tissue*. Surface & Coatings Technology 201 (2006), 2117–2123.
- [2]: KLUSÁK, O. *Biokompatibilní materiály na bázi kovů a jejich využití*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 74 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Lenka Klakurková, Ph. D.
- [3]: MITURA, S.; NIEDZIELSKI, P; WALKOWIAK, B. (Eds.), *NANODIAM. New technologies for medical applications : studying and production of carbon surfaces allowing for controllable bioactivity*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006. ISBN 978-83-01-14951-2.
- [4]: RATNER, B. *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2004, 851 s. ISBN 01-258-2463-7.
- [5]: NIINOMI, M. *Recent metallic materials for Biomedical Applications*. Metallurgical and materials Transactions A. March 2002. vol 33 A. s. 477-486.
- [6]: *Materiály pro osteosyntézu a aloplastiku*, ČVÚT v Praze.  
Dostupné z WWW:  
[http://pmo.fs.cvut.cz/wiki/images/2/24/Mat\\_pro\\_implantaty.pdf](http://pmo.fs.cvut.cz/wiki/images/2/24/Mat_pro_implantaty.pdf)  
[cit. 2015-03-12]
- [7]: STEJSKAL, P. *Kovové biokompatibilní materiály*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 41 s. Vedoucí bakalářské práce: Ing. Eva Novotná, Ph.D., Paed IGIP.
- [8]: Stainless steel in surgical implants. Dostupné z WWW:  
<http://www.stainlessteelnews.com/stainless-steel-in-surgical-implants/>  
[cit. 2015-03-25]
- [9]: Náhrada kolenního kloubu. Dostupné z WWW:  
<http://www.medin.cz/medin-univerzal-mu-16997d/> [cit. 2015-03-29]

- [10]: Metal hip replacement. Dostupné z WWW:  
[http://www.direct-healthcare.com/hip\\_replacement.htm](http://www.direct-healthcare.com/hip_replacement.htm) [cit. 2015-03-29]
- [11]: Examples of titanium orthopedic implants. Dostupné z WWW:  
<http://www.france-metallurgie.com/wp-content/titanium-medical-vsmpo1.jpg>  
[cit. 2015-04-5]
- [12]: DAVIS, J.R. (ed.). *Handbook of materials for medical devices*. Materials Park, OH: ASM International, c2003, 341 s. ISBN 087170790X.
- [13]: FURMANEK I. *Vliv teploty oceli AISI 316L na tvorbu uhlíkové vrstvy v procesu RF PACVD: Diplomová práce*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, 2008. 69 s. Vedoucí práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc
- [14]: JELÍNEK, M. *Aplikace laserových tenkých vrstev v lékařství*. Fakulta biomedicínského inženýrství ČVUT. Dostupné z WWW:  
<http://www.fbmi.cvut.cz/files/nodes/612/public/FBMI%20PhD%202-prof.%20Jelínek.PDF> [cit. 2015-04-13]
- [15]: Ortopedické implantáty společnosti MEDIN. Dostupné z WWW:  
<http://www.medin.cz/ortopedicke-nahrady-implantaty-m/>
- [16]: BALCAR, V. *Návrh plazmových modifikací povrchu třecích dvojic: Bakalářská práce*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, 2013. 50 s. Vedoucí práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc.
- [17]: CHARITIDIS C.A.; KOUMOULOS E.P.; DRAGATOGIANNIS D.A. Nanotribological Behavior of Carbon Based Thin Films: Friction and Lubricity Mechanisms at the Nanoscale. *Lubricants*. 2013, 1, 22-47. ISSN 2075-4442
- [18]: Knee prosthesis featuring diamond-like carbon coating. Dostupné z WWW:  
<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2568> [cit. 2015-04-16]
- [19]: TŮMOVÁ Š.; ZBIGNIEW R.; LOUDA P. Uhlíkové vrstvy a jejich aplikace v medicíně. *Jemná mechanika a optika*. 2007, 52 (3), 69-70. ISSN 0447-6441



- [20]: Povlaky Medthin™ pro lékařské účely. Dostupné z WWW:  
<http://www.ionbond.com/cz/zakazkove-povlakovani/prospekty-ke-stazeni/>
- [21]: SERRO, A.P. et al. *A comparative study of titanium nitrides, TiN, TiNbN and TiCN, as coatings for biomedical applications*. Surface & Coating Technology 2009, 203 (24), 3701–3707.
- [22]: GRABARCZYK J. *Podstawy syntezy biowarstw węglowych w skali przemysłowej dla chirurgii kostnej*. Zeszyty Naukowe Nr 1115, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2012. ISSN 0137-4834
- [23]: SEDLÁČEK, V. *Povrchy a povlaky kovů. 1. vyd. Praha: České vysoké učení technické, 1992, 176 s.*
- [24]: Katedra materiálu a strojírenské metalurgie: *Tenké vrstvy*. ZČU v Plzni. Dostupné z WWW:  
[http://www.ateam.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf) [cit. 2015-01-10]
- [25]: TUNA, J. *Metody povlakování řezných nástrojů: Diplomová práce*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 97 s. Vedoucí práce: doc. Ing. Anton Humár, CSc.
- [26]: HORÁK, M. *Plazmové modifikace povrchu exponovaných dílů jaderné elektrárny: Bakalářská práce*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, 2013. 74 s. Vedoucí práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc
- [27]: TŮMA, M. *Povrchové úpravy oceli pro výrobu slévárenských forem: Diplomová práce*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, 2014. 84 s. Vedoucí práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc
- [28]: PVD coatings technology. Dostupné z WWW:  
[http://www.oocities.org/pvd\\_coatings/technology.htm](http://www.oocities.org/pvd_coatings/technology.htm) [cit. 2015-02-25]
- [29]: DAĐOUREK, K. *Vybrané technologie povrchových úprav*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007, 117 s. ISBN 978-80-7372-168-8.

- [30]: Resistance heating evaporation. Dostupné z WWW:  
<http://hivatec.ca/consulting-design/thin-film-deposition/> [cit. 2015-03-02]
- [31]: Napařování laserem. Dostupné z WWW:  
<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:PVD-CVD.jpg> [cit. 2015-03-02]
- [32]: Magnetron sputtering. Dostupné z WWW:  
<http://207.56.126.110/technology/sputtering.html> [cit. 2015-03-02]
- [33]: MATHESIUŠOVÁ R. *Úpravy povrchů pro aplikace v jaderné energetice*, ZČU v Plzni. Dostupné z WWW:  
[http://old.fst.zcu.cz/files\\_web\\_FST/SP\\_FST\(SVOC\)/2009/sbornik/PapersPdf/Bc/Mathesiusova\\_Renata.pdf](http://old.fst.zcu.cz/files_web_FST/SP_FST(SVOC)/2009/sbornik/PapersPdf/Bc/Mathesiusova_Renata.pdf) [cit. 2015-03-04]
- [34]: KRŤÍŽ, A. *Hodnocení vlastností tenkých vrstev nitridu kovu*, ZČU v Plzni. Dostupné z WWW:  
[http://www.ateam.zcu.cz/HODNOCENI\\_VLASTNOSTI\\_TENKYCH\\_VRSTEV\\_%20NITRIDU\\_KOVU.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/HODNOCENI_VLASTNOSTI_TENKYCH_VRSTEV_%20NITRIDU_KOVU.pdf) [cit. 2015-03-04]
- [35]: Coating thickness tester, Dostupné z WWW:  
<http://www.pvd-coatings.co.uk/pvd-coating-technology/testing-equipment/coating-thickness-tester/> [cit. 2015-03-06]
- [36]: Scratch test. Dostupné z WWW:  
<http://www.csm-instruments.com/en/Scratch> [cit. 2015-03-07]
- [37]: Katedra materiálů a strojírenské metalurgie: *Chemická analýza*, ZČU v Plzni. Dostupné z WWW: <http://www.ateam.zcu.cz/chemie.html> [cit. 2015-03-08]
- [38]: Atomic force microscopy, Dostupné z WWW:  
<http://www.keysight.com/main/editorial.jsp?ckey=1774141&id=1774141&nid=-33986.0&lc=spa&cc=VE> [cit. 2015-05-11]
- [39]: ČSN EN 1071-13. *Speciální technická keramika – Metody zkoušení keramických povlaků – Část 13: Stanovení stupně opotřebení metodou dřík na disku*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a zkušebnictví, 2010.

## Příloha 1: Parametry depozice vrstev

### ▪ Charakteristika depozičního procesu DLC vrstev

Parametry leptání povrchu substrátu

| Napětí<br>$u_B$ [V] | Tlak<br>$p$ [Pa] | Průtok plynu<br>Ar [sccm] | Čas<br>$t$ [min] |
|---------------------|------------------|---------------------------|------------------|
| -900                | 4                | 10                        | 10               |

Parametry nanášení gradientní vrstvy Ti

| Napětí<br>$u_B$ [V] | Tlak<br>$p$ [Pa] | Průtok plynu<br>Ar [sccm] | Výkon<br>magnetronu<br>$P_M$ [W] | Čas<br>$t$ [min] |
|---------------------|------------------|---------------------------|----------------------------------|------------------|
| -300                | 1,2              | 10                        | 900                              | 15               |

Parametry depozice DLC vrstev

|       | Napětí<br>$u_B$ [V] | Tlak<br>$p$ [Pa] | Průtok plynu<br>CH <sub>4</sub> [sccm] | Čas<br>$t$ [min] |
|-------|---------------------|------------------|--|------------------|
| DLC 1 | -500                | 20               | 20                                     | 60               |
| DLC 2 | -700                | 20               | 20                                     | 60               |
| DLC 3 | -500                | 5                | 20                                     | 120              |
| DLC 4 | -600                | 20               | 20                                     | 60               |

▪ **Charakteristika depozičního procesu TiN vrstev**

Parametry leptání povrchu substrátu

| Napětí<br>$u_B$ [V] | Tlak<br>$p$ [Pa] | Průtok plynu<br>Ar [sccm] | Čas<br>$t$ [min] |
|---------------------|------------------|---------------------------|------------------|
| -900                | 4                | 10                        | 10               |

Parametry nanášení gradientní vrstvy Ti

| Napětí<br>$u_B$ [V] | Tlak<br>$p$ [Pa] | Průtok plynu<br>Ar [sccm] | Výkon<br>magnetronu<br>$P_M$ [W] | Čas<br>$t$ [min] |
|---------------------|------------------|---------------------------|----------------------------------|------------------|
| -300                | 1,2              | 10                        | 1000                             | 10               |

Parametry depozice TiN vrstev

|       | Napětí<br>$u_B$ [V] | Tlak<br>$p$ [Pa] | Průtok plynu<br>Ar/N <sub>2</sub> [sccm] | Výkon magnetronu<br>$P_M$ [W] | Čas<br>$t$ [min] |
|-------|---------------------|------------------|--|-------------------------------|------------------|
| TiN 1 | -500                | 0,9              | 15/10                                    | 1000                          | 60               |
| TiN 2 | -200                | 0,9              | 15/13                                    | 1000                          | 60               |
| TiN 3 | -300                | 0,9              | 20/10                                    | 1000                          | 60               |
| TiN 4 | -300                | 0,9              | 15/10                                    | 1000                          | 60               |

▪ **Charakteristika depozičního procesu TiCN vrstev**

| Sample | CH4 / N2 [%] | C2H2 / N2 [sccm] | U bias | I arc | Pressure | Deposition time |               |            |
|--------|--------------|------------------|--------|-------|----------|-----------------|---------------|------------|
|        |              |                  | V      | A     | Pa       | All time        | Sublayer time | main layer |
| 1      | 10 / 90      | 11.1 / 180       | -40    | 85    | 1,5      | 42'             | -             | 30'        |
| 2      | 20 / 80      | 20 / 160         | -40    | 85    | 1,5      | 42'             | -             | 30'        |
| 3      | 30 / 70      | 30 / 140         | -40    | 85    | 1,5      | 38' 40"         | 8' 40"        | 30'        |
| 4      | 30 / 70      | 30 / 140         | -60    | 85    | 1,5      | 38' 40"         | 8' 40"        | 30'        |
| 5      | 30 / 70      | 30 / 140         | -40    | 125   | 1,5      | 38' 40"         | 8' 40"        | 30'        |
| 6      | 50 / 50      | 75 / 150         | -40    | 85    | 1,5      | 38' 40"         | 8' 40"        | 30'        |
| 7      | 50 / 50      | 75 / 150         | -40    | 125   | 1,5      | 38' 40"         | 8' 40"        | 30'        |
| 8      | 70 / 30      | 93 / 80          | -40    | 85    | 1,5      | 38' 40"         | 8' 40"        | 30'        |