

# Plazmové modifikace povrchů nástrojových ocelí metodou depozice katodickým obloukem (Arc-PVD)

## Diplomová práce

*Studijní program:*

N2301 Strojní inženýrství

*Studijní obor:*

Strojírenská technologie a materiály

*Autor práce:*

**Bc. Michal Krafka**

*Vedoucí práce:*

Ing. Totka Bakalova, Ph.D.

Katedra materiálu

*Konzultanti práce:*

Ing. Anna Kavánová

Katedra materiálu

Ing. Lukáš Voleský, Ph.D.

Katedra materiálu





## Zadání diplomové práce

# Plazmové modifikace povrchů nástrojových ocelí metodou depozice katodickým obloukem (Arc-PVD)

*Jméno a příjmení:* **Bc. Michal Kraška**  
*Osobní číslo:* S18000231  
*Studijní program:* N2301 Strojní inženýrství  
*Studijní obor:* Strojírenská technologie a materiály  
*Zadávací katedra:* Katedra materiálu  
*Akademický rok:* **2019/2020**

### Zásady pro vypracování:

1. Vypracování odborné rešerše na téma: využití a aplikace tenkých vrstev nanesených metodou Arc-PVD; charakterizace povrchů (analýza chemického složení, smáčivost, korozní odolnost, morfologie a drsnost povrchu, nanotvrdost, adheze, tribologické vlastnosti); další možnosti tvorby vrstev pro využití v průmyslových aplikacích.
2. Návrh uspořádání laboratorního experimentu (volba vhodných metod hodnocení vlastností tenkých vrstev, výběr vhodných metodik měření a hodnocení, volba vhodných tenkých vrstev pro konkrétní aplikaci).
3. Provedení experimentu, hodnocení mechanických a tribologických parametrů (hodnocení povrchu materiálu pomocí AFM, SEM, digitálního a konfokálního mikroskopu).
4. Posouzení vhodnosti vrstev pro tribologické aplikace, hodnocení změn povrchové struktury (opotřebení materiálu apod.)
5. Zhodnocení dosažených výsledků a zpracování závěrů.

Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy:  
Forma zpracování práce:  
Jazyk práce:

dle potřeby  
40 – 50 stran  
tištěná/elektronická  
Čeština



### Seznam odborné literatury:

- [1] SEDLÁČEK, Vladimír. *Povrchy a povlaky kovů*. 1. vyd. Praha: České vysoké učení technické, 1992.
- [2] DAĐOUREK, Karel. *Vybrané technologie povrchových úprav*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007, 117 s. ISBN 978-80-7372-168-8.
- [3] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*, Západočeská univerzita, Fakulta strojní, Plzeň, 2000, 216 s., ISBN 80-7082-668-1.
- [4] Tribology Handbook, Friction wear lubrication, Vol. 1, Edited by Prof. I. V. Kragelsky and V. V. Alisin (Translated from the Russian by Felix Palkin and Valerian Palkin), English translation, Mir Publishers, 1981.
- [5] Taisho Hasegawa, Tribology research trends, Nova Science Publishers, Inc., 2008 New York
- [6] LEDRAPPIER, F.; HOUZE, L.; HEAU, C.; GERSTENBERGER, J. Tenké povlaky pro snížení ztrát třením: *Tribologie povlaků typu DLC*, Metal 2008, Hradec nad Moravicí.
- [7] PETKOV, N., T. BAKALOVA, T. CHOLAKOVA, H. BAHCHEDZHIEV, P. LOUDA, P. RYŠÁNEK, M. KORMUNDA, P. ČAPKOVÁ, P. KEJZLAR, Study of surface morphology, structure, mechanical and tribological properties of an AlSiN coating obtained by the Cathodic Arc Deposition method, *Superlattices and Microstructures*, 109 (2017) p. 402-413.
- [8] PETKOV, N., E. KASHKAROV, A. OBROSOV, T. BAKALOVA et al., Influence of Bias Voltage and CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> Gas Ratio on the Structure and Mechanical Properties of TiCN Coatings Deposited by Cathodic Arc Deposition Method, *Journal of materials engineering and performance*, Vol. 28, Issue: 1, p. 343-354.

Vedoucí práce: Ing. Totka Bakalova, Ph.D.  
Katedra materiálu

Konzultanti práce: Ing. Anna Kavánová  
Katedra materiálu  
Ing. Lukáš Voleský, Ph.D.  
Katedra materiálu

Datum zadání práce: 1. listopadu 2019  
Předpokládaný termín odevzdání: 30. května 2021

  
prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld  
děkan



  
prof. Ing. Petr Louda, CSc.  
vedoucí katedry

## Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, 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 nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

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

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

10. června 2020

Bc. Michal Krafka



## **Poděkování**

Tímto bych chtěl velmi poděkovat za vstřícnost Ing. Totce Bakalové, Ph.D., také za odborné vedení, rady a především čas, který mi věnovala při realizaci mé diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Lukáši Voleskému, Ph.D., Ing. Anně Kavánové, Ing. Ladislavu Lemberkovi a Ing. Pavlu Kejzlarovi, Ph.D. za odbornou asistenci s experimentální technikou.

Od srdce děkuji své přítelkyni, rodině a blízkým přátelům, kteří mě po celou dobu studia podporují.

## **Abstrakt**

Téma této diplomové práce je zaměřeno na studium mechanických a tribologických vlastností tenkých vrstev. Teoretická část se zabývá tenkými vrstvami jako nanostrukturními látkami, popisuje možnosti tvorby tenkých vrstev, využití ve vybraných oblastech průmyslu a možnosti jejich výroby. Zvýšená pozornost je věnována popisu vlastností nově vytvořených vrstev a možnosti jejich zkoumání. Experimentální část je zaměřena na analýzu a vyhodnocení mechanických a tribologických vlastností tenkých vrstev, které byly připraveny metodou fyzikální depozice par katodickým obloukem na povrch rychlořezné nástrojové oceli.

## **Klíčová slova**

Tenké vrstvy, Arc-PVD, mechanické vlastnosti, tribologie

## **Abstract**

Theme of the diploma thesis is focused on study mechanical and tribological properties of thin films. The theoretical part deals with thin films as nanostructured substances, describes the possibilities of creating thin films, use in choiced areas of industry and the possibilities of their production. The theoretical part deals with thin films as nanostructured substances, describes the possibilities of creating thin films, use in selected areas of industry and the possibilities of their production. The theoretical part deals with thin films as nanostructured substances, describes the possibilities of creating thin films, use in selected areas of industry and the possibilities of their production.

## **Key words**

Thin films, Arc-PVD, mechanical properties, tribology

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AE	<i>ang. Acoustic Emission</i>	Akustická emise
AFM	<i>ang. Atomic Force Microscopy</i>	Mikroskopie atomárních sil
At.	<i>ang. Atomic</i>	Atomová
COF	<i>ang. Coefficient of Friction</i>	Koeficient tření
CVD	<i>ang. Chemical Vapor Deposition</i>	Chemická depozice z par
DLC	<i>ang. Diamond Like-Carbon</i>	Uhlík podobný diamantu
HSS	<i>ang. High Speed Steel</i>	Rychlořezná ocel
MS	<i>ang. Magnetron Sputtering</i>	Magnetronové naprašování
PA CVD	<i>ang. Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition</i>	Chemická depozice z par podporovaná plazmou
PE CVD	<i>ang. Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition</i>	Chemická depozice z par vylepšená plazmou
PVD	<i>ang. Physical Vapor Deposition</i>	Fyzikální depozice z par
Arc-PVD	<i>ang. Arc cathodic Physical Vapor Deposition</i>	Fyzikální depozice z par katodickým obloukem
PLD	<i>ang. Pulsed Laser Deposition</i>	Pulzní laserová depozice

IBD	<i>ang. Ion Beam Deposition</i>	Naprašování iontovým svazkem
HIPIMS	<i>ang. High Power Impulse Magnetron Sputtering</i>	Vysokovýkonové pulzní magnetronové naprašování
RF	<i>ang. Radio Frequency</i>	Radiová frekvence
AC	<i>ang. Alternative Current</i>	Střídavý proud
DC	<i>ang. Direct Current</i>	Stejnsměrný proud
SEM	<i>ang. Scanning Electron Microscopy</i>	Skenovací elektronová mikroskopie
HVOF	<i>ang. high velocity oxygen Fuel</i>	Vysokorychlostní nástřik okysličeného paliva
HSC-	<i>ang. High Speed Cutting</i>	Vysokorychlostní řezání
c-BN	<i>ang. Cubic Boron Nitride</i>	Kubický nitrid bóru
TiN	<i>ang. Titanium Nitride</i>	Nitrid titanu
CrN	<i>ang. Chromium Nitride</i>	Nitrid chromu
TiC	<i>ang. Titanium Carbide</i>	Karbid titanu
HF	<i>ang. Hydrofluoric acid</i>	Kyselina fluorovodíková
a-C:H	<i>ang. Hydrogenated amorphous carbon</i>	Hydrogenovaný amorfni uhlík



ta-C	<i>ang. Tetrahedral amorphous carbon</i>	Čtyřboký amorfni uhlík
a-C	<i>ang. Amorphous carbon</i>	Amorfni uhlík
E	<i>ang. Young's modulus</i>	Youngův modul
H	<i>ang. Hardness</i>	Tvrlost
HRC	<i>ang. Rockwell Hardness</i>	Tvrlost dle Rockwella
°C	<i>ang. Celsius</i>	Stupeň Celsia
scm	<i>ang. Standard cubic centimeter per minute</i>	kubický centimetr za minutu
A	<i>ang. Ampere</i>	Ampér
V	<i>ang. Volt</i>	Volt
m/s	<i>ang. meter per second</i>	metrů za sekundu
Hz	<i>ang. Hertz</i>	Hertz
3D	<i>ang. 3-Dimensional</i>	Trojrozměrný
SE	<i>ang. Secondary Electron</i>	sekundární elektrony
BSE	<i>ang. Back Scattered Electron</i>	Zpětně odražené elektrony
RTG	<i>ang. X-rays</i>	Röntgenovo záření
EDX	<i>ang. Energy Dispersive X-rays</i>	Energiová disperzní analýza
EBSD	<i>ang. Electron Back Scattered Diffraction</i>	Difrakce zpětně odražených elektronů
STM	<i>ang. Scanning Tunneling Microscopy</i>	Tunelová mikroskopie
SPM	<i>ang. Scanning Probe Microscopy</i>	Mikroskopie rastující sondy
px	<i>ang. Pixel</i>	Pixel
ot/min	<i>ang. Round per minute</i>	Otáčky za minutu
Lc	<i>ang. Critical Load</i>	Kritická síla

W	<i>ang. Watt</i>	Watt
N	<i>ang. Newton</i>	Newton
Pa	<i>ang. Pascal</i>	Pascal
CH <sub>4</sub>	<i>ang. Methane</i>	Metan
µm	<i>ang. micrometre</i>	mikrometr
mm	<i>ang. milimetre</i>	milimetr
nm	<i>ang. Nanometre</i>	nanometr
min.	<i>ang. Minute</i>	Minuta
K	<i>ang. Kelvin</i>	kelvin
eV	<i>ang. Electronvolt</i>	elektonVolt
TiO	<i>ang. Titanium oxide</i>	oxid titaničitý
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>ang. Hydrogen peroxide</i>	peroxid vodíku
Ra	<i>ang. Roughness average</i>	průměrná drsnost

# Obsah

<b>Abstrakt .....</b>	<b>1</b>
<b>Úvod.....</b>	<b>13</b>
<b>1 Nanostrukturní systémy a tenké vrstvy.....</b>	<b>14</b>
1.1 Koloidní stav látky.....	14
1.2 Tuhé nanostruktury.....	15
1.2.1 Koloidní krystaly .....	15
1.3 Vliv nanostruktury na vlastnosti látky.....	16
1.3.1 Teplotní roztažnost.....	16
1.3.2 Rozpustnost příměsí .....	17
1.3.3 Reaktivita a bezpečnost .....	18
1.4 Výroba pevných nanostruktur .....	19
<b>2 Druhy tenkých vrstev .....</b>	<b>20</b>
2.1 Podle užitečných vlastností .....	20
2.1.1 Mechanické vlastnosti .....	20
2.2 Z hlediska přechodu struktury se základním materiálem.....	21
2.2.1 Gradientní vrstvy .....	21
2.2.2 Ostrý přechod.....	22
2.3 Z hlediska skladby struktur .....	22
2.3.1 Monovrstevné povlaky.....	22
2.3.2 Gradientní vrstvy .....	22
2.3.3 Multivrstvy .....	22
2.3.4 Nanokompozity .....	23
2.3.5 Nanovrstvy .....	23
<b>3 Význam tenkých vrstev ve vybraných oblastech průmyslu.....</b>	<b>25</b>
3.1 Tenké vrstvy v medicíně.....	25
3.1.1 Chirurgické implantáty.....	25
3.1.2 Chirurgické nástroje .....	26
3.2 Tenké vrstvy pro jaderný průmysl.....	26
3.2.1 Vrstvy oxidu zirkoničitého $ZrO_2$ .....	27
3.2.2 Vrstvy na bázi FeCrAlY .....	28
3.2.3 Vrstvy oxidu hlinitého $Al_2O_3$ .....	28
3.3 Tenké vrstvy ve strojírenství .....	28
3.3.1 Nitridy, karbidy a karbonitridy .....	29
3.3.2 Uhlíkové povlaky DLC.....	30
<b>4 Technologie depozice tenkých vrstev .....</b>	<b>32</b>
4.1 Chemická metoda depozice povlaků – CVD.....	32
4.2 Plazmatické metody depozice – PVD.....	34
4.2.1 Napařování.....	34

4.2.2	Reaktivní naprašování.....	37
4.3	Hybridní metody .....	39
4.3.1	HIPIMS.....	39
4.3.2	Plazmo - chemická metoda RF – PACVD / MS.....	40
<b>5</b>	<b>Mechanické, fyzikálně-chemické a tribologické vlastnosti nově vytvořených povrchů .....</b>	<b>41</b>
5.1	Mechanické vlastnosti .....	41
5.2	Tvrdość .....	41
5.2.1	Pružnosť.....	42
5.2.2	Vliv tvrdosti a pružnosti na tribologické chování.....	42
5.2.3	Adhezivně-kohezivní vlastnosti .....	42
5.3	Tribologické vlastnosti .....	43
5.3.1	Tření a koeficient tření.....	44
5.3.2	Vliv geometrie povrchu.....	45
5.3.3	Mechanismy a materiály pro snížení ztrát třením.....	45
5.4	Fyzikální a chemické vlastnosti .....	46
5.4.1	Elektrické, magnetické a optické vlastnosti .....	46
5.4.2	Heterogenní katalýza .....	47
<b>6</b>	<b>Druhy opotřebení materiálu třecí dvojice a způsoby hodnocení.....</b>	<b>48</b>
6.1	Adhezivní opotřebení.....	48
6.2	Abrazivní opotřebení .....	50
6.3	Erozivní opotřebení .....	50
6.4	Kavitační opotřebení.....	51
6.5	Vibrační opotřebení (fretting).....	52
6.6	Únavové opotřebení .....	53
6.7	Identifikace mechanismu opotřebení .....	54
<b>7</b>	<b>Metodiky hodnocení užitečných vlastností povrchu .....</b>	<b>55</b>
7.1	Hodnocení tloušťky vrstev .....	55
7.2	Hodnocení tvrdosti a pružnosti vrstev.....	55
7.2.1	Nanoindentace .....	56
7.3	Hodnocení adhezně-kohezního chování .....	57
7.3.1	Vrypová zkouška – scratch test.....	57
7.4	Hodnocení vrstev pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) .....	58
7.4.1	Topografický kontrast.....	58
7.4.2	Chemický kontrast.....	59
7.4.3	Elektronová mikroanalýza chemického složení – EDX.....	59
7.5	Hodnocení morfologie povrchu.....	59
7.5.1	Konfokální mikroskop .....	60
7.5.2	Mikroskopie atomárních sil.....	60
7.6	Hodnocení tribologických vlastností .....	61
7.6.1	Pin on disc.....	62

<b>8</b>	<b>Experimentální část</b>	<b>63</b>
8.1	Charakteristika vzorků	63
8.1.1	Substrát	64
8.1.2	Tenké vrstvy deponované na substrátu	67
8.1.3	Depoziční parametry	67
8.2	Analýza tenkých vrstev pomocí elektronové mikroskopie	68
8.2.1	Analýza chemického složení vrstev	69
8.2.2	Analýza morfologie povrchu	70
8.2.3	Homogenita vrstev a analýza chemického složení	73
8.3	Analýza mechanických vlastností vrstev	76
8.4	Hodnocení adheze povlaků	80
8.5	Analýza geometrických vlastností povrchu	82
8.5.1	Hodnocení tloušťky povlaků metodou Kalotest	82
8.5.2	Hodnocení drsnosti povrchu optickým profilometrem	84
8.6	Analýza tribologických vlastností	89
<b>9</b>	<b>Diskuse a shrnutí výsledků</b>	<b>95</b>
9.1	Adhezně – kohezivní chování	96
9.2	Hodnocení mechanických vlastností	97
9.3	Hodnocení drsnosti povrchu	98
9.4	Hodnocení tribologických vlastností vrstev	98
	<b>Závěr</b>	<b>101</b>
	<b>Literatura</b>	<b>103</b>
	<b>Přílohy</b>	<b>111</b>

## Úvod

V současné době je zájem lidstva zaměřen na zkoumání a výrobu nanostrukturních látek, protože v nanostrukturním světě mívají látky zcela odlišné chování, než látky v makrosvětě. S využitím moderních technologií a znalostí se v oblasti nanostrukturních systémů otevírají možnosti výzkumu, vývoje a přípravy nových materiálů, které mají specifické vlastnosti a využití. Velká pozornost je věnována právě nanostrukturním látkám v tuhém stavu, které se často vyrábějí ve formě tenkých vrstev. Díky unikátním vlastnostem těchto struktur se nabízí jejich široké uplatnění.

Tenké vrstvy jsou vyráběné z různých důvodů a nacházejí uplatnění téměř ve všech oblastech průmyslu, díky jejich vlastnostem, které jsou pro každý typ tenké vrstvy různě specifické. Vhodně napovlakované tenké vrstvy svými vlastnostmi umožňují zvýšit životnost nástrojů, snížit ztráty třením, využití bez procesních kapalin, ochranu kontaktní dvojice nebo samotného povlakovaného materiálu. Hlavními důsledky jejich využití je zvyšování výkonů, efektivnosti a spolehlivosti strojů, snižování ekologické zátěže životního prostředí, možnost rozšíření aplikace základního napovlakovaného materiálu do prostředí, kde by jinak nemohl být použit, nebo také zkvalitnění či dokonce prodloužení lidského života provedením šetrných chirurgických zákroků s využitím kvalitních nástrojů a implantátů.

Metody depozice tenkých vrstev spočívají především v chemické nebo fyzikální depozici par CVD a PVD na povrch základního materiálu, avšak technologie povlakování se často kombinují pro využití výhod jednotlivých technologií.

Cílem této diplomové práce bylo provedení analýzy a zhodnocení především mechanických a tribologických vlastností tenkých vrstev připravených metodou obloukového napařování v plazmatu na základním materiálu, nebo-li substrátu. Jako substrát byla využita rychlořezná nástrojová ocel ČSN 19 830 a materiály deponovaných vrstev byly nitridy a karbidy titanu, titanochrómu a zirkónia.

# 1 Nanostrukturní systémy a tenké vrstvy

Nanostrukturní koloidní, nebo také nanodisperzní systémy jsou látky s největším vnitřním povrchem. Význam „koloidní“ pochází z řeckého slova „kolla“ v překladu klíh, tedy kličku podobné látky. V roce 1861 ho začal používat Thomas Graham pro látky, které se v kapalině rozptýlovali podobně jako klíh. Ze všech stavebních součástí materiálů jsou koloidní částice nejmenší možnou látkou, u které má význam mluvit o povrchu. Atomy nebo molekuly nemají povrch a jsou řízeny kvantově mechanickými efekty, které zahrnují i neurčitost polohy a rozhraní částice s okolím. Za předpokladu nejhustšího uspořádání atomů kulovitěho tvaru je zapotřebí ke vzniku jedné částice minimálně 13 atomů. Velikost takto vzniklé „koloidní“ částice je 1 nm. Oproti atomům a molekulám jsou koloidní částice dostatečně veliké, takže jim lze přisuzovat určité globální vlastnosti, jako jsou rozměr či tvar a kvantově mechanické efekty neurčitosti jsou zanedbatelné, mají tedy reálný povrch. Protože poměr objemu k povrchu koloidní částice je dost malý, síla, která působí mezi atomy na povrchu koloidní částice a na atomy v jejím blízkém okolí lze považovat srovnatelnou se silou setrvačnou úměrnou objemu koloidní částice. [6]

Koloidy jsou v běžném životě všudypřítomné a jsou nepostradatelnou součástí přírody. V půdě zajišťují schopnost sorbce a transport vody a s tím spojená distribuce živin. Krev, lymfa, proteiny, hleny jsou také koloidní látky a další hrají velmi důležitou roli životního cyklu organismů.[6]

## 1.1 Koloidní stav látky

Koloidním stavem látky je myšlena disperzní soustava nazývána disperzoid, která je tvořena disperzním prostředím (dispergens) a disperzními částicemi (disperzum) s předpokladem, že alespoň jeden rozměr dispergujících částic má velikost mezi 1 nm a 100 nm. Čím menší je rozměr, tím větší může být stupeň disperzity, což ve výsledku způsobí razantní nárůst velikosti mezifázového povrchu k jednotkovému objemu. Právě proto je gigantický povrch geometrickým specifickým koloidních látek. Pro představu, když by se ideální krychle s hranou 1 cm dělila řezy vždy na stejně malé krychličky, měla by krychle s hranou 100 nm plochu  $60 \text{ m}^2$ , a s hranou 1 nm činná plocha  $6000 \text{ m}^2$ . Z fyzikálního pohledu je okolo krychličky s hranou 1 nm v kontaktu téměř 100 % atomů s okolním prostředím, v případě krychličky s hranou 100 nm pouze 3%. Koloidní systémy dispergenu a disperzoidu jsou děleny do 8 systémů dle různých fází a skupenství

agregátního stavu. Tedy pevné částice v pevném prostředí, pevné částice v kapalném prostředí, kapalně inkluze v pevném prostředí, plynné inkluze v pevném prostředí, pevné částice v kapalném prostředí, kapičky jedné kapaliny v jiné (emulze), plynové bublinky v kapalném prostředí (pěny), pevné částice v plynném prostředí a kapalně částice v plynném prostředí. Obecně lze do koloidního stavu převést kteroukoliv látku za předpokladu, že je náležitě dispergována ve vhodném prostředí. [6]

## 1.2 Tuhé nanostruktury

Jsou to koloidy v pevné fázi, které jsou vytvářeny polykrystalickou látkou složenou z drobných částic nanorozměrů, kde alespoň jeden rozměr je do 100 nm a mohou mít rovnoosé, tyčinkové, nebo destičkové tvary. Vzhledem k velikosti těchto částic mají nanostrukturní materiály obrovský vnitřní povrch. Kvůli tomu má rozhraní nanostruktur obrovskou povrchovou energii a termodynamický potenciál bývá řádově o jeden elektronvolt na atom vyšší, než bývá v běžném objemovém stavu, kdy jsou částice větší než 100 nm. Mezipovrchová zóna částic koloidních roztoků zaujímá velmi významnou část objemu, protože uspořádání atomů je díky velikosti (vysoké disperzivitě) koloidů jiné na povrchu než uvnitř z důvodu vychýlení atomů povrchu částic z rovnovážných poloh. V této zóně kde se povrchy částic prolínají, prorůstají, ovlivňují, je lokalizováno 20 až 50 % z celkového počtu atomů nanostrukturního materiálu. Koloidní látka je tedy složena ze dvou složek: [6]

- Transgranulární
- Intergranulární

Transgranulární složka tvoří vnitřek rozptýlených částic a intergranulární složka tvoří dispergující prostředí. Specifickou vlastností koloidního systému je to, že jeho disperzní prostředí není předem nastaveno, ale vzniká až přímou interakcí jakoby nastavením povrchu dotýkajících se koloidních částic. Při této interakci dochází k přibližování koloidních částic, které ze sebe vytlačí disperzní prostředí, do kterého se v podstatě materiál naroubuje a vytváří tak spolu nanostrukturní látku. [6]

### 1.2.1 Koloidní krystaly



Koloidní krystaly vznikají pravidelným uspořádáním částic v prostoru za předpokladu, že potenciálový profil vzájemné interakce nanodisperzních částic má sekundární minimum. V tomto metastabilním stavu hrají roli přitažlivé a odpuzivé síly působící mezi disperzními částicemi podobně jako u kovů, které utvářejí pomyslnou krystalovou mřížku s lokalizovanými kationy v uzlových bodech a neutralizující prostředí je tvořeno delokalizovanými elektrony (elektronovým plynem). V přírodě je tvořen koloidními krystaly např. minerál opál, od kterého je odvozeno označení pro optické jevy „opalescence“ Nanodisperzní krystaly jsou schopny rozptylu světla (Tyndallův jev), dochází tedy k difrakci světelného záření na atomových rovinách, jelikož velikost jejich částic je poměřitelná s vlnovou délkou světla. Právě difrakce světla byla příčinou zvýšení zájmu lidstva o koloidní krystaly a je významným důkazem pravidelné uspořádanosti struktury těchto částic v prostoru. K difrakci může dojít za předpokladu, dopadá-li paprsek světla  $\lambda$  pod vhodným úhlem  $\Phi$  na rovinnou osnovu krystalu o mezirovninné vzdálenosti  $d$ . Z této podmínky vyplývá Braggův vztah pro difrakci, vyjádřen rovnicí (1). [6]

$$\lambda = 2d \sin \Phi \quad (1)$$

### 1.3 Vliv nanostruktury na vlastnosti látky

Z důvodu velkého rozsahu tohoto tématu byly vybrány pouze některé vlastnosti, které jsou významné pro chování nanostrukturálních pevných látek oproti látkám v běžném stavu. Byly vybrány tyto vlastnosti:

- teplotní roztažnost,
- tozpustnost cizích částic,
- reaktivita a bezpečnost,

a další důležité vlastnosti dynamiky koloidů jako jsou snížení entropie (zmenšení počtu konformací), strukturalizace a stabilita, rovnováha sil, koagulace, rozptyl, vznik a zánik koloidů nebude dále pojednáno. [6]

#### 1.3.1 Teplotní roztažnost

Z důvodu rozptylu významné části nanostrukturální pevné látky v intergranulární

fázi má tato struktura mnohdy významně odlišné vlastnosti oproti klasické objemové struktuře, která je hrubě disperzní. V běžných komerčních ocelích krystaly mívají velikost přibližně 10  $\mu\text{m}$ . Zvýšením disperze na 10 nm se atomy železa od sebe vzdálí, fonony změknou a jejich frekvence se sníží. To má za následek pokles Debyeho teploty o 120  $^{\circ}\text{C}$  nanostrukturního železa oproti železu vyráběném komerční technologií. Vliv teplotní roztažnosti je způsoben průběhem potenciálu vzájemného působení sousedních atomů v závislosti na jejich vzdálenosti. Pokud je tvar potenciálu meziatomární interakce symetrický, nedochází k teplotní roztažnosti materiálu. Na tvaru průběhu potenciálu interakce mezi dvěma atomy nezáleží však pouze na tom jak jsou od sebe atomy vzdálené a o jaké atomy se jedná, ale také na rozložení krystalové struktury, se kterými atomy sousedí, jako je tomu například u alotropických modifikací železa feritu a austenitu. Austenit vykazuje větší hustotu než ferit, proto vychýlení kmitajících atomů železa je energeticky náročnější než u feritu a má tedy větší asymetrii meziatomárního potenciálu a teplotní roztažnost. U koloidní mědi jde o podobnou záležitost jako u železa. Tak například u koloidní mědi je teplotní roztažnost dvakrát větší ( $31 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ) než u mědi zpracované konvenční technologií ( $16 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ). V transgranulární fázi koloidní mědi jsou sice atomy symetricky rozptýleny, ale významná část intergranulární složky způsobuje asymetrii meziatomárního potenciálu, což má vliv na vyšší teplotní roztažnost intergranulární složky a v celkovém důsledku větší teplotní roztažnost nanostrukturní mědi. [6]

### 1.3.2 Rozpustnost příměsí

Rozpustnost cizích látek v koloidním systému je vyšší z důvodu většího rozptýlu intergranulární fáze než u hrubě disperzních systémů. Příkladem může být rozpustost železa v yttriu, která je v polykrystalickém hrubě disperzním yttriu téměř nulová, ale v nanodisperzním stavu je téměř 30%. Tímto se odlišnost nanodisperzní struktury od objemové fáze ještě více prohlubuje a v podstatě způsobuje autostabilizaci nanokrystalického stavu tím, že intergranulární fáze do sebe absorbuje mnohem více příměsí než v konvenčních polykrystalech. U hrubě disperzních látek by se příměsí vyloučily nerozpuštěné po hranicích krystalických zrn a strukturních bloků jako cizí fáze ve formě vměstků. Tato odlišnost způsobuje například rozdílné transformační teploty nanostruktur oproti objemovým fázím. V celkovém důsledku bude vzhled fázového diagramu nanostrukturního systému velmi rozdílný od objemové struktury hrubě

disperzních polykrystalických látek. [6]

### 1.3.3 Reaktivita a bezpečnost

Díky obrovskému vnitřnímu povrchu koloidních částic strukturovaných disperzní fází a disperzním prostředím a díky tomu, že povrch je sídlem povrchové energie, je jejich termodynamický potenciál podstatně vyšší než u látky ve standardním stavu (větší částice než 100 nm). Tímto je nutná menší energie k aktivaci reakčních procesů na povrchu dané látky. U tuhých nanostruktur je například termodynamický potenciál řádově o 1 eV/atom větší než u látek v běžném hrubě disperzním stavu. Atomy a molekuly snadno vstupují do reakce s koloidními částicemi. Je to způsobené také zvýšením poměru atomů na povrchu což významně usnadňuje, akceleruje reakci a způsobuje vysokou reaktivitu povrchu při přechodu látky ze standardního do koloidního stavu. Nanostrukturální systémy představují právě díky vlastnostem, jako jsou: [6]

- velký povrch malých částic,
- vysoká kapilární konstanta,
- malá konfigurační stabilita,

v závislosti na stupni disperzivity příznivé reakční prostředí. Molekuly ulpívají na povrchu nanostrukturálních částic, kde jsou přitahovány nejrůznějšími silami a zvětšují svojí koncentraci. Adsorbci (především povrchově aktivních) molekul na povrchu koloidních částic se v disperzním prostředí ustavuje jejich poloha tedy i orientace a tím se zvyšuje pravděpodobnost jejich reakce. V praxi se těchto katalitických reakcí využívá například využitím platinové houby, velmi drobně rozptýlených částic atomů platiny v katalyzátorech výfukových zplodin automobilů. Ovšem je třeba brát v úvahu i nebezpečnost katalitických reakcí koloidních částic. Velmi nebezpečné mohou být díky velkému vnitřnímu povrchu částice prachu, kde například ve velmi prašném prostředí, jako jsou uhelné doly může dojít k explozi velmi jemně rozptýlených částic uhlého prachu. Stejně tak mohou být nebezpečné v běžném stavu neškodné látky jako cukr či mouka. Rozptýlením ve vzduchu může dojít k výbuchu v důsledku reakce rozptýlené látky s kyslíkem. [6]

## 1.4 Výroba pevných nanostruktur

Výrobu nanostrukturálních materiálů lze provádět několika metodami. Jednou z možností je zpevňování izolovaných nanočástic vytvořených pomocí metod práškové metalurgie. Pro tuto metodu se požadované nanometrické částice získávají kondenzováním par v inertní atmosféře, precipitací z roztoku, nebo rozpadem prekurzorů. Další možností vzniku nanostrukturálních částic je možno docílit intenzivní deformací (např. mletím, protlačováním, detonací), nebo vysokoenergetickým ozářením, což zapříčiní vnesení velkého množství strukturálních defektů do materiálu. Těmito defekty jsou zpravidla poruchy hranic zrn, dislokace, vrstevné vady a dvojčatové rozhraní. Podchlazením nestabilních fází jako jsou skla, taveniny, přesycené tuhé i kapalně roztoky, lze vyrábět krystalické nanostruktury. Elektrochemickou cestou, precipitační reakcí ze zředěného roztoku a pomocí metod fyzikální a chemické depozice (PVD a CVD) se vyrábějí nanostrukturální povlaky. U PVD (i CVD) metody se v plazmatu depozicí atomů (molekul) na vhodný substrát utvářejí tenké nanostrukturální vrstvy. [6]

## 2 Druhy tenkých vrstev

Jako tenké vrstvy jsou považovány vrstvy o tloušťce v řádech mikrometrů eventuálně nanometrů. V současné době existuje na trhu dostupné velké množství druhů tenkých vrstev a neustálý výzkum je zaměřen na zdokonalování těchto vrstev a vývoj nových druhů. Tenké vrstvy lze rozdělovat z několika hledisek: [3]

Dle účelu použití:

- dekorativní vrstvy,
- funkční vrstvy; optické, elektrické, chemické, mechanické.

Distribuce vrstev se základním povrchem:

- gradientní,
- ostrý přechod.

Z hlediska strukturního uspořádání:

- monovrstvy,
- strukturované vrstvy: multivrstvy, gradientní vrstvy, nanokompozitní vrstvy, nanovrstvy

### 2.1 Podle užitečných vlastností.

V následujícím jsou rozděleny a popsány vrstvy dle primárního využití na základě jejich vlastností, i když velmi často jsou jejich vlastnosti potřebné kombinovat.

#### 2.1.1 Mechanické vlastnosti

Z mechanických vlastností tenkých vrstev jsou nejtypičtější vrstvy, nebo povlaky odolávající různým druhům opotřebení. Tyto vrstvy jsou nejčastěji tvořeny nitridy nebo karbidy popřípadně karbonitridy kovů (ale i jiných sloučenin) a jejich charakteristickou vlastností je vysoká tvrdost, ale nižší houževnatost. Dále velmi sledovanou vlastností je

požadovaný nízký, nebo vysoký koeficient tření. [2]

Význam tenkých vrstev se také uplatňuje při vysokocykové únavě. Je známo, že životnost tělesa součástí při cyklickém zatěžování významně záleží na stavu povrchu. Tenké vrstvy lze využít pro zlepšení cyklického chování, kdy je účelem potlačení vzniku prvních únavových trhlin. Potlačení vývoje prvních únavových trhlin lze provést buď zpevněním a větší hustotou málo pohyblivých dislokací, nebo vyvoláním zbytkových tlakových pnutí v povrchu. Tlaková pnutí je možno vyvolat zabudováním iontů do povrchu, které mají větší průměr, než jsou atomy základního materiálu. Velikost iontů má velký význam, protože naopak menší ionty mohou vyvolávat v povrchové vrstvě negativní tahová napětí. Tlaková pnutí v povrchové vrstvě významně zmenšuje pravděpodobnost vzniku prvních trhlin a tahových napětí. Tlakové pnutí, nebo zpevnění nemusí být vždy hlavní příčinou zlepšení únavových vlastností. Příznivě mohou působit např. i segregace iontů uhlíku a dusíku na dislokacích. [2]

Z chemického a elektrochemického hlediska mají tenké vrstvy význam především v agresivním prostředí, kde je nejdůležitější vlastností odolnost vrstev proti korozi. Chemicky odolné vrstvy jsou zpravidla povlaky z čistých kovů nebo jejich slitin případně jejich sloučenin především kyslíku, které zlepšují odolnost proti oxidaci. [2]

Z fyzikální podstaty jsou důležité vlastnosti jako jsou tepná odolnost a roztažnost, elektrické, magnetické a optické vlastnosti. [2]

## **2.2 Z hlediska přechodu struktury se základním materiálem**

### **2.2.1 Gradientní vrstvy**

Na povlakovaném substrátu je vytvářena spojitá vrstva která může i přecházet pod povrch substrátu. Tento přechod může být buď difúzní, jako jsou nitridační vrstvy, nebo není difúzní, takové vrstvy vznikají například iontovým plátováním. Gradientní rozhraní mívá zpravidla větší adhezi k substrátu, než jsou povlaky s ostrým přechodem do substrátu. Materiály vrstev, které jsou rozpustné v základním materiálu, mohou vytvářet spojitě difúzní mezivrstvy, v důsledku čehož se podstatně zvýší adheze mezi materiálem vrstvy a základním materiálem (substrátem). [3]

## 2.2.2 Ostrý přechod

U vrstev s ostrým přechodem do substrátu je nejprve žádoucí na substrátu vytvoření tenké ahezní vrstvy (často Ti, TiN, CrN), poté s rostoucí vrstvou směrem k povrchu může být gradientně zvyšována koncentrace tvrdých komponent (např. AlTiN) a na povrchu je dosaženo nejvyšší tvrdosti. U některých typů vrstev, jako je např. TiAlN se zvyšuje protioxidační odolnost s narůstajícím množstvím hliníku směrem k povrchu a současně je zachována vysoká tvrdost vrstvy. **Error! Reference source not found.**

## 2.3 Z hlediska skladby struktur

### 2.3.1 Monovrstevné povlaky

Výhoda těchto povlaků spočívá v rychlosti a jednoduchosti depozice a tomu odpovídající cena. Při výrobě vrstvy mohou být (pokud to zařízení umožňuje) využity všechny targety, proto je růst povlaku rychlý. Jedním z nejnámějších a nejstarších typů povlaků je TiN. Je to velmi univerzální povlak zlatavé barvy (v závislosti na koncentraci dusíku) s tvrdostí v rozpětí 20-25 GPa přičemž větší tvrdosti se dosahuje u slabě podstechiometrického složení. Podobných vlastností dosahuje TiC, který je spolu s TiN izomorfní a liší se pouze jiným mřížkovým parametrem. Nevýhodou izomorfie těchto vrstev je oxidace vrstvy s přeměnou na TiO při teplotách nad 500 °C. **Error! Reference source not found.**

### 2.3.2 Gradientní vrstvy

Gradientní vrstvy jsou vrstvy, ve kterých se postupně mění chemické složení od substrátu směrem k povrchu. Jako příklad může být uvedena vrstva TiN, která má přechod na vrstvu TiAlN s postupným růstem chemického složení Al od 0 % u substrátu do 66 % atomových procent na povrchu. [7]

### 2.3.3 Multivrstvy

Multivrstevné povlaky jsou skládány minimálně ze dvou druhů střídajících se vrstev a dohromady dosahují větších tlouštěk, než mají monovrstvy (obvykle 10-13 μm). Jsou vytvářeny využitím střídavého odpařování targetů různých druhů

s následnou depozicí na substrát. Jednotlivé vrstvy a přechody mezi nimi zlepšují rezistenci vůči rozvoji trhlin, a s tím je spojeno zvýšení tvrdosti a houževnatosti povlaku.

**Error! Reference source not found.**

Skrz jednovrstevný povlak se trhlina rozvíjí velmi snadno direktivně po hranicích krystalických zrn až k povrchu substrátu. U monovrstevného povlaku výrazně zvyšuje lomovou houževnatost jemnozrná struktura, která způsobuje odklonění šíření trhliny pod úhlem přibližně  $45^\circ$ . Rozvoj trhliny ve vícevrstevném povlaku je díky několikanásobným vrstvám řízen mechanismem odklání šíření trhlin na jednotlivých vrstvách a rozhraních mezi nimi. **Error! Reference source not found.**

### 2.3.4 Nanokompozity

Nanokompozitní vrstvy bývají zpravidla složeny ze dvou fází, amorfní matrice a krystalické fáze. Tyto fáze bývají spolu vzájemně nerozpustné a termodynamicky stabilní. Podstatnou fází systému jsou drobné krystaly o velikosti řádově nanometrů. Krystalická zrna jsou stabilní i při vyšších teplotách, nedochází tedy ke změnám jejich velikosti a zároveň hranice těchto zrn, která jsou mezi sebou propojena velmi úzkou amorfní fází, slouží jako účinná bariéra proti šíření poruch. Tento fakt způsobuje velmi vysokou tvrdost tohoto materiálu (až 50 GPa). Další faktory, které ovlivňují chování tohoto materiálu, jsou procesy, které probíhají na hranicích zrn. Důvodem je množství atomů distribuovaných po těchto hranicích, které jsou v početnosti srovnatelné, nebo mnohdy i více početné, než je počet atomů uvnitř zrn. Tyto podmínky brání existenci dislokačních poruch, kde hranice zrn působí jako blokátory. Nanokompozitní vrstvy se vytvářejí odpařováním různých prvků např. Ti, Al, Cr, Si za vzniku amorfní matrice tvořené často nitridem křemíku, do které jsou zakomponovány nanokrystalické fáze, jako jsou TiAlN, AlTiN, AlCrN. V současnosti se nanokompozitní vrstvy deponují jak monovrstvé, tak i multivrstvé povlaky. **Error! Reference source not found.**

### 2.3.5 Nanovrstvy

Nanovrstvy jsou typ povlaku se supermřížkovou strukturou a v podstatě skladbou struktury jsou na tom podobně jako konvenční multivrstvy s tloušťkou jednotlivých vrstev nepřesahující 10 nm. Unikátní supermřížková periodicitu složena ze dvou různých



materiálů nanovrstev způsobuje mimo jiné vyšší tvrdost supermřížkového multinanvrstevného materiálu, než je tvrdost jednotlivých materiálů ze kterých je povlak složen. V současnosti lze připravovat multivrstevné povlaky o 2000 nanovrstvách.

**Error! Reference source not found.**

### **3 Význam tenkých vrstev ve vybraných oblastech průmyslu**

Oblast otěruvzdorných PVD, ale i CVD povlaků je neustále rozvíjejícím se oborem, který oproti mnoha jiným má minimální dopad na životní prostředí a přináší spoustu nových možností. Nové povlaky je možné vyvíjet a optimalizovat tak, aby měly ty nejlepší vlastnosti s ohledem na potřeby zákazníka, přičemž neexistuje jeden nejlepší, univerzální povlak pro vše, ale je možná celá řada vrstev s unikátními vlastnostmi využitelnými pro konkrétní aplikaci. Povlaky je možné ovlivňovat nejen jejich složením, ale i jinými parametry, které jsou řízené při jejich přípravě jako např. strukturou, vnitřním pnutím, tloušťkou apod. [7]

#### **3.1 Tenké vrstvy v medicíně**

Pro medicínské aplikace je využívána široká škála druhů tenkých vrstev. Jednotlivé druhy tenkých vrstev mají své specifické vlastnosti a volba vhodného povlaku je tedy podmíněna konkrétní aplikací. [10]

##### **3.1.1 Chirurgické implantáty**

Na zdravotické součásti, jako jsou například ortopedické implantáty, lze aplikovat povlaky ve formě tenkých vrstev. Důvodem depozice tenkých vrstev ve zdravotnictví vyplývá z náročných požadavků na biokompatibilitu. Požadavkem bývá například antimikrobiotický účinek, lepší vrůstání kostí a tkání, vysoká tvrdost a odolnost povrchu vůči opotřebení a nízké třecí vlastnosti kloubních párů. Tyto povlaky mají tedy funkci: [10]

- Chemicko-fyzikální – Dochází ke změnám chemického složení a s tím související změny fyzikálních vlastností na existujícím povrchu. Ovlivněná je korozní rezistence, mikrostruktura, topografie, opotřebení povrchu a další.

- Biochemickou - Biochemická funkce způsobuje biologické vázání aktivních makročásteček na povrch. Je založena na tvorbě, nebo vazbě organických sloučenin k povrchu implantátu.

Perspektivní význam mají tenké vrstvy na povlakování kovových implantátů, kde

vrstvy vytvářejí bariéru mezi kovem a živou tkání. Tím je tkáň ochráněna před kontaktem se základním kovem a vytvořená bariéra ochraňuje organismus před alergickou reakcí zejména u citlivých pacientů způsobující chorobu zvanou Metalóza. Dalším závažným problémem spojeným s opotřebením třecích dvojic implantátů je uvolňování třecích produktů do organismu, a také vůle mezi kontaktními členy způsobující pohybové problémy pacientů. [10]

### 3.1.2 Chirurgické nástroje

Lékařské nástroje pro minimálně invazivní chirurgii se často používají za obtížných podmínek prostředí. Při práci chirurgů s mikroskopem, musí být operační plocha jasně osvětlená. Odraz a rozptyl světla z povrchů nástrojů narušují vizuální pole. Z těchto důvodů se provádí povlakování ohledem na biokompatibilitu, mechanické vlastnosti, a také na nízkou odrazivost světla vrstev. Deponované vrstvy musí odolávat časte sterilizaci párou nebo peroxidu vodíku ( $H_2O_2$ ) a bránit difúzi prvků ze substrátu. Jako vhodný povlak pro chirurgické nástroje se jeví keramická biokompatibilní vrstva ZrCN. [8]

### 3.2 Tenké vrstvy pro jaderný průmysl

Vlivem záření dochází k poškozování materiálů v závislosti na vlastnostech záření (energii, hmotnosti a elektrickém náboji částic) a vlastnostech ozařovaného materiálu (druh atomů a typy vazeb). V podstatě dochází k 3 typům poškození: **Error! Reference source not found.**

- a) ozáření látky s následnou ionizací, což vede k porušení chemických vazeb mezi atomy bez jejich vyražení z uzlových bodů,
- b) vyražení atomů z jejich polohy,
- c) generování atomů nových prvků vlivem transmutace nebo štěpení.

U kovů je ionizace vlivem ozáření nevýznamná z důvodů vyrovnávacího vlivu elektronového plynu a nevede ke změnám vlastností. U látek s iontovou či kovalentní vazbou dochází k výrazným změnám např. depolymerizací makromolekul plastu. Typ a) bývá k prospěchu využíván k absorpci záření, nebo zpomalování (moderování) neutronů.

Typ b) a c) je u kovů závažný, protože částice záření zasahuje jádra atomů ozařované látky o vysoké energii. Příklad b) se obecně projeví vývojem tepla, deformačním zpevněním materiálu vlivem shluku bodových poruch vakancí a intersticií, které brání pohybu dislokací a také zvýšenou difúzí. U příkladu c) zjednodušeně řečeno působí potíže především plyny vznikající při štěpení a tvoří bublinky v materiálu a jsou příčinou trhlin. **Error! Reference source not found.**

V jaderném průmyslu se využívají povlaky na pokrytí jaderných palivových článků z různých druhů slitin eventuálně austenitických ocelí u tzv. rychlých reaktorů. Současné typy jaderných reaktorů mají téměř po životnosti a na řadu přicházejí nové generace reaktorů, ve kterých je uvažováno využití vysokoteplotního chladiva tvořeného tekutým kovem (pravděpodobně olovem). Vývoj nových slitin je dlouhodobý a náročný. Z těchto důvodů se jeví jako vhodnější alternativa využití vysokoteplotních vrstev, které vytvoří bariéru mezi kapalným kovem a konstrukčním materiálem, ve kterém je uloženo jaderné palivo. Jako tenké vrstvy, kterými je vhodnou depozicí docíleno zvýšení životnosti palivových prutů, se jeví materiály vytvářející stabilní oxidy: **Error! Reference source not found.**

- Vrstvy oxidu zirkoničitého  $ZrO_2$
- Vrstvy na bázi FeCrAlY
- Vrstvy oxidu hlinitého  $Al_2O_3$

V kontaktu s kapalným kovem by oxidické vrstvy měli bránit rozpouštění prvků z konstrukčního materiálu bez snížení účinnosti štěpné reakce. **Error! Reference source not found.**

### 3.2.1 Vrstvy oxidu zirkoničitého $ZrO_2$

Zirkon je tvrdý stříbrně lesklý kov s extrémní odolností proti korozi (mimo HF) v důsledku vytváření tenké stabilní oxidické vrstvy. Oxid zirkónia vyniká především svou vysokou teplotu tání, která je okolo 2715 °C. Jeho problém s polymorfismem je řešen stabilizací příměsí 3-5 % oxidu yttritického ( $Y_2O_3$ ). Tato stabilizovaná fáze vykazuje stabilitu až do pokojové teploty. Oxid zirkoničitý vyniká výbornou odolností proti atmosférické korozi i korozi v kyselinách, má dobrou houževnatost a chemickou stabilitu.

Nevýhodou této keramiky je špatná odolnost tepelným šokům a polymorfismus, který lze stabilizovat příměsí 3-5 %  $Y_2O_3$  pro použitelnost vysokoteplotní fáze při pokojové teplotě. **Error! Reference source not found.**

### 3.2.2 Vrstvy na bázi FeCrAlY

Z této vrstvy se vytváří na povrchu stabilní oxidická vrstva v podobě  $Al_2O_3$ . Částice chromu obsažené ve sloučenině mají vliv na zvýšení teplotní odolnosti a houževnatosti a částice yttria vykazují velmi dobrou radiační stabilitu, zvyšují oxidační a korozní odolnost a snižují zbytkové napětí ve vrstvě. Tyto povlaky se vyrábí především plazmovým nástřikem pomocí okysličeného paliva metoda HVOF (high velocity oxygen Fuel). Při této metodě bohužel vznikají nežádoucí póry a tepelné ovlivnění substrátu. Tyto vrstvy by však mohly být připravovány metodou PVD-magnetronového naprašování s použitím více magnetronů, což by zajistilo větší adhezi, menší tloušťky a větší kompaktnost vrstev bez tepelného ovlivnění základního materiálu. **Error! Reference source not found.**

### 3.2.3 Vrstvy oxidu hlinitého $Al_2O_3$

V běžné atmosféře samovolně vznikající vrstva na povrchu hliníku vytvářející tenké oxidické vrstvy keramiky  $Al_2O_3$ . Dobře zamezuje korozi materiálu a to i v případě za zvýšených teplot v prostředí tekutého olova. Výborné mechanické vlastnosti, tepelná odolnost a chemická stabilita předurčují tento typ vrstvy pro použití (mimo jiné) v jaderných reaktorech k povrchové úpravě palivových proutků. Tepelné vlastnosti jako jsou žáruvzdornost vysoká tepelná vodivost a odolnost proti tepelným šokům jsou velmi žádoucí pro tento typ aplikace. Vrstvy korundu jsou obvykle připravovány metodou CVD a PVD. Mechanických vlastností korundového povlaku, jako jsou tvrdost, vysoký Yangův modul pružnosti, ořezuvzdornost se také využívá pro depozice tenkých vrstev na nástroje z řezné keramiky, jako abrazivum, nebo jako bioaplikační materiál. **Error! Reference source not found.**

## 3.3 Tenké vrstvy ve strojírenství

Nejběžnější tenké vrstvy využívané ve strojírenství jsou v oblasti obrábění. Již

řadu let jsou zaměřené výzkumné práce v oblasti obrábění ovlivněné z ekologických a ekonomických důvodů na práci bez využití procesních kapalin, dosahování vysokých rychlostí řezání (HSC- High Speed Cutting), dokončování téměř v čistém tvaru a rychlé prototypování. K dosažení požadovaných cílů zejména obrábění kalených, nebo austenitických ocelí vyžaduje komplexní mechanické, tepelné a tribologické vlastnosti na použitých nástrojích. Protože konvenční rychlořezná ocel nebo slinuté karbidy často nemohou splnit tyto náročné požadavky, bylo potřeba vyvinout nové účinné řezné nástroje. Pro obráběcí operace jsou zapotřebí povlaky s nízkým koeficientem tření vůči obráběnému materiálu a vynikají přilnavostí k substrátu. [11]

Dalšími často povlakovanými součástmi jsou: [3]

- Řezné nástroje
- Střížné nástroje
- Tažné a tvářecí nástroje
- Lisovací nástroje
- Strojní součásti

Všeobecně se jedná o povlakování součástí vystavených opotřebování, podmínkám a požadavkům nízkého tření a koroznímu prostředí. Níže jsou popsány nejběžnější využívané vrstvy (nejen) ve strojírenství z hlediska jejich chemické kompozice.

### 3.3.1 Nitridy, karbidy a karbonitridy

**Na bázi titanu** - mechanické vlastnosti povlaků PVD TiN lze účinně zlepšit částečnou substitucí N za C (TiCN) nebo B (TiBN), nebo částečnou substitucí Ti za Al (TiAlN), Cr (TiCrN), Zr (TiZrN), nebo Nb (TiNbN). Tyto substituce poskytují účinek zesílení tuhého roztoku, který má za následek vyšší tvrdost (~30 GPa) a související zvýšení odolnosti vůči oděru. Substituční atomy mohou také dodat vyšší chemickou stabilitu a zlepšenou odolnost proti oxidaci. [12]

Dosud povlaky na bázi titanu (např. TiN a TiAlN) definovaly měřítko tvrdých

povlaků na nástroje. Je však dobře známo, že v oxidačním nebo korozivním prostředí Ti často tvoří porézní škálu neochraňujících oxidů, a proto jsou povlaky na bázi titanu oxidačně a korozně limitované. Nedávno bylo různými výzkumnými skupinami po celém světě prozkoumáno několik PVD povlaků bez Ti. [12]

**Nitridy na bázi chromu-** typickým příkladem je nitrid chromu CrN. Podobně jako TiN byl použit i nitrid chromu (CrN), který byl použit pro lisovací formy, opotřebovávané součásti a řezné nástroje. Je známo, že CrN překonává TiN v odolnosti vůči korozi a opotřebení, třecím chování a houževnatosti. [12]

V nedávné době bylo zjištěno, že přidání boru zvyšuje stabilitu tvrdých povlaků při vysoké teplotě. Bylo zaznamenáno, že přibližně 2 at.% a 1at.% B začleněných do povlaků CrN a TiN, by mohly účinně zvýšit jejich odolnost proti oxidaci a difúzi kyslíku při vysokých teplotách. Byly popsány nanokompozitní TiBN povlaky se supertvrdostí > 50 GPa, a také že povlaky TiBN jsou tepelně stabilní až do 900 °C. [12]

**Nitridy bóru, cBN -** Vrstvy z kubického nitridu bóru jsou dnes běžně využívány. Jedná se o velmi tvrdý materiál, který vykazuje velmi vysokou tvrdost (podobnou diamantu), vysokou tepelnou odolnost a mezi jeho velké přednosti patří především vysoká odolnost proti opotřebení. Díky jeho vlastnostem je vhodný například k obrábění kalených ocelí. Jeho zásadní nevýhodou je náročná výroba, která spočívá ve špatné adhezi povlaku k substrátu, tvorba nečistot a při CVD metodě tvorba hexagonálního BN, který má podobné vlastnosti jako grafit. Z důvodu tvorby kubického nitridu bóru za nerovnovážných termodynamických podmínek je zapotřebí využití iontové asistence (PACVD, PECVD), avšak jako vhodnější se jeví použití PVD metody a jejich modifikace. Problémy se špatnou adhezí se řeší využíváním depozice povlaku na různé mezivrstvy. Náročná výroba se pochopitelně odráží na ceně těchto typu vrstev. Z tohoto důvodu se nevyrábí celé břitové destičky, ale pouze roubíky napájené na destičku **Error! Reference source not found.**

### 3.3.2 Uhlíkové povlaky DLC

Tenké vrstvy uhlíku s označením DLC (Diamond Like Carbon) mají rozsáhlé spektrum složení se zcela odlišnými vlastnostmi reprezentováno hlavními složkami: vodíkem H, grafitickým uhlíkem s  $sp^2$  vazbou a diamantovým uhlíkem s  $sp^3$  vazbou.

Změnou poměrů těchto složek a v závislosti na podmínkách depozičního procesu je možná modifikace mechanických a chemických vlastností vytvářených tenkých vrstev. DLC vrstvy vynikají především výbornými kluznými vlastnostmi, tedy nízkým součinitelem tření proti sobě i vůči oceli, ale také velkou tvrdostí, pružností, lomovou houževnatostí i chemickou reaktivitou. K hlavním skupinám DLC vrstev patří: [14]

- hydrogenované povlaky DLC (a-C:H), získávají se použitím nosiče C a H, kterým jsou metan nebo acetylen a jejich rozkladem v plazmatu,
- bezvodíkové povlaky DLC (ta-C a a-C), které se získávají použitím grafitového targetu pro laserové rozrušení nebo obloukové napařování.



## 4 Technologie depozice tenkých vrstev

Pro přípravu tenkých vrstev existuje velmi rozsáhlý sortiment technologií. Konvenční technologie jsou doplňovány novými metodami a často jejich kombinacemi, které umožňují vytvářet povlaky dalších typů a možností. Zároveň však jeden typ vrstvy lze vytvářet různými technologiemi. Vlastnosti výsledných povlaků jsou závislé na energii a hustotě depunujících částic, jejich ionizaci i depozičních parametrech, konkrétně úroveň vakua, nebo tlak plynu a jeho složení, teplota substrátu, úroveň předpětí, ale i geometrické podmínky zařízení, prostorové rozložení povlakovaných dílů a také na přípravě povrchu, které rozhodují o homogenitě povlaku. [2]

Podle způsobu jakou formou se povlaky připravují, lze dělit do dalších tří skupin. Do první metody povlakování nanášení povlaku využívajících atomu iontů a molekul ve formě par. Druhou formou je nanášení látek tekutých nebo pevných částic. Třetí formou je využití kompaktních materiálu v pevném stavu. V následující části bude pobírána pouze první forma depozice. [2]

Depozice vrstev bývá konečnou operací a realizuje se na hotovém, již připraveném substrátu. Z důvodu požadavku dobré adheze povlaků je kladen velký důraz na vysokou úroveň čistoty povrchu substrátu. Podle druhu substrátu se provádějí předdepoziční úpravy, např. úprava řezných hran, chemické či iontové čištění a v případě přepovlakování tzv. redepozice se nejprve provádí odpovlakování původní vrstvy tzv. stripping. [10]

### 4.1 Chemická metoda depozice povlaků – CVD

Metoda CVD (Chemical Vapour Deposition) je souhrné označení pro vytváření povlaků na substrátu chemickou cestou z plynné fáze. Soubor chemických reakcí probíhající v plynné fázi na rozhraní pevné fáze při dodávání energie a za určitého tlaku představuje vznik technicky využitelných pevných látek vhodných vlastností, ale i nežádoucích reakčních těkavých produktů. Reakce v závislosti na úrovni přesycení (poměru parciálních tlaků reakčních plynů v okolí substrátu a rovnovážných parciálních tlaků) a na teplotě můžou mít buď homogenní, nebo heterogenní charakter. Při homogenní reakci v plynné fázi dochází ke vzniku prášku nebo krystalických aglomerátů a při heterogenní reakci dochází k růstu povlaku či vrstvy sloučeniny. Malá úroveň přesycení

spolu s vysokou teplotou má za následek epitaxiální růst povlaku a při větším přesycení a s klesající teplotou se utvářené povlaky stávají postupně polykrystalickými až amorfními. Významnou úlohu u CVD procesů hrají adsorpční jevy jako je chemisorbce a difúzní procesy řídící molekulární transport hmoty a reakce na povrchu tuhé fáze. [2]

Pro nejrůznější využití v průmyslu jako je elektronika, optika, přeměna energie, ochrana proti korozi či opotřebením, se vytvářejí na substrátu povlaky nukleací a růstem tuhé fáze. Tyto povlaky jsou tvořeny především z nitridů a karbidů, ale také různé povlaky kovů, polovodičů a dalších sloučenin. Vlastnosti těchto povlaků jsou závislé především struktury povlaku a na typu rozhraní mezi substrátem a povlakem. Dobrého propojení mezi základním materiálem a povlakem se dá docílit postupným přechodem složení, které je možné při dobré vzájemné rozpustnosti složek za vzniku tuhého roztoku, tvorbou slitin nebo intermetalických sloučenin, příp. mezivrstev chemických sloučenin. Reakce nejčastěji probíhají při teplotách v rozmezí 800 až 1000 °C a tlacích mezi 10 až 100 kPa.[2]

Výhody technologie CVD spočívají v relativně jednoduchém povlakovacím zařízení, které je vybaveno zdrojem reakčních plynných látek s měřením a regulátorem, reaktorem s vnitřním nebo vnějším ohřevem a soustavou pro asanaci nebo odvod reakčních plynných splodin. Dalšími výhodami této technologie jsou dobrá hustota, homogennita a rovnoměrná tloušťka povlaku i na tvarově složitých dílech, dobrá adheze k substrátu, teplotní stabilita, rozmanitost vytvářených povlaků (ve formě kovů, polovodičů a různých sloučenin v amorfním, nebo krystalickém stavu). Velkou výhodou této technologie je také možnost depozice povlaků na hůře přístupných místech (díry, drážky). [15]

Nevýhody této technologie jsou toxicita reakčních splodin převážně chloridů kovů (ekologická zátěž), nemožnost povlakovat ostré hrany (depozicí povlaku se hrany zaoblují, dlouhotrvající proces depozice (8-10 hodin) a s tím spojená energetická náročnost. Další nevýhoda je spojena s vysokou teplotou během depozice, kvůli které se vytváří tahová napětí v povlaku vlivem chladnutí a rozdílné teplotní roztažnosti povlaku a substrátu. Vysoká teplota procesu omezuje možnosti depozice povlaků pouze na materiály, u kterých nedojde vlivem teploty k degradaci (slinuté karbidy, keramika). Snaha o odstranění vysokých reakčních teplot a tím rozšířit možnost povlakování chemickou cestou na více materiálů vedla k rozvoji metod CVD s využitím plazmatu

(PECVD) viz následující kapitoly. [15]

## 4.2 Plazmatické metody depozice – PVD

V této skupině povrchových úprav jsou řazeny dvě hlavní metody pro tvorbu povlaků na kovovém i nekovovém materiálu depozicí z par kovů či sloučenin a to buď napařováním, nebo katodovým napařováním. Z důvodu zvýšení produktivity depozičního procesu, lepší přilnavosti povlaku i získání dalších unikátních vlastností jsou tyto metody realizovány v kombinaci s využitím reakcí a metod speciálních fyzikálně chemických (plazmové a plazmochemické reakce). Existují různé kombinace a varianty využívající různé zdroje tepla, ionizace nebo urychlení reakčních látek pro tvorbu chemických sloučenin. V podstatě lze probíhající děje rozdělit do tří kategorií:

- odpařování a rozprašování pevného eventuálně kapalného zdroje atomů s následnou kondenzací neutrálních atomů respektive iontů materiálu zdroje na povlakovaném materiálu,
- chemické (plazmochemické) reakce ve směsi plynu, ze kterých alespoň jeden je plazmaticky aktivovaný a následná depozice vzniklého produktu na povlakované materiálu,
- přímá interakce plazmatu s povrchem povlakovaného materiálu. [16]

### 4.2.1 Napařování

Princip napařování relativně jednoduchý a byl již dávno využíván. Do kovu nebo slitiny je přiváděno teplo z různých zdrojů a tuhá nebo kapalná fáze se mění na páry, které se na jiném místě zkondenzují na substrátu. Za účelem vyšších rychlostí vypařování, ale především pro potlačení oxidace probíhají bývají procesy vakuové, nebo při nízkém tlaku inertních, nebo jiných plynů. Způsob vytváření povlaků napařováním je běžný především u kovů s nízkou teplotou tání a vypařování, lze ho však dobře využít i pro přípravu povlaků z materiálů o vysokém bodu tání (nitridy, karbidy). V takových případech se místo přímého vypařování volí chemická reakce mezi kovem a plynem se vznikem žádané sloučeniny a kondenzace na substrátu, což se označuje jako reaktivní odpařování. Pro uskutečnění reakce je však nutno částice plynné směsi aktivovat buď samovolnou

ionizací nebo vnější aktivací různými způsoby. [2]

#### **4.2.1.1 Napařování odporovým ohřevem**

Nejjednodušší metodou napařování je elektrický odporový ohřev, při němž je napařovaný materiál v nádobce (tzv. lodičce) ze žáruvzdorného materiálu, ve které může dojít i k jeho natavení. Protože při odporovém ohřevu vznikají poměrně nízké teploty, je často používán jako zdroj tepla nutného k odpaření silný elektronový paprsek (tzv. elektronové dělo) nebo elektrický oblouk. Tepelné odpařování umožňuje omezenou kontrolu mikrostruktury rostoucího filmu, což vedlo k vývoji různých depozičních procesů podporovaných plazmou. [3]

#### **4.2.1.2 Napařování elektrickým obloukem**

Procesy depozice katodickým obloukem (Arc-PVD) spolu s termickým odpařováním mají dlouhou historii. Obě technologie se vyvinuly do specializovaných směrů v důsledku zvláštních fyzikálních charakteristik procesů a mají společné rysy: pevný materiál jako zdroj tavení výchozího materiálu, omezené tepelné zatížení substrátu, viditelnost zlepšování procesu při mírných nákladech. Rozdílem je ionizace a kinetická energie deponujících částic. U elektrického oblouku se v podstatě využívá nežádoucího „zkratového“ jevu mezi dvěma kontakty. Mezi anodou (povlakovací komora) a katodou (odpařovaný materiál, neboli terč) hoří elektrický oblouk. Oblast kontaktu oblouku s povrchem terče se nazývá katodová skvrna, ve které se dosahuje vysoké teploty a dochází tím k odpařování materiálu katody. Tím jsou intenzivně emitovány elektrony, atomy a ionty velikou rychlostí ( $10^3 - 15^5$  metrů za sekundu), ale i nežádoucí makročástice. Dle způsobu řízení katodové skvrny lze technologii katodického oblouku rozdělit na dvě metody: V případě náhodného pohybu katodové skvrny po terči je řeč o tzv. random arc a v druhém případě, kdy je katodová skvrna řízena (urychlována) silovým působením magnetického pole vyvolaném permanentními magnety, elektromagnety nebo jejich kombinací, se hovoří o metodě řízeného oblouku tzv. steered arc. [2][3][7]

Velkou výhodou, kterou technologie Arc-PVD umožňuje je vysoká úroveň ionizace odpařeného materiálu a relativní dostupnost technologie. V případě reaktivního obloukového napařování se do prostředí kromě par dostává i velká část iontů

odpařovaného kovu, které umožňují reakci s jinak málo reaktivním dusíkem tvorbu nitridů. Největším problémem s depozicí katodovým obloukem je spojený právě s vývojem vlastních makročásteček, které způsobují ve vytvořeném povlaku větší drsnost, nehomogenitu, strukturní poruchy jako jsou např. díry způsobené vydrolením makročásteček. Vývoj makročásteček vzniká především při pomalém pohybu katodové skvrny po povrchu terče. Z tohoto důvodu umožňuje technologie řízeného oblouku pohybem katodové skvrny kromě lepšího využití terče i eliminaci nežádoucích makročásteček. [2][3][7]

#### 4.2.1.3 Napařování elektronovým svazkem

Během procesu odpařování elektronovým paprskem proud nejprve prochází wolframovým vláknem, které vede k ohřevu a emisi elektronů. Mezi vláknem a terčem se přivádí vysoké napětí k urychlení těchto uvolněných elektronů směrem ke kelímku obsahující depoziční materiál. Silné magnetické pole zaostří elektrony do sjednoceného paprsku a koncentrovaná energie paprsku elektronů je přenesena do depozičního materiálu, což způsobí jeho vypařování s následnou depozicí na substrát. [17]

Výhodou napařování elektronovým svazkem je možnost odpařování vysokoteplotních a žáruvzdorných materiálů např. W, Ta nebo grafit. Další výhodou je lepší udržitelnost čistoty zdrojového materiálu, protože utěsněné vodní chlazení kelímku omezuje ohřev elektronovým paprskem pouze do oblasti se zdrojovým materiálem, čímž se eliminuje nežádoucí kontaminace sousedními komponenty. Nevýhodou této technologie je nízké využití zdrojového materiálu, omezené řízení parametrů, špatné pokrytí povrchů složitých tvarů a omezená depozice mnoha slitin a sloučenin. **Error! Reference source not found.**[17]

#### 4.2.1.4 Napařování laserem

Laserových depozičních technik je mnoho druhů vyvinutých na základě neznámější a nejpobulárnější pulzní laserové depozice (PLD). Laserové pulzy dopadají na povrch terče a utvářejí plazmatický mrak následně kondenzující na substrátu. [18]

Výhodou technologie je vytváření stechiometrického složení stejného jako

ve zdrojovém materiálu, což je výhodné především při depozici vícesložkových materiálů. Další důležitou výhodou je vysoká opakovatelnost a přesnost depozice, dobrá adheze vlivem vysoké energie ablance způsobující částečnou difúzi do povrchu substrátu. [18]

#### **4.2.2 Reaktivní naprašování**

Reaktivní naprašování vrstev je založené na rozprášení katodového materiálu (targetu) ionty vysoké energie s následnou kondenzací odprášených částic na substrátu. Ionty pracovního plynu urychlené v elektrickém poli dopadají na materiál targetu a vytrhávají atomy z povrchu terče. Vytržené atomy se průchodem pracovní oblastí ionizovaného plynu ionizují a ulpívají na povrchu substrátu. Proces probíhá v plazmatickém inertním plynu nebo směsi inertního a reaktivního plynu, což umožňuje depozici chemických sloučenin. Oproti napařování má naprašování výhodu v poměrně stejném složení vrstvy jako je slitinový terč a homogenní povlak bez přítomnosti makročástic. [19]

##### **4.2.2.1 Naprašování stejnosměrným proudem**

Tato technologie je nejzákladnější a nejlevnější typ PVD naprašování. Technologie využívá stejnosměrného proudu (2 až 5 kV), který je přiváděn na target (katoda). Elektricky neutrální atomy argonu jsou nejprve ionizovány důsledkem silných srážek na povrchu záporně nabitého terče (katody), ze kterého jsou vybuzeny atomy do plazmatu. Ionizované atomy argonového plynu spolu s elektrony a odpařenými atomy jsou vedeny k substrátu (anodě), kde kondenzují a utvářejí povlak. [20]

Výhodou této technologie je jednoduché ovládání zdroje energie a levné řešení pro povlakování mnoha typů kovů. Nevýhodou je omezení depozice pouze elektricky vodivých materiálů. [20]

##### **4.2.2.2 Radiofrekvenční naprašování**

Principem metody je využívání střídavého proudu (AC) při rádiových frekvencích ve vakuové komoře, aby se zabránilo nárůstu náboje na určitých typech targetů.

Utvářením náboje na targetu dochází ke vzniku nežádoucího plazmatického oblouku s následným „chrlením“ makročástic. Střídáním elektrického potenciálu je target „očistěn“ od nárustu náboje každým cyklem. Standardní frekvence napájecího zařízení pro iontové bombardování je 13,56 MHz.

Výhodou této technologie je především možnost naprašování nevodivých materiálů a lepší využití targetu než u magnetronového naprašování. Nevýhodou je pomalejší depoziční rychlost než u DC a vyžaduje výrazně vyšší napětí, což způsobuje problémy s přehříváním. S tím jsou spojeny vyšší nároky na důmyslnější elektroinstalaci, což se projeví na ceně. [20]

#### **4.2.2.3 Magnetronové naprašování**

Principem magnetronového naprašování je odprašování targetu ionty pracovního plynu (Ar) pomocí magnetického pole. Ionty jsou extrapolovány z plazmatu doutnavého výboje lokalizovaného v blízkosti katody. Elektrony konají ve zkříženém elektrickém a magnetickém poli driftové pohyby, což způsobuje vysokou ionizaci pracovního plynu a výrazný nárůst intenzity iontového bombardu katody. Další výhodou je vysoká rychlost naprašování a nízké pracovní napětí. Nevýhodou této technologie je obtížná kontrola rychlosti iontového bombardu a také nehomogení toky iontů uvnitř komor. [16]

#### **4.2.2.4 Naprašování iontovým paprskem**

Proces naprašování iontovým svazkem (IBD) využívá k odprášení kovového nebo dielektrického targetu zdroj iontů. Iontový svazek je fokusován na target, čímž dojde k jeho odprášení. Ke zvýšení účinnosti depozice může být target zahříván. [21]

Protože iontový paprsek je monoenergetický a vysoce svázaný umožňuje oproti ostatním PVD technologiím velmi přesné řízení tloušťky a nanášení velmi hustých vrstev. Umožňuje tak výborné řízení stechiometrie a mikrostruktury deponovaných vrstev. Limitem této technologie je především cenová návratnost investice, protože pracovní prostory a depoziční rychlosti jsou malé. [21]

#### 4.2.2.5 Iontová implantace

Technologie iontové implantace spočívá ve vnesení atomů nebo iontů do povrchu materiálu, tak aby se zabudovaly do krystalové mřížky základního materiálu. Tím lze pozitivně ovlivnit mechanické, i chemické vlastnosti povrchu zvýšením tvrdosti, meze únavy, snížením koeficientu tření mechanismem tlakového pnutí ve vrstvě a deformačním zpevněním vrstvy. Principem metody je rozmítání separovaného iontového svazku po povrchu ve dvou vzájemně kolmých směrech, tak aby došlo k rovnoměrnému pokrytí požadované plochy povrchu. Ionty jsou urychlovány na energii 50 až 200 keV a proces probíhá ve vakuu při cca  $10^{-4}$  Pa. [16]

Tato technologie zahrnuje mnoho výhod: do libovolného materiálu lze zabudovat ionty libovolného prvku. Koncentrace zabudované látky může být větší, než je mez rozpustnosti dané látky. Vnesením velkého množství bodových poruch lze připravit amofní kovový povrch. Není potřeba zvýšené teploty substrátu, proto lze vyloučit technologické deformace. Nenasávají problémy s adhezí, protože nevzniká ostré rozhraní ani narůstající vrstva. Nedochozí k rozměrovým změnám substrátu. Jakost povrchu je lepší než před depozicí vlivem leštění iontovým bombardem. Technologie je dobře reprodukovatelná, kontrolovatelná a proces je čistý, bez dopadů na životní prostředí. Nevýhodami technologie iontové implantace jsou malé tloušťky modifikované vrstvy. Pokrytí je prakticky bodové. Poměrně vysoká cena implantátoru ovlivněna také velikostí komory, která přiměřená výkonu implantátoru a s tím spojené omezení velikosti modifikovaného materiálu. [16]

### 4.3 Hybridní metody

Moderní metody depozice často využívají kombinací výhod různých technologií navzájem. Níže jsou tyto metody stručně popsány.

#### 4.3.1 HIPIMS

Vysokovýkonové pulzní magnetronové napařování (High Power Impulse Magnetron Sputtering) je technologie, která kombinuje výhody vysoké ionizace obloukového napařování s výhodami magnetronového napařování. Výhoda této technologie spočívá v dobré adhezí, velké hustotě a velmi hladkého povrchu. Její nevýhodou je podstatně pomalejší depoziční proces oproti magnetronovému napařování.



[22]

#### **4.3.2 Plazmo - chemická metoda RF – PACVD / MS**

Základem této technologie je plazmou aktivovaná depozice (PACVD). Technologie PACVD je chemický proces, který probíhá za nižší teploty (300–600°C), než u klasické CVD metody pomocí asistence plazmatu. Modifikace PACVD na RF-PACVD/MS (Radio Frequency Plasma Assisted CVD / Magnetron Sputtering) je doplněná o systém magnetronového naprašování a radiofrekvenční generátor. Princip depozice spočívá v odprášení terče využitím magnetronu s následným rozkmitáním atomů plazmatu využitím rádiových vln o standardní frekvenci 13,56 MHz. Vlivem plazmatu dojde k rozštěpení molekul za vzniku kladných iontů. Interakcí kladných iontů s atomy odprášeného terče dojde k povlakování substrátu. [10]

Výhodou této technologie je možnost depozice široké škály prvků, nepřerušovaný proces vytváření mutlivrstev a gradientních vrstev. [10]

## **5 Mechanické, fyzikálně-chemické a tribologické vlastnosti nově vytvořených povrchů**

Vlastnosti nově vytvořených povrchů jsou závislé na řadě faktorů. Zásadní vliv na vlastnosti nově vytvořených povrchů má použitá depoziční technologie, depoziční parametry, předdepoziční přípravy, ale také druh substrátu a jeho rozhraní s vrstvou. Z těchto důvodů je důležité zkoumat vlastnosti komplexně jako systém tenká vrstva – substrát. Pro mechanické a fyzikální vlastnosti je rozhodující objemová část vrstvy, kde jsou vlastnosti vrstev významně ovlivněny jejich tloušťkou, chemickým a fázovým složením, mikrostrukturou a stavem vnitřní napjatosti. Tribologické vlastnosti určuje především povrchová část vrstvy. [25]

### **5.1 Mechanické vlastnosti**

Mechanické vlastnosti tenkých vrstev jsou odrazem řady faktorů, které ovlivňují jejich konečný stav, a tedy možnosti jejich využití. Jsou v mnoha ohledech odlišné od vlastností makroskopických objemů materiálu. Odlišnosti souvisí s jejich nanostrukturou a s jejich propojením se substrátem. Substrát a na něj deponovaná vrstva totiž spoluvytvářejí systém pevně svázaných částí, které se svými vlastnostmi navzájem ovlivňují. Jako základní mechanické vlastnosti popisující systém substrát – tenká vrstva jsou tvrdost, pružnost a také adhezivně-kohezivní chování. [23][24]

### **5.2 Tvrdost**

Tvrdost materiálu je lidmi nejdéle zkoumanou mechanickou vlastností. Lze ji definovat jako odpor materiálu proti vnikání cizího tělesa. Velké tvrdosti materiálu, která je dána především pevností vazeb, dosahují materiály s krátkými a silnými vazbami. Další mechanismy, které lze řídit, a tím ovlivnit tvrdost jsou dislokace a jejich schopnost pohybu, vznik a rozvoj trhlin nebo skluz po hranicích zrn. Dle Hall-Petchova vztahu je dosaženo větší tvrdosti u materiálů s drobnějšími zrny. Při velkém množství a různé orientaci zrn je bráněno přechodu dislokací přes jejich hranice a dochází ke zpevnění materiálu. Velké tvrdosti mají materiály se zrny velikosti přibližně 10 nm. Ovšem při menší velikosti než 5 nm dochází ke změně deformačního mechanismu a začínají být významné deformace zapříčiněné skluzem po hranicích zrn. [25]

### 5.2.1 Pružnost

Pružnost neboli Youngův modul pružnosti je důležitou vlastností materiálu, která je závislá především na síle a délce chemické vazby mezi atomy. Hodnota Youngova modulu vyjadřuje odolnost materiálu vůči elastické deformaci a je značně závislá na chemickém složení a také na depozičních parametrech. Tato hodnota se dá spolu s tvrdostí získat analýzou indentačních křivek, jelikož při indentaci dochází k elastické i plastické deformaci. [25]

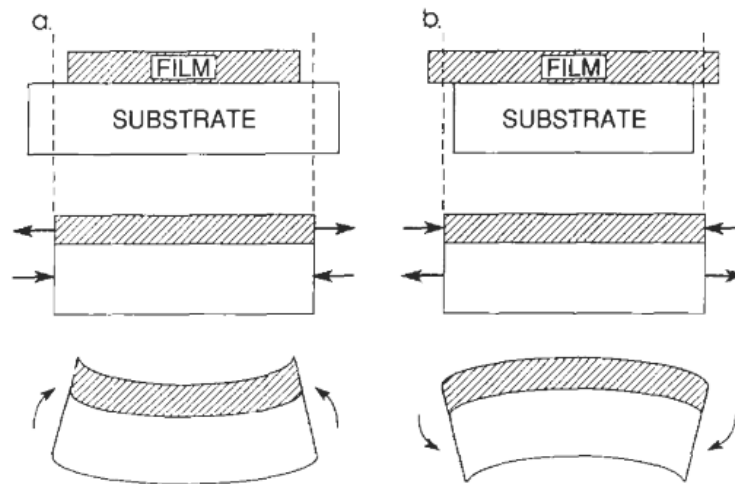
### 5.2.2 Vliv tvrdosti a pružnosti na tribologické chování

Tvrdot má významný vliv na tribologické chování vrstev, avšak bylo zjištěno, že důležitým faktorem je i jejich elasticita. Tribologické chování je často v souvztažnosti tvrdosti „H“ a pružnosti „E\*“ vrstev poměrem  $H/E^*$ . Tímto poměrem je vyjádřen koeficient, který je přibližně úměrný elastické návratnosti a poukazuje na deformační chování povrchu dvou styčných ploch. Vysoké hodnoty  $H/E^*$  naznačují, že se povrch deformuje především elasticky, a to většinou vede při tribologické zátěži k nižším hodnotám otěru z důvodu návratnosti většiny materiálu do původního stavu po odlehčení. Opačně je při nízké hodnotě  $H/E^*$  výrazná plastická deformace povrchu. Často je využíván i koeficient vyjadřující odolnost vrstvy proti plastické deformaci, který je dán vztahem  $H^3/E^{*2}$  a koeficient vyjadřující lomovou houževnatost, neboli odolnost proti rozvoji trhliny vztahem  $(E/H)^{1/2}$ . [25]

### 5.2.3 Adhezivně-kohezivní vlastnosti

Dobrá adheze vrstvy k substrátu je dalším důležitým parametrem vrstvy charakterizující vlastnosti celého systému. Aby bylo dosaženo kvalitního spojení mezi vrstvou a substrátem je zapotřebí se zaměřit zejména na vytvoření vazebních sil určité velikosti a charakteru. Velikost vazebních sil je závislá na hodnotách kinetické energie dopadajících atomů a iontů na povrch, na nastavení depozičních parametrů, strukturních vlastnostech substrátu, na stavu, čistotě povrchu a způsobu očištění (mechanickým, chemickým procesem či iontovým bombardem) substrátu před samotnou depozicí dané vrstvy. Důležitým faktorem je také drsnost povrchu před depozicí. Nejlepšího adhezivního spojení je dosahováno na leštěném substrátu. Kromě dokonalé vazby vrstvy k substrátu je nutné brát v úvahu i napětí vznikající na rozhraní substrátu a vrstvy, které souvisí

s rozdílnou teplotní roztažností a pružností vrstvy a substrátu obr. 1. Již během samotné depozice dochází příčinou těchto rozdílů ke vzniku smykového napětí. Při překročení kritické hodnoty napětí dochází k adheznímu poškození odtržením vrstvy od substrátu. Za předpokladu dostatečně pevného adhezního spojení může nastat i případ, kdy dojde k poškození samotné vrstvy a defekt je hodnocen jako kohezní poškození. Vliv defektů v mikrostruktuře také významně určuje adhezivní chování systému substrát – tenká vrstva. [26]



Obrázek 1: Znárodnění zbytkových napětí ve vrstvě: a) tahové napětí, b) tlakové napětí. [23]

### 5.3 Tribologické vlastnosti

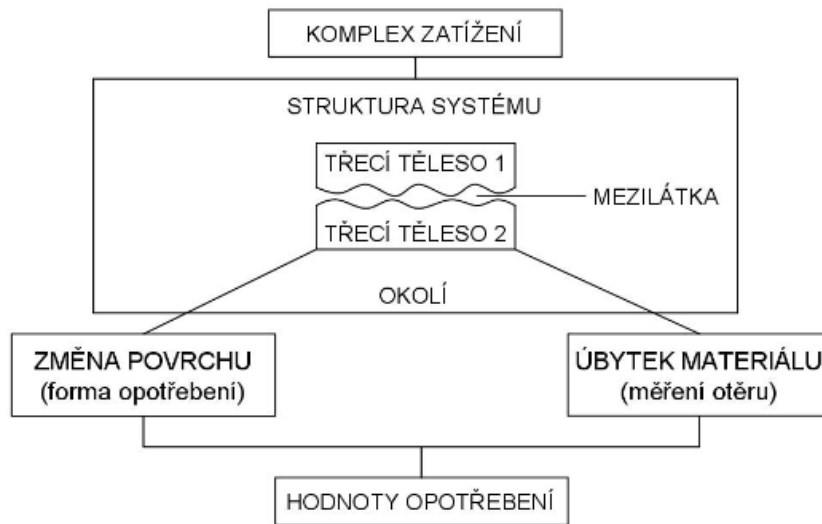
Tribologie je důležitou mezioborovou disciplínou zasahující téměř do všech oblastí lidské činnosti, která zahrnuje problematiku tření, opotřebení a mazání. Hlavní úlohou tribologů je hledání způsobů, jak především snižovat tření mezi kontaktními materiály. K těmto účelům bývá nejčastěji využíváno lubrikačních prostředků, jako jsou oleje, vazelíny, atp. Pokud není možné tato mazadla z nejrůznějších důvodů použít, je využíváno tzv. samomazných maziv (např. MoS<sub>2</sub>). Současným trendem je však využití tenkých vrstev bez použití procesních kapalin a maziv z různých důvodů jako jsou např. ekologie či redukce hmotnosti. [25]

Pro tribologické vlastnosti je důležitá povrchová část vrstvy. Často bývá ovlivněna pokrytím nečistotami, kontaminací makročásteč zvyšující drsnost povrchu, z okolní atmosféry může adsorbovat vodní páry a páry dalších sloučenin. Chemická kompozice bývá často různá od objemové části vrstvy obzvlášť při vysokých teplotách

a přítomností okolní atmosféry důsledkem kontaminací kyslíkem a tvorbou oxidů. [25]

### 5.3.1 Tření a koeficient tření

V tribologickém systému probíhá tření jako proces důsledkem vzájemného působení minimálně dvou struktur systémových prvků schématicky znázorněno na obr. 2. [27]



Obrázek 2: Tribologický systém podle DIN 51 320 [27]

Tribologické chování nelze přisuzovat samotné vrstvě, ale vždy komplexnímu tribologickému systému zahrnujícímu kontaktní povrchy, jejich vlastnosti, podmínky procesu jako je zatížení, relativní vlhkost, teplota atd. Tření je charakterizováno dvěma základními veličinami: rychlostí otěru a koeficientem tření (CoF – Coefficient of Friction). Rychlost otěru vyjadřuje množství odstraněného materiálu z povrchu vlivem působení třecích dvojic. CoF je bezrozměrné číslo značen řeckým písmenem  $\mu$  a je definován jako poměr třecné (třecí) a zatěžující síly v místě kontaktu. Pro nízké hodnoty CoF je ideální podmínkou, aby povrch vrstvy měl nízkou pevnost ve smyku, a nebylo bráněno vzájemnému pohybu kontaktních ploch. Dále je žádoucí, aby vrstva vykazovala vysokou hodnotu tvrdosti a minimální velikost kontaktních ploch. Ovšem v praxi je tomu tak, že tvrdé materiály mívají velké hodnoty pevnosti ve smyku a naopak materiály s malou pevností ve smyku vykazují nízké hodnoty tvrdosti. [25]

Koeficient tření se obvykle pohybuje v rozmezí 0 až 1, ačkoli existuje důvod, proč by tomu mohlo být jinak. Negativní hodnoty  $\mu$  lze považovat za spíše umělé, ale

znamenovalo by to, že čím větší je zatížení, tím menší by bylo tření. V nanoměřítku je tribologické chování zcela odlišné od makroskopického a pomocí mikroskopie atomárních sil bylo prokázáno, že koeficient tření roste nelineárně zvyšováním zatížení, ale žádné výzkumy nepotvrdily negativní hodnoty  $\mu$ . Naproti tomu hodnoty  $\mu$  větší než 1 jsou fyzicky docela rozumné a můžeme se s nimi setkat například při interakci mezi pneumatikou automobilu a suchou vozovkou nebo při klouzání určitých tvárných kovů v nepřítomnosti kyslíku. [28][29]

### 5.3.2 Vliv geometrie povrchu

Významný pokrok v oboru tribologie nastal přibližně v polovině 80. let 20. století s objevem řádkovací tunelové mikroskopie, která umožnila přímý experimentální výzkum na subatomární úrovni a umožnila rozvoj atomové teorie tření označované taky jako nanotribologie. Bylo prokázáno, že některé klasické zákony makroskopického tření neplatí. Donedávna byla přisuzována příčina tření především nerovnostmi povrchu, to však nemusí platit vždy. Při tření dokonale rovného povrchu může nastat tzv. svaření za studena, kdy k sobě vyleštěné plochy přilnou velmi silně. Nová teorie také prokázala, že síla tření je úměrná skutečné (mikroskopické) kontaktní ploše. Při zvětšování zatěžující síly dochází ke zvětšování nosné kontaktní plochy, a proto roste i třecí síla. Dále bylo prokázáno, že tření souvisí s rychlostí pohybu, kdy do jisté určité rychlosti vzájemného pohybu třecí síla roste. Při překročení určité rychlosti dochází k částečnému natavování povrchu, který potom plní funkci maziva. [6]

Nepříznivý vliv na třecí procesy můžou mít makročástice na povrchu utvořené např. vyloučením Ti nebo Al z vrstvy. Makročástice zvětšují drsnost povrchu, která je příčinou např. při obráběcích procesech zvětšením řezných sil a zvýšení tepelného namáhání břítu nástroje. Je snaha tento vliv minimalizovat např. vhodnou technologií depozice, eventuálně následnými úpravami povrchu nástrojů. Při obráběcím procesu makročástice představují překážky způsobující horší odvádění třísky, což je závažné především u vrtání. Pro minimální tepelné ovlivnění nástroje a dobrou kvalitu obráběného povrchu je žádoucí, aby byl odvod třísky pokud možno co nejrychlejší a tření co nejmenší. [30]

### 5.3.3 Mechanismy a materiály pro snížení ztrát třením

Časté materiály používané pro snížení koeficientu tření patří do skupiny sklotvorných (tzv. chalkogenidy) přechodových kovů vyskytující formou  $MeX_2$ , kde  $Me = Mo$  nebo  $W$  a  $X = S, Se, Te$ . Běžným zástupcem je  $MoS_2$ . Vrstvy tuhých maziv však slehávají ve vlhkém prostředí a mají špatné mechanické vlastnosti. Naopak ve vlhkém prostředí se používají vrstvy na bázi amorfního uhlíku (a-C). Při vysokých teplotách se využívá vzácných kovů s nízkou teplotou tání a vysokou difuzivitou jako jsou  $Ag$  a  $Au$ . Za teplot nad  $400\text{ }^\circ\text{C}$  se difúzí stříbra na povrch vytváří tenká měkká vrstva lubrikující povrch. Avšak při příliš vysoké teplotě dochází k průdkému úbytku vzácného kovu. To lze řešit aplikací difúzní bariéry  $TiN$ , u které dochází k vyloučení stříbra pouze v místě poškození, tedy v místě kontaktu. Efektivní řešení pro snížení tření za vyšších teplot také nabízí měkké oxidy, které se nemusí deponovat. Vytvářejí se totiž na povrchu samovolnou oxidací z původního materiálu, např.  $MoN$  zoxiduje na  $MoO_3$ . V prostředí menící podmínky provozu lze různé mechanismy lubrikace kombinovat. [25]

## 5.4 Fyzikální a chemické vlastnosti

Hlavní náplní této práce je výzkum mechanických a tribologických vlastností vrstev. Z těchto důvodů budou fyzikálně – chemické reakce v této kapitole popsány velmi stručně.

Na povrchu pevné látky bývají atomy a molekuly ke svým sousedům vázány odlišně než v objemu látky. To prakticky způsobuje řadu specifických vlastností povrchu: mechanické, elektrické, magnetické, optické a také chemické. Chemickou specifikou je tzv. povrchová heterogenní katalýza [6]

### 5.4.1 Elektrické, magnetické a optické vlastnosti

Elektrické vrstvy z pohledu působení elektrického pole lze rozdelit na dielektrické, odporové, polovodivé, vodivé a supravodivé. Jednotlivé vrstvy se samozřejmě liší jak možnostmi aplikace, tak i materiálem, z něhož jsou připraveny. Při práci v elektrickém pak závisí na tloušťce, čistotě, rozměrech krystalové mřížky, drsnosti a nehomogenitě povrchu. Kovové vrstvy téměř ve všech případech vykazují větší měrnou vodivost a rezistivitu izolačních vrstev oproti objemovým strukturám. [23]

Uplatnění magnetických tenkých vrstev, jejichž základem jsou feromagnetické

vlastnosti je především ve výpočetní technice na výrobu paměťových čipů a zařízení. Pro tenké magnetické vrstvy je významou vlastností jejich magnetická anizotropie, tedy snaha o upřednostnění jednoho konkrétního směru vektoru magnetizace. [23]

Podstatou optických vlastostí tenkých vrstev je interakce elektronů vlastní látky s elektromagnetickým zářením. Interakci v podstatě popisuje index lomu, který je závislý na vlnové délce a frekvenci dopadajícího elektromagnetického záření. Významnou vlastností tenkých vrstev je jejich odrazivost. Vrstvy s vysokým indexem lomu jsou vyráběny z Al, Ag, Cu, Au, či Pt a plní funkci zrcadel využívaných např. v laserech. Naopak antireflexní vrstvy (nízký index lomu) je využíván na solární panely, dielektrická zrcadla, selektivně – absorpční vrstvy, optické filtry, interferometry a povlaky čoček mikroskopů, fotoaparátů či teleskopů. [23]

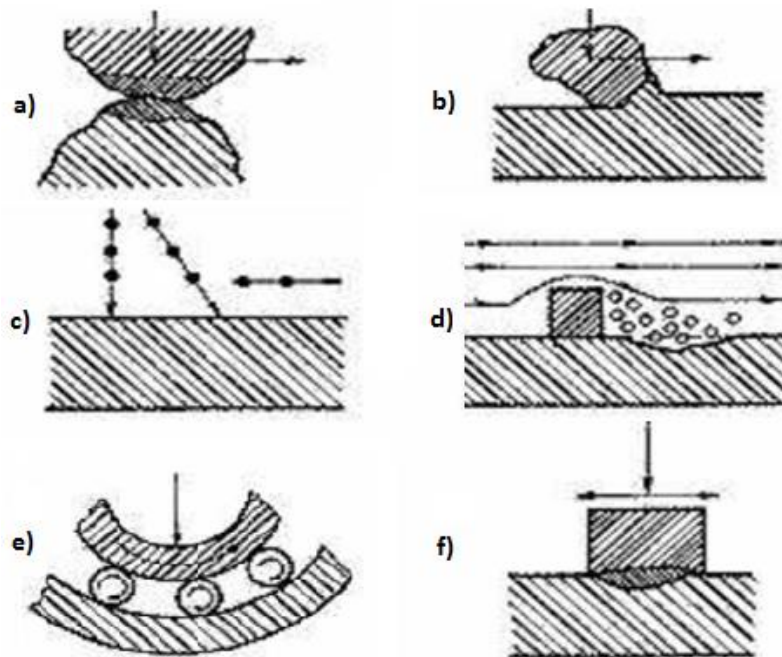
#### **5.4.2 Heterogenní katalýza**

Principálně v interakci povrchu s okolním prostředím na jeho ostrém rozhraní vzniká heterogenní katalýza. Katalýza je změna reakčních rychlostí a látky, které zpomalují nebo urychlují reakce (negativní a pozitivní katalýza) se nazývají katalyzátory. Katalyzátory se navenek chemických reakcí neúčastní a některé reakce bez jejich přítomnosti vůbec nemusí probíhat. Pro katalytické reakce jsou významné vlivy teploty a stav povrchu. Povrch je značně heterogenní s mnoha defekty a nepravidelnostmi, což generuje aktivační centra katalytických reakcí a činí povrch více reaktivním. Významný vliv na rychlost reakcí má také velikost plochy katalyzátorů, což souvisí s jejich disperzivitou. [6]



## 6 Druhy opotřebení materiálu třecí dvojice a způsoby hodnocení

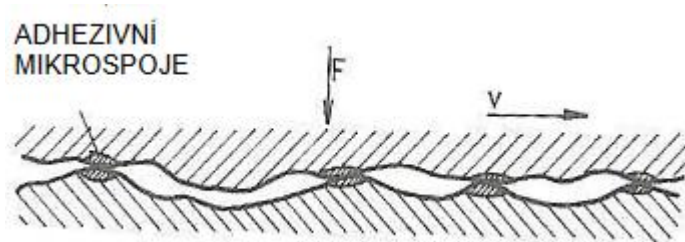
Opotřebení důležitých funkčních součástí je jednou z nejčastějších příčin poruch strojů a zařízení. Příčinou opotřebení může být celá řada faktorů jako je například nevhodné konstrukční řešení, výrobní provedení, volba materiálu a jeho tepelné či chemicko-tepelné zpracování. Veškeré faktory je nutné vzájemně komplexně posuzovat. Za účelem zvýšení životnosti součástí vystavených podmínkám opotřebení je v mnoha případech výhodná aplikace odolnějších materiálů proti danému typu opotřebení. V běžné praxi existuje několik mechanismů opotřebení a často dochází k jejich kombinaci, proto je nezbytné posuzovat charakter opotřebení komplexně. Základní druhy opotřebení jsou schématicky znázorněny na obr. 3. [36]



Obrázek 3: Druhy opotřebení: a) adhezivní, b) abrazivní, c) erozivní, d) kavitační, e) únavové, f) vibrační opotřebení.

### 6.1 Adhezivní opotřebení

Adhezivní opotřebení je zapříčiněno působením silných adhezivních sil vytvořených lokálním stykem na nerovnostech povrchu vlivem tření kontaktních materiálů s následnou tvorbou mikrospojů (obr. 4). [36]



*Obrázek 4: Tvorba mikrospojů při adhezivním opotřebení. [36]*

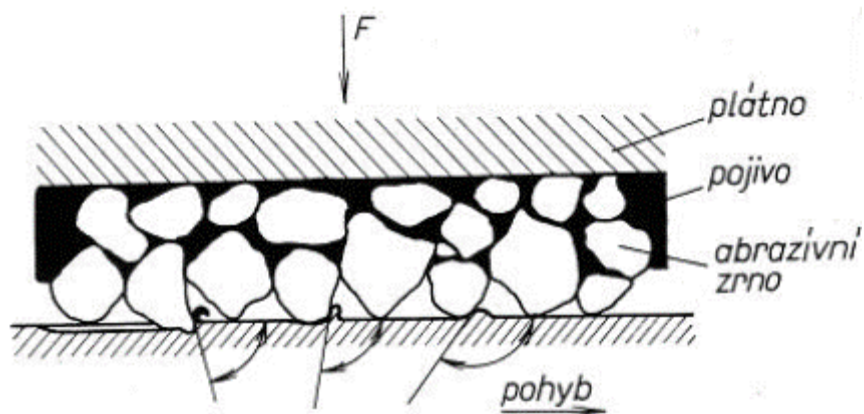
Kontakt na mikronerovnostech způsobuje v první fázi dotyku elastickou deformaci a následně deformaci plastickou v povrchových vrstvách vlivem rostoucího tlakového napětí a překročením meze kluzu. Vlivem deformačního zpevnění vrstvy, současným pohybem kontaktních dvojic a vytrháváním mikrospojů v podpovrchových vrstvách dochází k prudkému nárůstu lokálních teplot. Nárůst teploty podporuje difúzi a může docházet k transportu měkčího materiálu na povrch tvrdšího za vzniku nespojitého povlaku, zároveň může docházet k nabalování tvrdších částic, které způsobují rýhování. Míra adhezivního opotřebení je tedy značně závislá na intenzitě transportu částic, ale také na dalších faktorech jako je velikost zatížení, kluzná rychlost, materiály třecích dvojic, okolní prostředí, mazivo a způsob mazání, velikost styčných ploch a v neposlední řadě způsob výroby třecích členů a jejich plánovaná životnost. Příklad opotřebené součásti adhezivním opotřebení na obr. 5. [31]



*Obrázek 5: Adhezivní opotřebení na čepu pístu. [32]*

## 6.2 Abrazivní opotřebení

Abrazivní opotřebení je jedním z nejčastějších druhů opotřebení. Přes 50 % veškerých způsobů opotřebení strojních součástí je zapříčiněno právě abrazí. Abrazivní degradace materiálů vzniká účinkem silového působení tvrdších částic do jeho povrchu s následným oddělením a přemístěním materiálu. Tvrdší částice než je povrch opotřebovávaného materiálu mohou působit volně (písek), nebo jako vázané (brusné plátno). Kombinací přítomnosti tvrdých částic a vzájemným pohybem kontaktních ploch dochází k odírání jednoho, nebo obou kontaktních povrchů. Tvrdé abrazivní částice mohou také vznikat při adhezivním opotřebení a způsobují rýhování funkčních povrchů. Vliv na intenzitu abrazivního opotřebení má charakter a silové působení v průběhu času, materiály povrchu a abrazivních částic, ale také konstrukční a provozní faktory. Nejjednodušší znázornění procesu abraze je na obr. 6. Spočívá v kontaktu dvou materiálů, z nichž na jednom jsou tvrdé částice pevně vázány a vzájemným pohybem vnikají a rýhují měkčí protikus. V podstatě existují 2 extrémní případy, kdy může a nemusí docházet k oddělování třísek. V prvním případě se vlivem plastické deformace vzniklé rýhováním utváří výrustek před abrazivní částicí a dochází k vytlačení materiálu do stran a vznik valů, nedochází k transportu materiálu, ani k tvorbě ošetrových částic. Druhým extrémem je odstranění celého objemu materiálu z rýhy mikrořezáním formou třísky bez utváření postranních valů. [33]



Obrázek 6: Způsoby abrazivního opotřebení povrchu pevně vázanými abrazivními částicemi protikus. [33]

## 6.3 Erozivní opotřebení

Erozivní opotřebení je typ opotřebení povrchu materiálu vyvolaný účinkem částic

nesených proudem plynu či kapaliny, ale také samotnou kapalinou, kapkami, parami a plynem. Kromě negativní změny povrchu materiálu se erozní opotřebení využívá pro technologické aplikace, jako jsou úpravy povrchu tryskáním a dělení materiálů vodním paprskem s částicemi. Na intenzitu erozního opotřebení mají vliv především faktory udávající podmínky nárazu, kde záleží na úhlu dopadu a rychlosti částic, dále na vlastnostech směsi média a částic jako jsou velikost, tvar, typ a tvrdost částic, teplota a chemický účinek nosného média, množství a distribuce částic v proudu média. Běžné případy erozivního opotřebení v technické praxi se vyskytují především na náběžných hranách lopatek turbín, armatury a kolena potrubních systémů, stroje pro zpracování polymerů apod.. Ukázka erozivního opotřebení součástky je na obr. 8. [34]

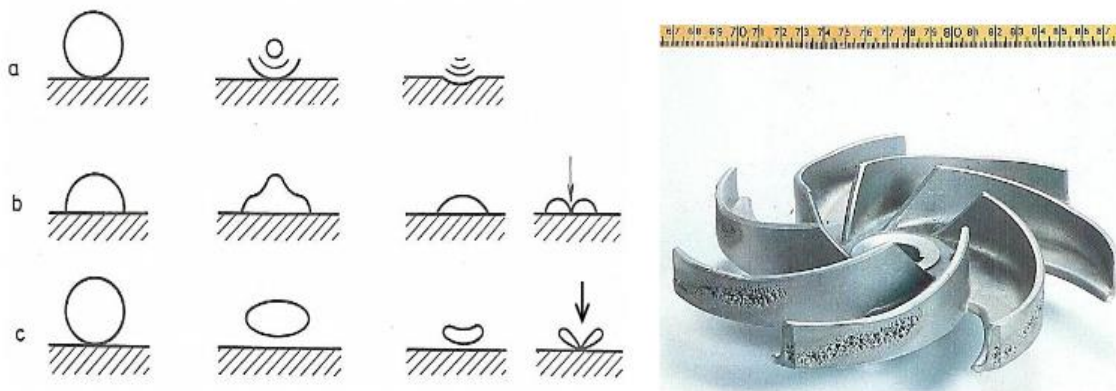


*Obrázek 8: Kulový uzávěr opotřebený erozí [32]*

## **6.4 Kavitační opotřebení**

Kavitační opotřebení lze považovat za nejsložitější a velmi intenzivní degradační proces. Vyskytuje se u zařízení pracujících v kapalinách jako jsou lopatky lodních šroubů, turbín, u čerpadel, hydraulických lisů, vstřikovacích trysek apod.. Principem kavitačního opotřebení je vznik a zánik kavitací, které mají destruktivní účinek na povrch materiálu. Fyzikální podstatou kavitace je vznik dutin tzv. kavit při náhlém poklesu tlaku a jejich následnou implozi v oblasti zvýšení tlaku. Model imploze a ukázka opotřebené součástky je na obr.9. Opotřebení kavitací je tedy způsobeno dvojitým účinkem akustických rázů a mikroproudů vyvolávající mechanický účinek na povrch materiálu, dále vysokým

nárůstem lokální teploty (až 3000 °C) a tlaků v řádu stovek MPa vlivem výrazného uvolnění energie v zóně kavit. Kromě mechanického a tepelného účinku dochází ke korozi kovových povrchů, avšak ta je 5000 až 100 000 krát pomalejší než rychlost opotřebení působením kavitace. Negativními dopady kavitace jsou kromě opotřebení také velké ztráty účinnosti (turbín, čerpadel), hluk, rázy a otřesy v hydrosystémech. [35]



Obrázek 9: Vlevo: Modely imploze kavitační bubliny: a) schéma působení rázové vlny při zániku kavitační bubliny, b) změny tvaru bubliny vlivem proudění u povrchu, c) vznik mikropaprsku; Vpravo: Ukázka kavitačního opotřebení na lopatkách míchadla. [36]

## 6.5 Vibrační opotřebení (fretting)

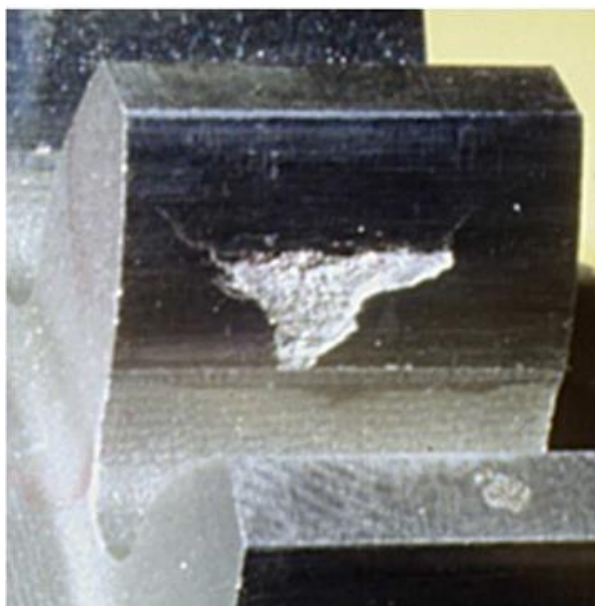
Vibrační opotřebení je typ opotřebení vznikající při vzájemném kontaktu styčných ploch vykonávajících vůči sobě tangenciální pohyb o malé amplitudě ( $10^{-2} - 10^{-3}$  mm) při normálním zatížení. Při větších amplitudách kmitů jsou částice odstraňovány z kontaktní zóny a charakter opotřebení je adhezivní. Ve styčných plochách vznikají a hromadí se částice opotřebení, které konkrétně u ocelí a litin mají hnědočervené, nebo hnědočerné zbarvení, proto bývá vibrační opotřebení milně označováno jako koroze vzniklá vlivem okolního prostředí. Mechanismem opotřebení je tvorba a porušování mikrospojů, ve kterých se po vyčerpání plasticity vytvářejí následnou oxidací tvrdé mikročástice (v běžné atmosféře), které působí abrazivně v lokální oblasti k tvorbě důlků. Negativní dopad frettingu spočívá v podpoře vzniku únavových trhlin, vznik koroze za napětí, ztráta funkčnosti povrchu. V praxi se tento typ opotřebení nejčastěji vyskytuje u vibračních strojů, transportem součástí např. valivých ložisek na velké vzdálenosti po železnici či lodmi, dále uložení palivových prutů v jaderných elektrárnách, potrubí parních generátorů, bioimplantátů, lopatek turbín či ozubených kol. Příklad opotřebení součástky frettingem je na obr. 10. [37]



*Obrázek 10: Vibrační opotřebení vnitřního kroužku ložiska uvolněného na hřídeli [38]*

## **6.6 Únavové opotřebení**

Únavové opotřebení také nazývané jako kontaktní únava nejčastěji nastává u součástí vystavených střídavému namáhání například valivým pohybem u součástí, jako jsou valivá ložiska, ozubená kola, kola a kolejnice. Další možnou příčinou jsou opakované nárazy dvou povrchů, jako jsou zdvihátka ventilů a části pneumatických strojů. Únavové opotřebení se často projevuje tvorbou důlků na povrchu, které vznikly iniciací, rozvojem a propojováním podpovrchových trhlin s následným vypadáním či vydrolením fragmentů z povrchu materiálu tzv. Pitting (obr. 7). V případě únavového opotřebení u vytvrzených povrchových vrstev např. cementací či nitridací může vysoká úroveň cyklického smykového napětí vyvolaná kontaktním tlakem způsobit šíření trhlin pod vytvrzenou vrstvou s jejím následným prolomením a odlupováním. Tento jev se nazývá Spalling. Únavové opotřebení může vézt nejen ke snížení funkčnosti součásti vydrolením povrchu, ale až k iniciaci únavového lomu rozvojem trhliny z vytvořených důlků. [36]



*Obrázek 7: Únavové opotřebení ozubeného kola (pitting) [39]*

## **6.7 Identifikace mechanismu opotřebení**

Možné způsoby jak objevit a identifikovat mechanismy opotřebení strojních součástí jsou:

1. Vyšetření úlomků opotřebení (zachycených např. v lubrikačním oleji), kde velké hrudky znamenají adhezivní opotřebení, drobné částice oxidační opotřebení, úlomkové částice abrazivní opotřebení a vločkové částice naznačují delaminaci.

2. Zkoumání opotřebeného povrchu, kde silné stržení naznačuje adhezivní opotřebení, lehké poškrábání abrazivní opotřebení, vyleštění indikuje neadhezivní opotřebení.

3. Metalografické zkoumání struktury povrchu a substrátu, které může odhalit deformace způsobené kluzným procesem, generování povrchových trhlin, počáteční delaminace atd. [40]

## 7 Metodiky hodnocení užitečných vlastností povrchu

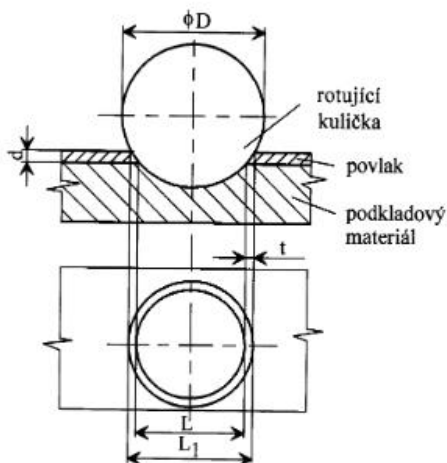
K hodnocení užitečných vlastností systému tenká vrstva – substrát existuje mnoho metod, které jsou svou rozsáhlostí nad rámec této práce, proto níže budou podrobněji popsány primárně metody využívané pro experimentální část této zprávy.

### 7.1 Hodnocení tloušťky vrstev

Principem měření tloušťky vrstev metodou Kalotest je probroušení vrstvy rotující kuličkou pomocí diamantové brusné pasty. Používá se ložisková kulička s velkým průměrem  $D (\geq 20 \text{ mm})$ . Probroušením povlaku se objeví na povrchu vzorku mezikruží (obr. 8). Velikost kružnic vzniklých na povrchu se odměřuje pomocí optického mikroskopu. Tloušťka povlaku je následně určena výpočtem z odměřených průměrů. Z geometrie uspořádání zkoušky vyplývá, že tloušťku povlaku  $d$  (mm) je možné pro průměr kuličky nebo kotoučku  $D$  a naměřené hodnoty  $L$  a  $L_1$  určit ze vztahu (2).

$$d = \frac{1}{2} \left( \sqrt{D^2 + L^2} - \sqrt{D^2 + L_1^2} \right) \quad (2)$$

$D$  je průměr kuličky nebo kotoučku (mm),  $L$  je průměr vnitřní kružnice (mm),  $L_1$  je průměr vnější kružnice (mm). [5]



Obrázek 8: Vlevo: měření tloušťky vrstvy metodou Kalotest – kulička

Vpravo: zařízení Kalotest [5]

### 7.2 Hodnocení tvrdosti a pružnosti vrstev



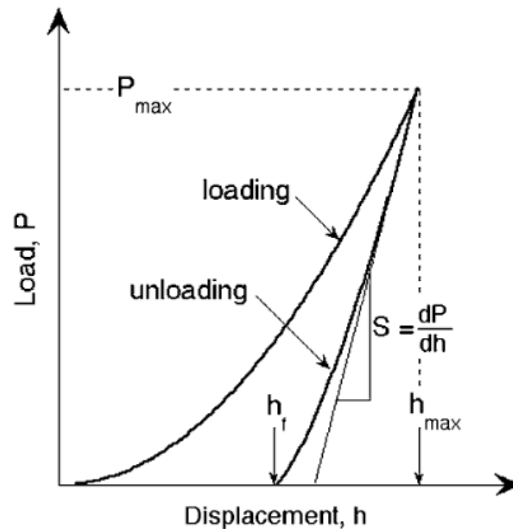
Pro hodnocení tvrdosti materiálu se nejčastěji využívají metody vnikání tělesa tzv. indentoru do zkoumaného materiálu. Vnikací těleso má různé geometrické tvary v závislosti na použité metodě. První moderní techniku pro kvantitativní hodnocení tvrdosti kovů zavedl zhruba před sto lety Brinell. Brinellova metoda spočívá v umístění ocelové kuličky mezi ocelové plechy a následné zatížení určitou silou. Velikost promáčknutí reprezentuje tvrdost oceli. Dodnes se rozvinuly další vnikací metody testování tvrdosti, jako jsou Vickersův, Knoopův, Rockwellův a Berkovichův test. Testy se liší především geometrickým tvarem hrotu indentoru. [25]

### 7.2.1 Nanoindentace

Pro hodnocení tenkých vrstev a malých objemů materiálu je klasická metoda měření mikrotvrdosti (měření úhlopříček vtisku po odlehčení) nevhodná. Nové metody a přístroje tzv. nanoindentory vyvinuty pro měření nanotvrdosti umožňují provést vtisk s definovaným zatížením a plynulým zatěžováním i odlehčováním indentoru s velmi vysokou citlivostí. Nanoindentorem se zaznamenává plynulá změna zatížení ( $P$ ) v závislosti na hloubce průniku ( $h$ ). Výsledná funkce  $P(h)$  je nazývána jako indentační křivka viz obr. 9. [60]

Metoda byla původně používána v materiálovém výzkumu, ale pravděpodobně díky rozsahu získaných informací z měření je postupně využívána i v jiných odvětvích jako např. v průmyslu, medicíně, chemii apod.. Z údajů měření lze kromě tvrdosti materiálu zjistit i jeho modul pružnosti, mez kluzu i koeficient deformačního zpevnění a lze hodnotit i velikost vnitřních napětí povrchu vrstev. Jelikož je hodnota nanotvrdosti (uváděna v GPa) získána při velmi malých zatíženích a optické proměření nanovtisku je téměř nemožné, stanovuje se hodnota nanotvrdosti podílem zatížení a hloubky průniku indentoru. [60]

U měření tvrdosti tenkých vrstev je důležité, aby nedocházelo k ovlivnění měření od substrátu. Proto je nutné před samotnou indentací znát tloušťku analyzované vrstvy a volit hloubku vtisků maximálně do 1/10 její tloušťky. [3]



Obrázek 9: Schématické znázornění indentačního zatížení v závislosti na hloubce indentace s ukázkou důležitých měřených parametrů [42]

### 7.3 Hodnocení adhezně-kohezního chování

V současnosti jsou nejběžněji využívané metody ke zkoumání adhezně-kohezního chování založeny na generování napětí k porušení vazebních sil na rozhraní substrát-tenká vrstva a odtržení části vrstvy. Jsou to především metody vnikací a vrypové. Dalšími používanými metodami jsou např. smyková zkouška, odtrhávací zkouška atd. [26]

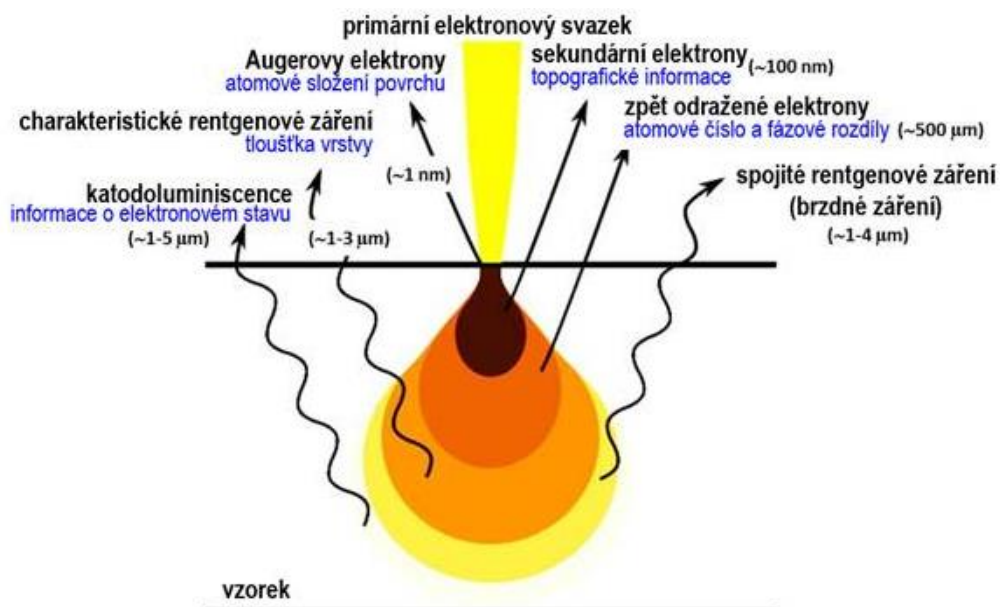
#### 7.3.1 Vrypová zkouška – scratch test

Principem scratch testu je pohybu vzorku a s postupným vnikáním indentoru do povrchu vzorku a vzniku vrypové dráhy ve vrstvě. Indentor může být zatěžován buď konstantní, nebo plynule se zvětšující silou. Na rozhraní substrát – tenká vrstva dochází k odtržení vrstvy vlivem generovaného napětí. Hodnota, při které k tomu dojde je označována jako kritické zatížení, tedy míra přilnavosti vrstvy k substrátu. V průběhu zkoušky je možné snímat signál akustické emise a tím sledovat vznikající nebo rozvíjející se podpovrchové trhlinky působením vnějšího zatížení. Přístroj zaznamenává průběhy normálové a tečné síly působící na indentor, velikost součinitele tření a signál akustické emise. Vrypová dráha je následně vyhodnocena pomocí optického a konfokálního mikroskopu. Adhezně-kohezní porušení vrstvy a počátek průniku indentoru do substrátu je hodnocen v souvislosti se záznamem signálů akustické emise. Na přesnost naměřených hodnot má největší vliv stav povrchu. Drsnost by neměla přesáhnout hodnotu  $R_a = 0,25 \mu\text{m}$ . Dalšími faktory jsou např. rychlost posuvu, rychlost zatěžování, rádius hrotu

indentoru a stav jeho opotřebení. [43]

## 7.4 Hodnocení vrstev pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronový mikroskop vyniká velkou rozlišovací schopností a hloubkou ostrosti s 3D vzhledem obrazu. Výhodou jeho využití je jednoduchá příprava vzorků a možnost analýzy i masivních vzorků. Další výhodou spočívá v možnosti detekce různých signálů vybuzených ze vzorku s možností jejich elektronického zpracování. Tvorba obrazu je umožněna interakcí primárního svazku elektronů  $e^-$  s pevnou látkou, které vybudí různé signály např. sekundární elektrony (SE), zpětně odražené elektrony (BSE), Röntgenovo záření (RTG) atd. (obr. 10). Každý signál nese specifické informace o vzorku, které jsou v každém bodě jiné vlivem morfologie povrchu, chemického složení, magnetických, elektrických vlastností apod.. Jinými slovy změna interakce v konkrétním bodě má za následek změnu intenzity signálu v detektoru, které odpovídá změna jasů na obrazovce za vzniku kontrastu. Tento kontrast může být buď chemický (detekcí BSE) nebo topografický (detekcí SE). [44]



Obrázek 10: Schématické znázornění vybuzených signálů od primárního elektronového svazku SEM [45]

### 7.4.1 Topografický kontrast

SE vznikají při nepružné srážce elektronu s atomem vzorku, ze kterého se vlivem

srážky vyrazí elektrony z vnějších elektronových slupek s malou energií. Právě proto signál vychází z malé hloubky povrchu (jen několik nm) a je vhodný k sestavení topografického obrazu vzorku a tedy k přímému pozorování povrchu. [46]

#### **7.4.2 Chemický kontrast**

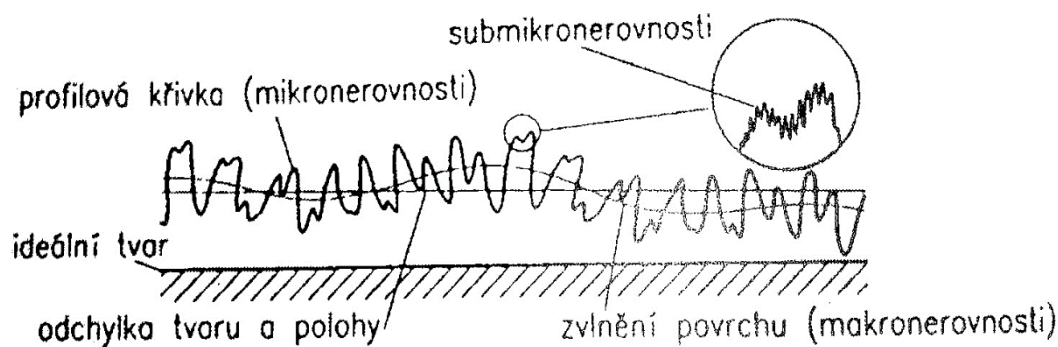
BSE vznikají tím, že dochází k elastickým srážkám elektronů primárního svazku v interakci s atomy vzorku, tedy elektron mění svojí dráhu, ale neztrácí svojí rychlost ani energii. BSE jsou ve vzorku rozptýleny téměř v úhlu  $180^\circ$  a jejich výtěžnost je menší než SE a je značně závislá na protonovém čísle prvků vzorku. Toho se využívá pro zjištění chemického složení povrchu vzorku. [47]

#### **7.4.3 Elektronová mikroanalýza chemického složení – EDX**

Je to reaktivně nedestruktivní metoda založená na detekování charakteristického RTG záření. Vyzáření RTG o určité vlnové délce charakteristické pro daný prvek je způsobeno přechodem elektronu do vakance po předešlém vyražení SE z elektronových slupek. Elektronová mikroanalýza tedy slouží jako nástroj pro kvalitativní či kvantitativní určení chemického složení zkoumaných vzorků z relativně malého objemu v jednotkách mikrometrů. [48]

### **7.5 Hodnocení morfologie povrchu**

Geometrické vlastnosti povrchu jsou z hlediska funkce v mnoha případech velmi významné např. v optice, tření, unavě apod.. V podstatě ani u monokrystalů, kde jsou atomové roviny úplně nelze předpokládat dokonale rovný povrch, natož u materiálů polykrystalických, kde se navíc mohou utvářet vrstvy odlišných vlastností, struktur i jiného složení. Nejvýznamější odchylky (obr. 11) od ideální rovnosti povrchu bývají způsobené např. při přípravě povrchu, výrobě součástí nebo důsledkem změn vyvolaných vnějším působením sil či prostředí. [16]



Obrázek 11: Základní pojmy geometrie povrchu [16]

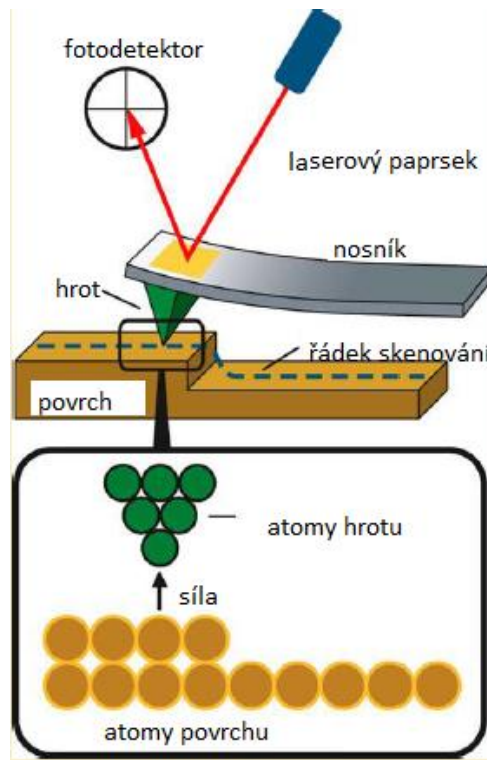
### 7.5.1 Konfokální mikroskop

Konfokální mikroskop je druh optického mikroskopu, jehož výhodou je vyšší rozlišovací schopnost způsobená detekováním světla pouze z ohniskové roviny mikroskopu. Zdrojem světla je laserový paprsek, který přes bodovou (konfokální) clonu a objektiv osvětluje vzorek. Odražené paprsky procházejí zpět skrz objektiv, dichroické zrcadlo až k bodové cloně, kde dojde k odfiltrování světla z jiných rovin a nakonec paprsky vstupují do fotonásobiče, kde jsou zesíleny a detekovány. Získané informace jsou pouze z jednoho bodu, proto je pro získání celého obrazu roviny nutné utvoření sérií snímků, které je standardně prováděno buď rozmítáním laserového paprsku pomocí pohybu clony, nebo principem rotujícího disku. Postupným nasnímáním dostatečného množství rovin je možné pomocí software vytvoření 3D modelu vzorku. Zařízení umožňuje měření skutečných vzdáleností, objemů, ploch a průmětů, měření drsnosti povrchu, profilů, analýzu částic, vad, poruch apod. [49][50]

### 7.5.2 Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil (Atomic Force Microscopy – AFM) patří spolu se skenující tunelovou mikroskopií (Scanning Tunneling Microscopy–STM) do rodiny mikroskopie rastrující sondou (Scanning Probe Microscopy–SPM). SPM je nedávno objevená technologie (rok 1981), která umožňuje využitím AFM zkoumání povrchu na atomární a u STM na subatomární úrovni. Princip metody spočívá v mapování atomárních sil na povrchu vzorku pomocí tzv. cantileveru-hrotu na raménku pohybujícím se v těsné blízkosti povrchu. V těsné blízkosti mezi hrotem a povrchem působí především elektrostatické a van der Waalsovy síly, které způsobují ohýbání raménka. Detekce ohybu

raménka je provedena pomocí laserové diody dopadající na raménko a odražený paprsek je zaznamenáván pomocí kvadrantového fotodetektoru. Schéma metody je na obr. 12. [51]



Obrázek 12: Princip detekce AFM [52]

Uplatnění AFM je velmi rozsáhlé. Umožňuje analýzu vodivých i nevodivých povrchů, možnost zkoumání v kapalném prostředí, zkoumání živých buněk, analýza práškových částic nanorozměrů. Technologie je rozsáhle rozvinutá např. k měření laterálních sil, elastických vlastností, magnetických sil, elektrostatických sil, termické mikroskopie, kapacitní mikroskopie a mikroskopie blízkého pole. [51]

Další speciální využití této metody je možnost přímé manipulace s atomy tzv. nanolitografie. Toho se využívá např. při výrobě špičkových integrovaných obvodů.

## 7.6 Hodnocení tribologických vlastností

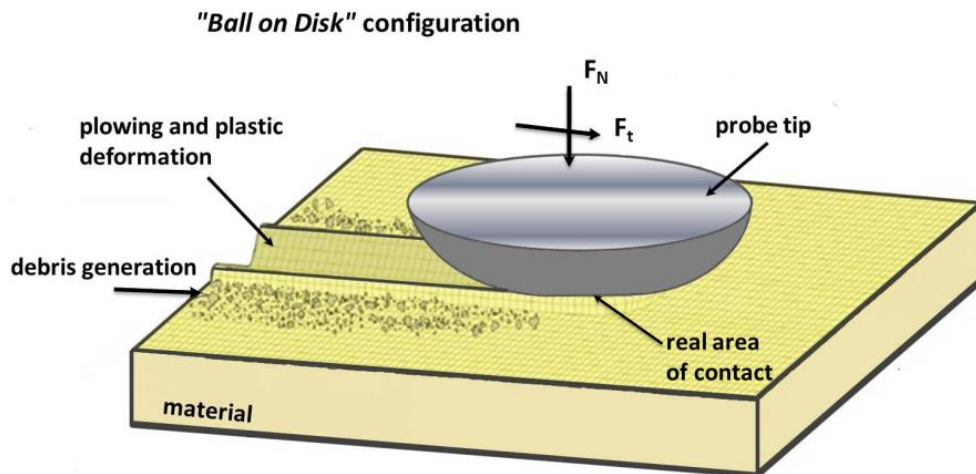
Aby bylo porozuměno chování součástí při opotřebení, jsou zkoušky opotřebení prováděny vhodnými technikami testování opotřebení. Jedná se o různé typy mechanismů opotřebení, například adhezivní opotřebení, abrazivní opotřebení nebo jiné. Avšak adhezivní opotřebení je zcela dominantní formou materiálové ztráty mezi kluznými členy

ve strojích. Pin-on-Disc (Ball-on-Disc) test je klasickou běžně používanou metodou pro experimenty s adhezivním opotřebením. Během experimentu může klouzání mezi pinem a diskem vést k opotřebení obou páru kontaktních povrchů. Pro usnadnění měření je kolík obecně opotřebitelným členem s nižší tvrdostí. [53]

Analýzou opotřebeného povrchu dráhy profilometrem a zkoumáním okolní oblasti stopy řádkovacím elektronovým mikroskopem jsou získávány cenné informace o procesu opotřebení a tedy i chování systému substrát-tenká vrstva. [43]

### 7.6.1 Pin on disc

Principem určení tribologických vlastností metodou Pin-on-Disc je prováděno vtlačováním pevně uchyceného tělíska (pinu) ve tvaru kuličky nebo hrotu z vhodného materiálu nadefinovanou silou do testovaného vzorku, jímž je otáčeno určitou rychlostí. Přímý výstup měření je záznam průběhu koeficientu tření v závislosti na počtu cyklů. Dalšími sledovanými hodnotami tribologického chování jsou: velikost a charakter opotřebení (abrazivní, adhezivní) pinu a vytvořené tribologické stopy na disku. Schéma tribologického procesu znázorňuje obr. 13.[54]



Obrázek 13: Schéma tribologického procesu [55]

## 8 Experimentální část

V experimentální části této práce je proveden výzkum mechanických a fyzikálních vlastností tenkých vrstev, které byly připravené depoziční metodou katodického obloukového napařování (Arc-PVD). Napovlakování vzorků bylo realizováno v centrální laboratoři aplikované fyziky na Bulharské akademii věd v Plovdivu. Vlastní výzkum tenkých vrstev byl realizován pomocí experimentálního vybavení (tab. 1) v laboratořích výzkumného centra CxI a katedry materiálu FS-TUL.

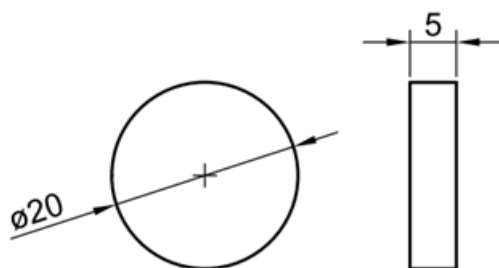
*Tabulka 1: Přehled využitého analytického vybavení a jeho umístění*

Zařízení	Umístění
Tribometr	KMT-TUL
Scratch test	CxI
Nanotvrdoměr	CxI
Rastrovací elektronový mikroskop	KMT-TUL
Kalotest	CxI
Optický 3D profilometr	KMT-TUL
Metalografické vybavení	KMT-TUL

### 8.1 Charakteristika vzorků

Pro depoziční tenkých vrstev různých druhů byla připravena sada zkušebních vzorků ve tvaru disku (obr. 14). Jako základní depoziční materiál vzorků, tedy substrát byla použita nástrojová ocel ČSN 19 830, která byla před samotnou depoziční broušena, leštěna na průměrnou aritmetickou drsnost povrchu ( $R_a$ )  $0,01 \mu\text{m}$ , kalena na 64 – 65 HRC a precizně očištěna. Jednotlivé napovlakované vzorky byly podrobeny řadě testů, které jsou podrobně rozpracovány v následujících kapitolách.





Obrázek 14: Geometrie zkušebního vzorku

### 8.1.1 Substrát

Jako substrát byla využita nástrojová rychlořezná ocel (HSS) ČSN 19 830 s alternativním označením EN ISO HS 6-5-2, nebo 1.3343. Jedná se o slitinovou ocel tvořenou legujícími prvky především Mo, W, Cr, V viz tab. 2. Pro dobrý poměr tvrdosti a houževnatosti se tato ocel používá na výkonové nástroje, jako jsou frézy, vrtáky, výstužníky, závitníky, protahovací trny, soustružnické a hoblovací nože, obrážecí nože na ozubení, segmenty pro kotoučové pily na kovy, tvářecí a stříhací nástroje. [56]

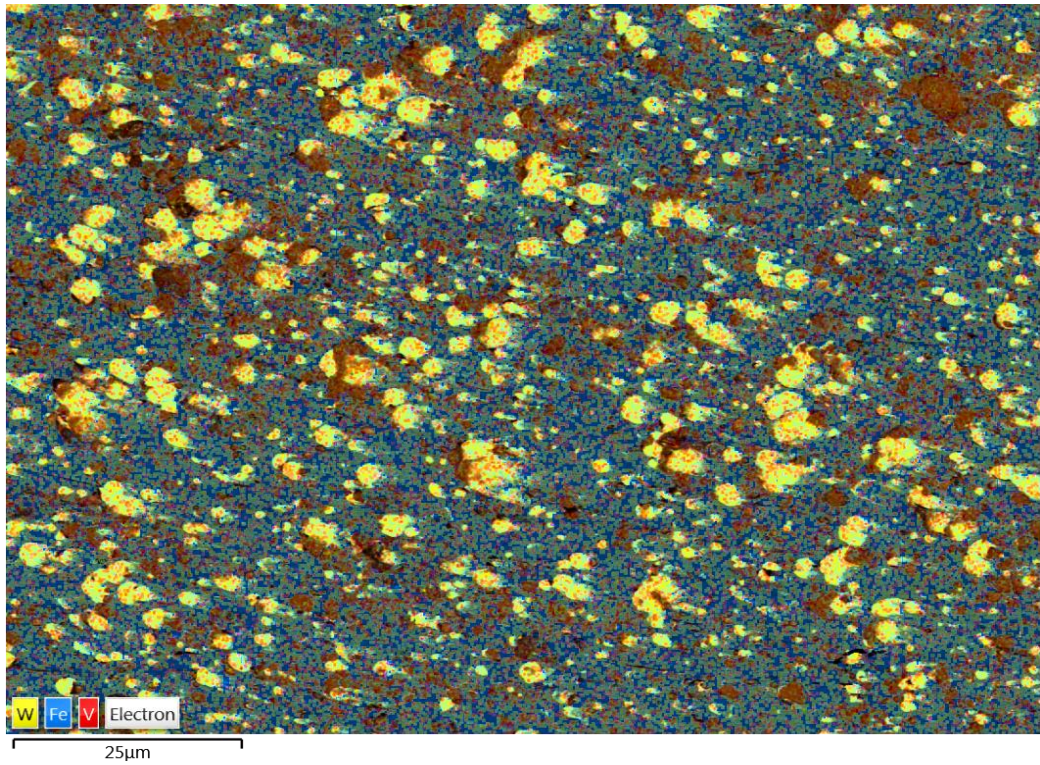
Na vzorcích byla provedena elektronová mikroanalýza (viz kapitola 8.2) včetně nenapovlakovaného ocelového substrátu. Chemické složení povrchu ocelového substrátu získané EDX analýzou je pro porovnání uvedeno v tab. 3. Využitím elektronového mikroskopu použitím detektoru BSE byly pořízeny snímky chemického kontrastu (obr. 15) a distribuce jednotlivých prvků (obr. 16) z povrchu ocelového vzorku.

Tabulka 2: Chemické složení oceli ČSN 19 830 v hmotnostních procentech.

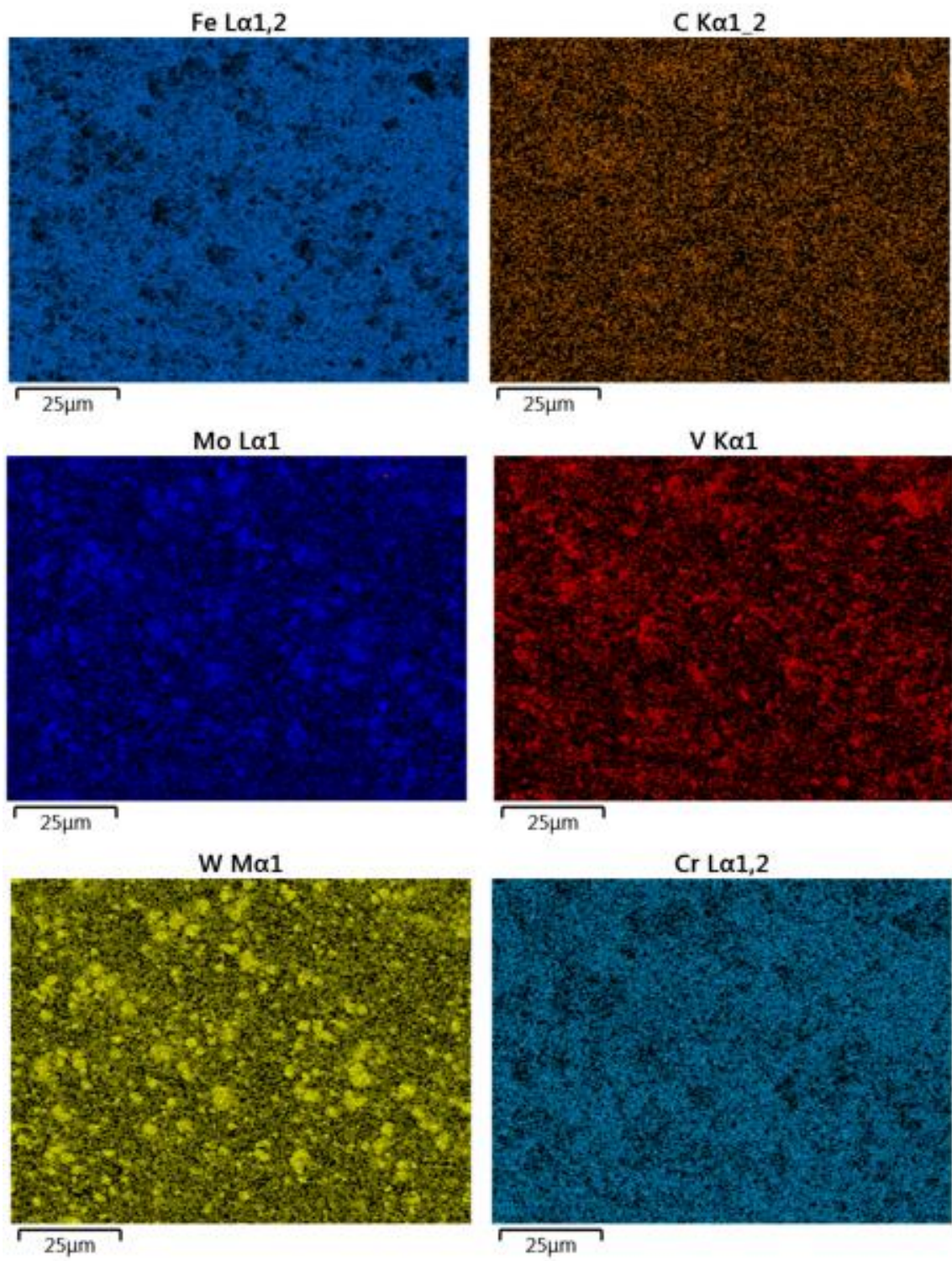
C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	W	V
0,80 – 0,90	max. 0,45	max. 0,45	max. 0,035	max. 0,035	3,80 – 4,60	4,50 – 5,50	5,50 – 7,00	1,50 – 2,20

Tabulka 3: SEM - EDX: Chemické složení ČSN 19 830 v hmotnostních procentech.

Fe	Cr	Mo	W	V
70,2	4,7	6,9	10,5	7,7



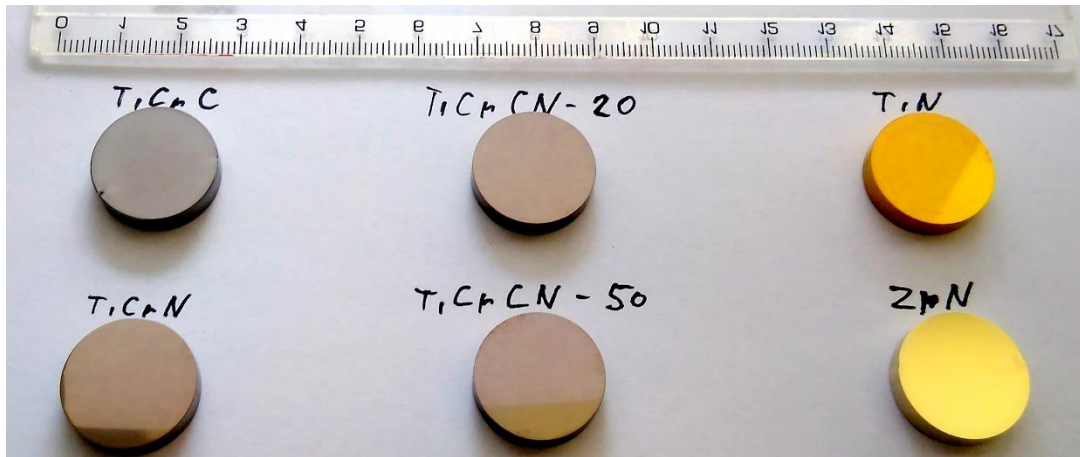
*Obrázek 15: SEM – BSE: Chemický kontrast povrchu ocelového substrátu*



*Obrázek 16: SEM – BSE: distribuce jednotlivých chemických prvků v ocelovém substrátu*

### 8.1.2 Tenké vrstvy deponované na substrátu

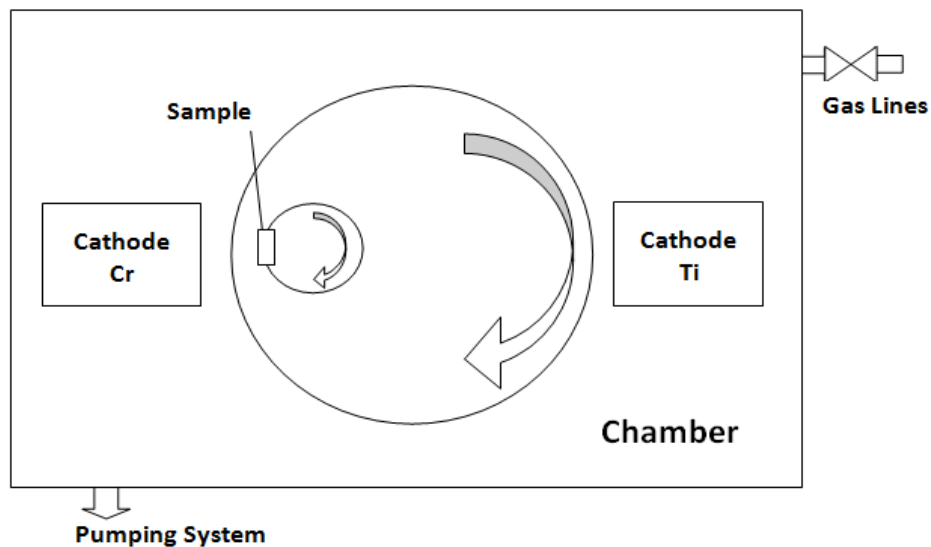
Na ocelový substrát byla provedena depozice šesti různých druhů tenkých vrstev karbonitridů, viz snímek vzorků na obr. 17. Vzorky byly s označením **TiCrC**, **TiCrN**, **TiCrCN-20**, **TiCrCN-50**, **TiN**, **ZrN**.



Obrázek 17: Snímek experimentálních vzorků

### 8.1.3 Depoziční parametry

Depozice skupiny TiCrCN vrstev byla provedena při teplotě 300 °C s využitím dvou protilehlých katod z čistého chrómu a titanu (99,99% čistota). Vzorky byly upěvněny do středu držáku substrátu (obr. 18). Pro depozici všech povlaků byl nastaven obloukový proud na Ti a Cr katodu 70 A a 73 A při napětí (bias) 80 V. Celková doba depozice byla 60 min. Přehled ostatních parametrů uvedeno v tab 4.



Obrázek 18: Schéma depozičního procesu vrstev TiCrCN.

Tabulka 4: Přehled depozičních parametrů skupiny vrstev TiCrCN

Typ povlaku	Průtok plynu N <sub>2</sub> [sccm*]	Průtok plynu CH <sub>4</sub> [sccm]	Poměr CH <sub>4</sub> / N <sub>2</sub> [%]	Tlak vakuové komory [Pa]
TiCrN	480	-	-	0.37
TiCrCN - 20	380	100	20 / 80	0.5
TiCrCN - 50	240	240	50 / 50	0.6
TiCrC	-	380	-	1

\* - sccm = standard cubic centimeters per minute = průtok plynu standardního kubického centimetru za minutu.

Za účelem zlepšení adhezních vlastností bylo před samotnou depozicí provedeno několik kroků:

- Substrát byl čištěn v alkalickém roztoku v ultrazvukové lázni po dobu 5 min., následně opláchnut deionizovanou vodou a osušen vroucím ethanolem a horkým vzduchem.
- Okamžitě po čistícím procesu byl vzorek vložen do vakuové komory a upevněn do držáku substrátu.
- Substrát byl v komoře očištěn bombardováním ionty Cr při napětí 1000 V a tlaku Ar plynu 0,2 Pa k odstranění zbytků kontaminačních stop a oxidických vrstev.
- Za účelem zvýšení adheze vrstev k substrátu byla mezi každý povlak a substrát vytvořena adhezní vrstva Cr, CrTi.

**Vrstva TiN** má stejné depoziční schéma jako je na obr. 18, ale obě katody jsou z čistého Ti. Obloukový proud byl 80 a 70 A, předpětí 80 V, doba depozice 100 min, tlak N<sub>2</sub> ve vakuové komoře byl 0,35 Pa a depoziční teplota 300 °C. Iontové čištění bylo provedeno ionty Ti a kontaktní mezivrstva byla z Ti.

**Vrstva ZrN** má stejné depoziční schéma (obr. 18), ale byla využita pouze jedna katoda z čistého Zr. Obloukový proud byl 120 A, záporné předpětí 80 V, doba depozice 90 min, tlak N<sub>2</sub> ve vakuové komoře byl 0,34 Pa a depoziční teplota 280 °C. Iontové čištění bylo provedeno ionty Zr a kontaktní mezivrstva byla ze Zr.

## 8.2 Analýza tenkých vrstev pomocí elektronové mikroskopie

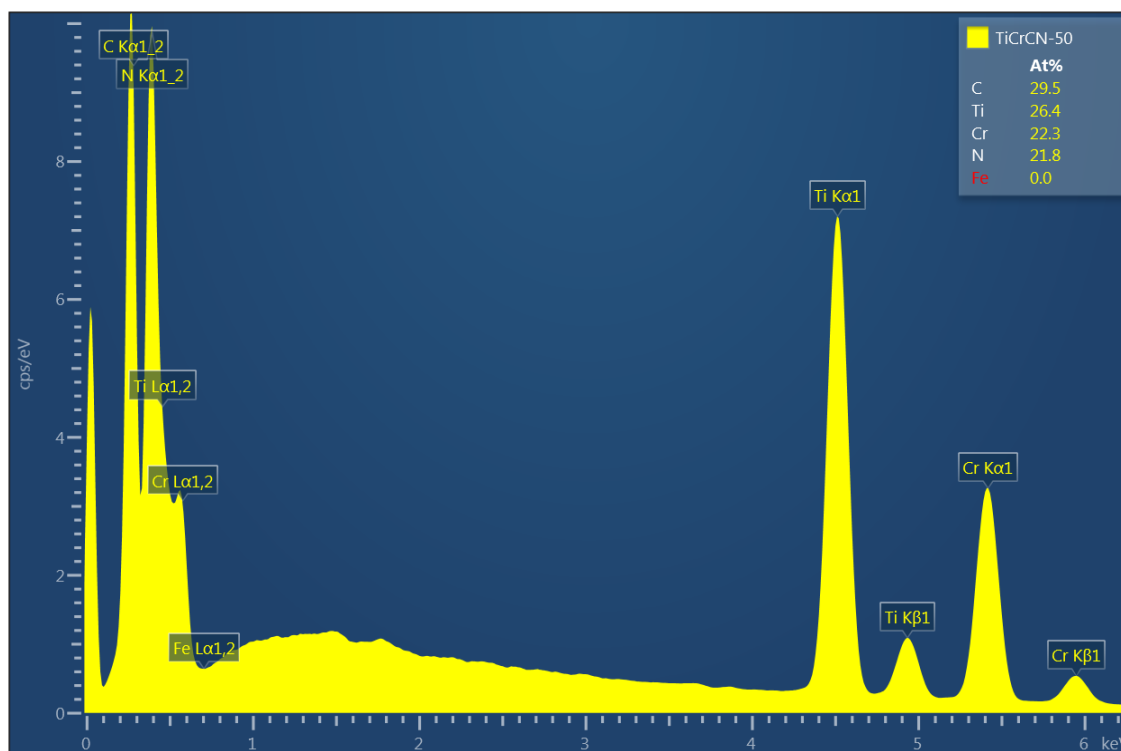
Vzorky vrstev a základního materiálu byly podrobeny elektronové analýze využitím rastrujícího elektronového mikroskopu (SEM) Carl Zeiss ULTRA Plus (obr. 19). Elektronový mikroskop je vybaven detektory SE a BSE (In-Lens SE, In-Lens EsB) a komplexní mikroanalytickou sestavou EDX+WDX+EBSD systémem OXFORD Instruments (byla využita pouze EDX). V této kapitole byla zkoumána morfologie a chemické složení vzorků. Dále byla provedena kontrola homogenity a koncentrační profil v řezu jednotlivých vrstev (viz následující kapitoly).



*Obrázek 19: SEM v laboratořích katedry materiálů.*

### **8.2.1 Analýza chemického složení vrstev**

Pro určení zastoupení chemických prvků ocelového substrátu a v jednotlivých vrstvách byl vytvořen chemický kontrast pomocí detektoru BSE (obr. 15 a obr. 16) při zvětšení 1 000x a urychujícím napětí elektronů 10 kV a byla provedena plošná EDX analýza (obr. 20). Získané údaje o chemickém složení byly zaznamenány do tab. 5.



Obrázek 20: Ukázka energiového spektra: Závislost množství přechodů na charakteristické energii (vrstva TiCrCN – 50).

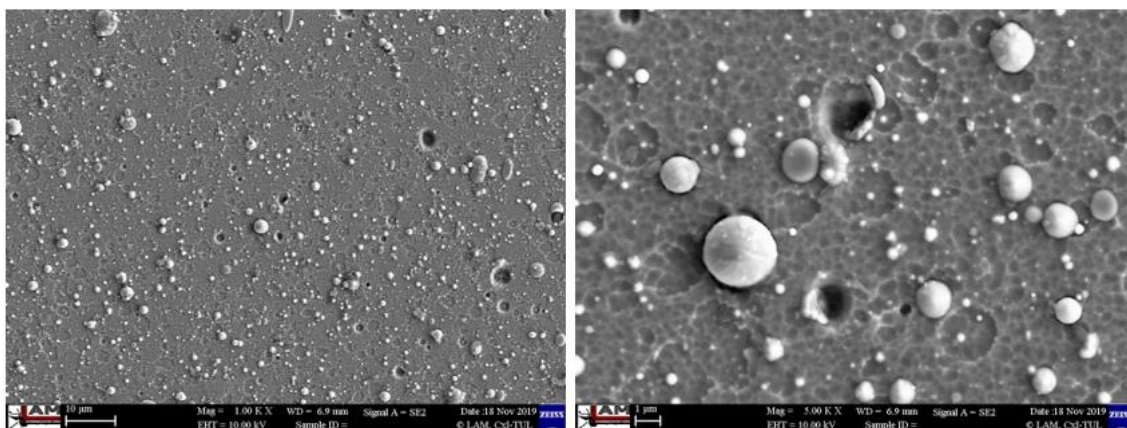
Tabulka 5: Přehled zastoupení chemických prvků v jednotlivých vrstvách

Vrstva	Prvek [at. %]			
	Ti	Cr	C	N
TiN	49,5	-	-	50,5
TiCrC	24,9	22,6	52,5	-
TiCrN	26,3	26,7	-	47,0
TiCrCN - 20	23,4	26,9	14,7	35,0
TiCrCN - 50	26,4	22,3	29,5	21,8
ZrN	*46,9	-	-	53,1

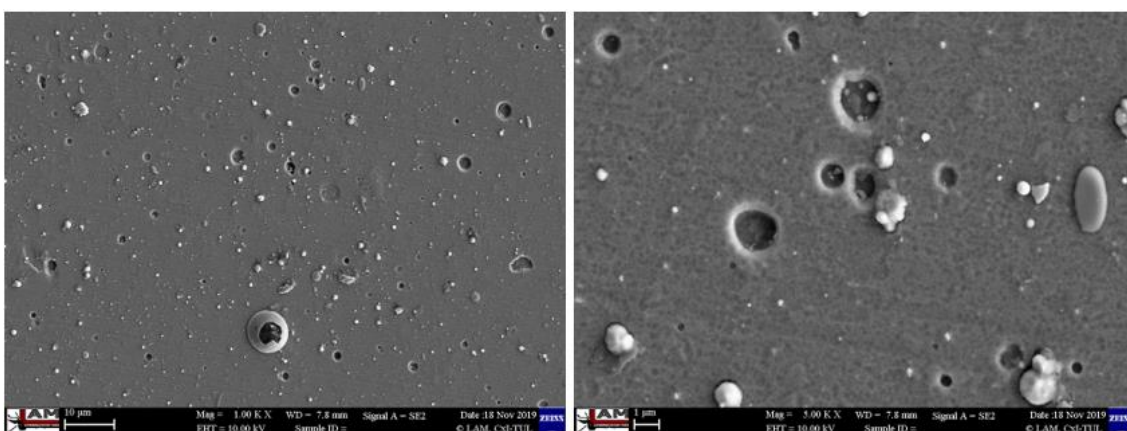
\*- prvek Zr (at.%)

## 8.2.2 Analýza morfologie povrchu

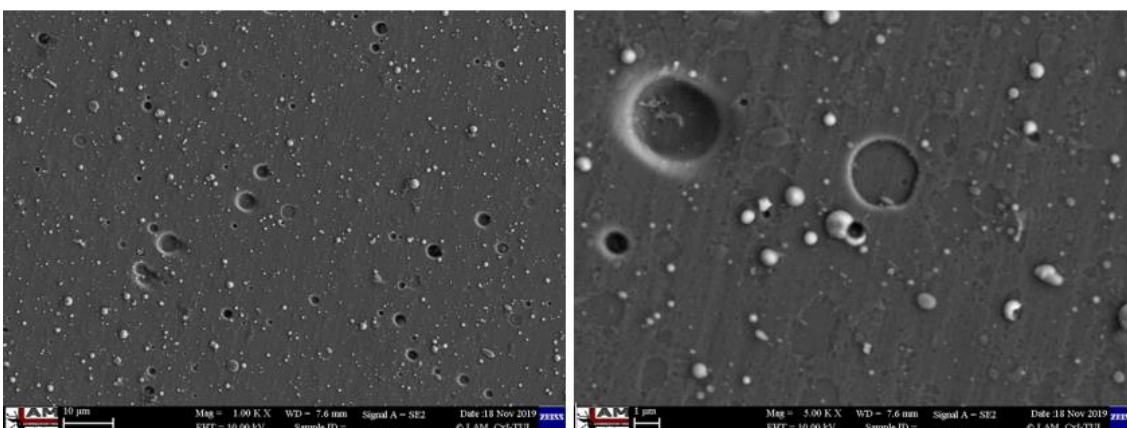
Pro topologickou analýzu povrchu vrstev byly k vytvoření snímků zaznamenávány sekundární elektrony vzniklé jejich vybuzením z povrchových vrstev nepružnými srážkami elektronů primárního svazku s atomovými jádry využitím detektoru SE. Snímky morfologie povrchu byly vytvořeny při zvětšení 500x, 1000x, 5000x a urychlujícím napětí 10 kV (obr. 21 až obr. 25).



Obrázek 21: SEM – SE: Morfologie povrchu vrstvy TiCrC, zvětšení 1000x a 5000x.

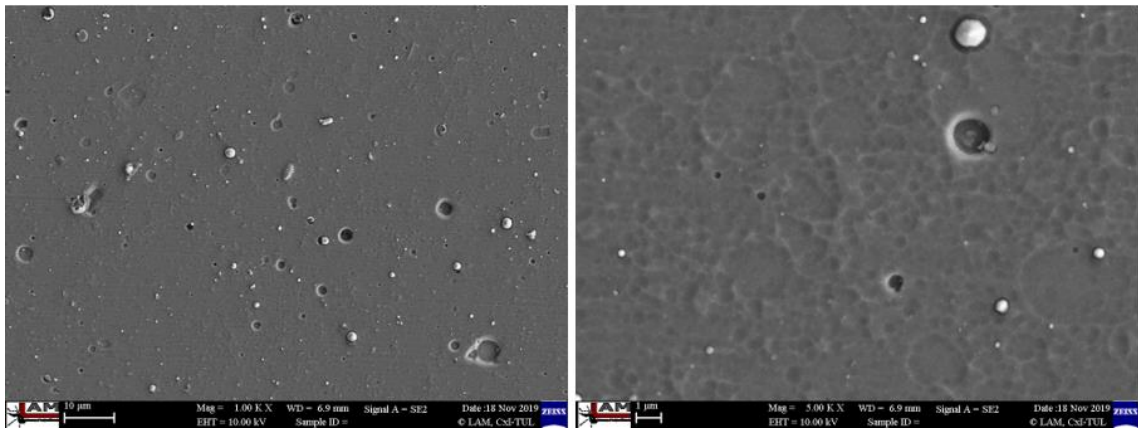


Obrázek 22: SEM – SE: Morfologie povrchu vrstvy TiCrCN - 20, zvětšení 1000x a 5000x.

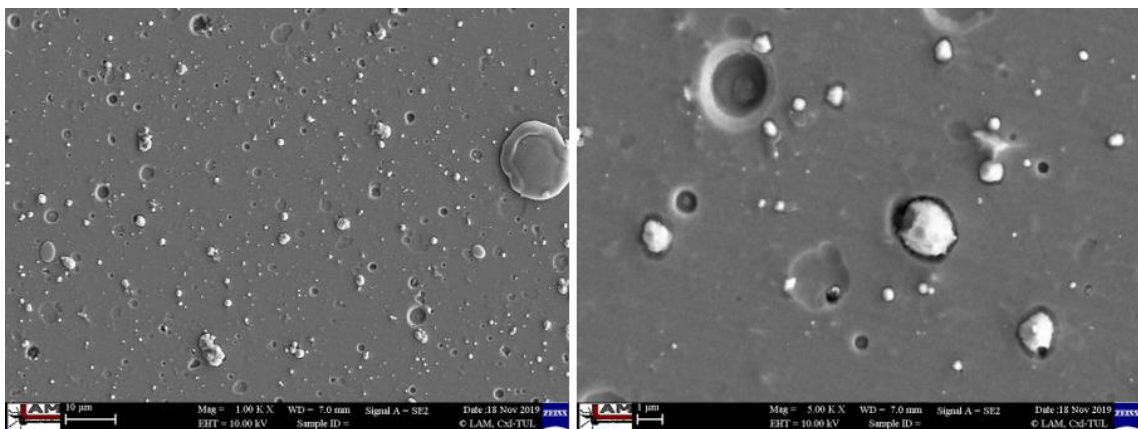


Obrázek 23: SEM – SE: Morfologie povrchu vrstvy TiCrCN - 50, zvětšení 1000x a 5000x.

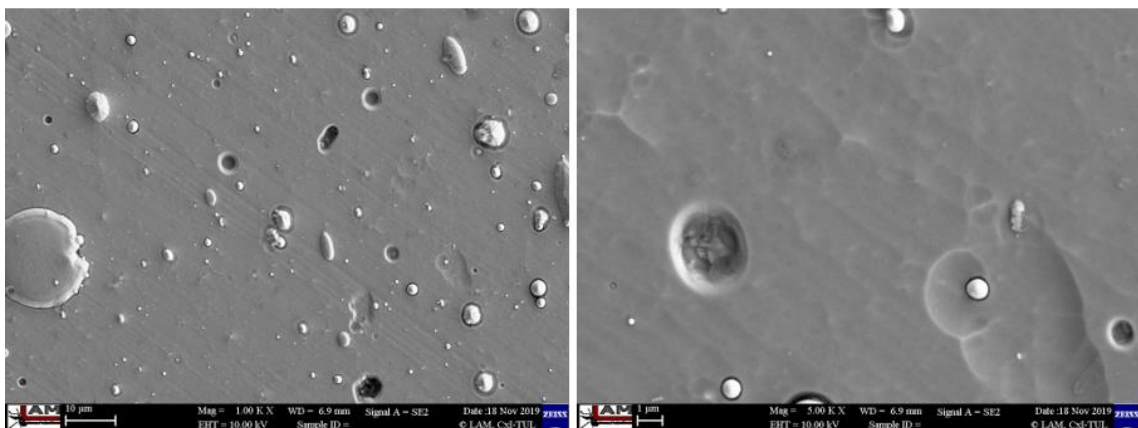




Obrázek 24: SEM – SE: Morfologie povrchu vrstvy TiCrN, zvětšení 1000x a 5000x.



Obrázek 25: SEM – SE: Morfologie povrchu vrstvy TiN, zvětšení 1000x a 5000x.



Obrázek 30: SEM – SE: Morfologie povrchu vrstvy ZrN, zvětšení 1000x a 5000x.

Morfologie povrchu vrstev je charakteristická pro technologii obloukového napařování. Na povrchu je patrný výskyt makročásteček tzv. dropletů. Z pouhého vizuálního pozorování je výskyt makročásteček s největší četností u vrstvy TiCrC (obr. 21). Nejčistější povrch se jeví vrstva TiCrN (obr. 24). Na snímcích lze pozorovat krátery vzniklé vydrolením makročásteček, eventuálně „prskáním“ katodového oblouku. Až na přítomnost

těchto defektů se vrstvy jeví jako homogenní bez trhlin, delaminací a jiných poškození.

### 8.2.3 Homogenita vrstev a analýza chemického složení

Pro kontrolu homogenity vrstev byl opět využit k vytvoření snímků detektor SE a pro analýzu chemického profilu byla provedena liniová EDX analýza a snímky v chemickém kontrastu.

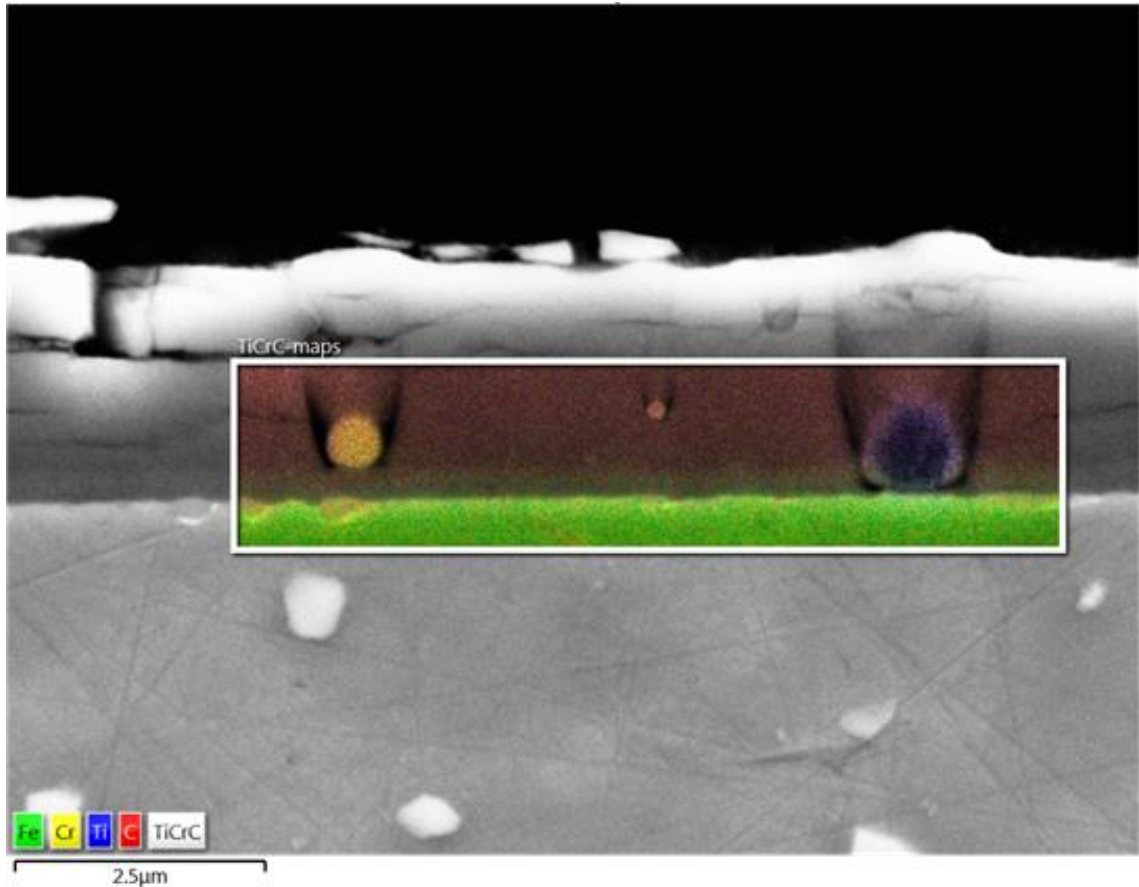
Před samotnou analýzou předcházela metalografická příprava vzorků v následujícím postupu: Nejprve byly vzorky diametrálně rozříznuty řezem kolmým k deponovanému povrchu na přesné metalografické pile Struers Secotom – 50. Zbylé otřepy byly ručně odbroušeny na stolní pásové brusce. Následovalo zasypání a zalisování vzorků do vodivé pryskyřice PolyFast na zařízení Struers CitoPress – 1. Dále byly zalisované vzorky broušeny a leštěny na automatickém zařízení Struers Tegramin – 25. Na závěr byly vzorky upláchnuty ethanolem, osušeny a uchovány v uzavíratelných sáčkách. Využitá zařízení pro řezání, zalisování, broušení a leštění vzorků jsou na obr. 26



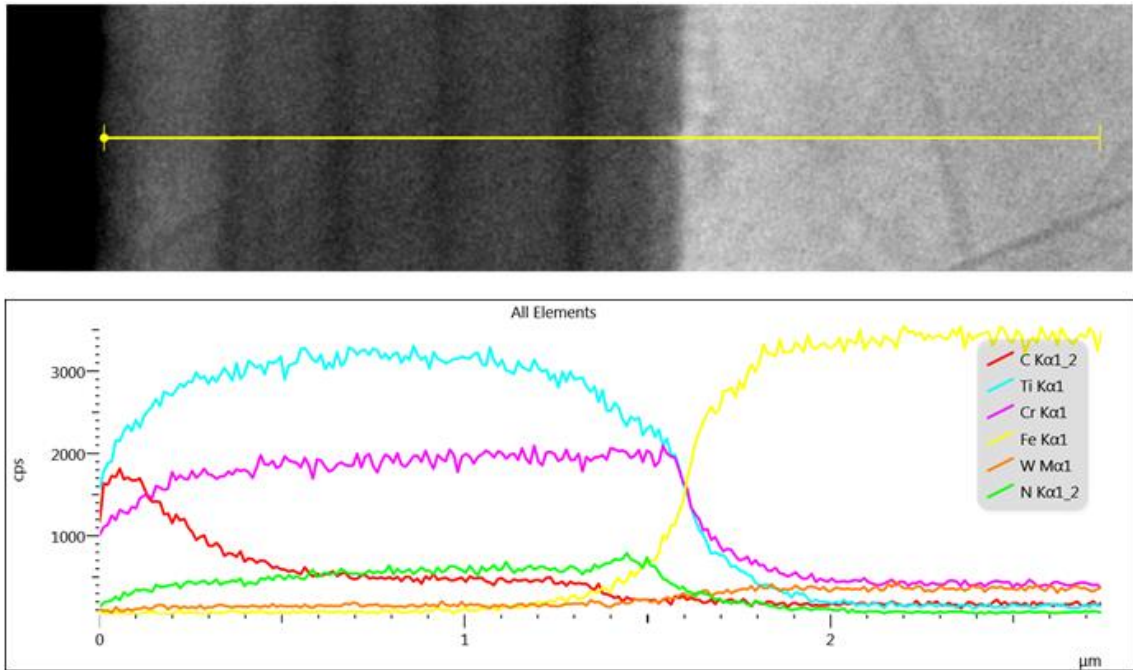
Obrázek 26: Metalografické vybavení Struers: a) metalografická pila, b) detail s upnutým vzorkem, c) lis, d) automatická bruska.

Pomocí elektronového mikroskopu byla pořízena sada snímků a provedo porovnání tloušťky vrstvy s výsledky Kalotestu. Analýzou vzorků bylo odhaleno několik

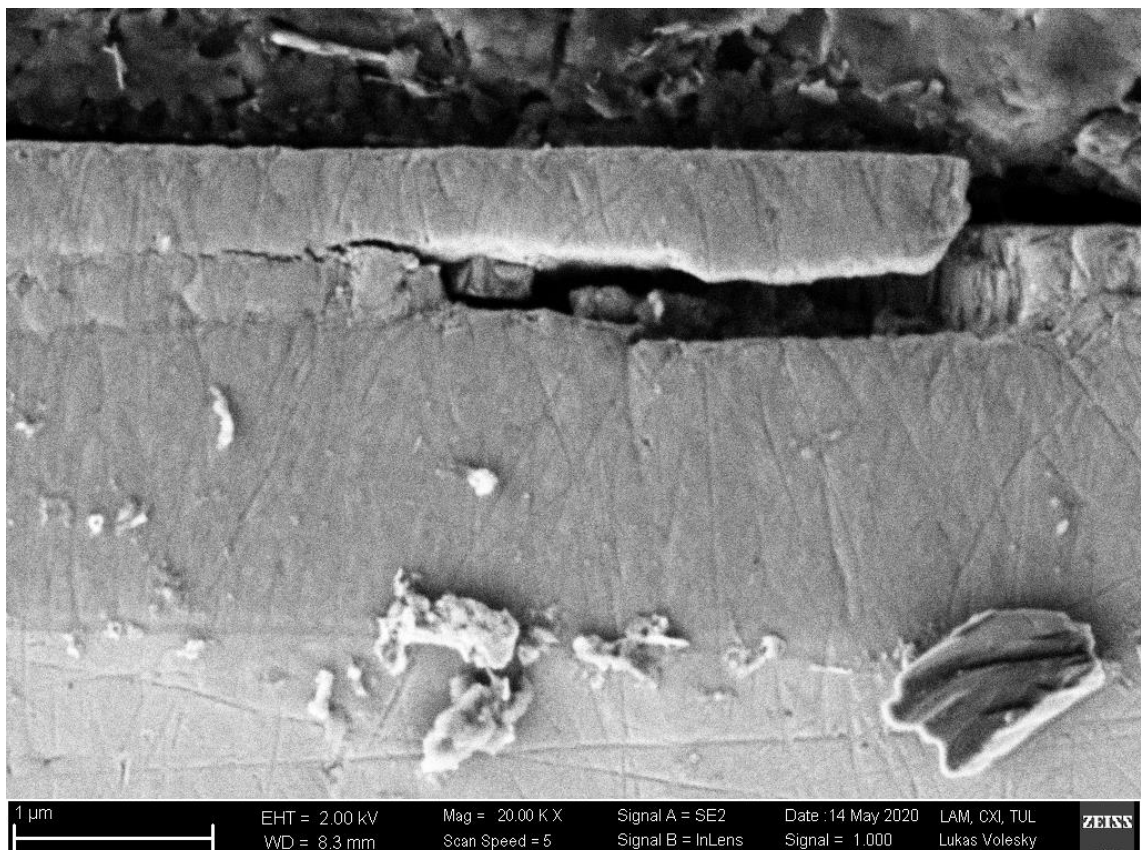
defektů. U vrstvy TiCrC (obr. 27) jsou vidět makročástice a rozsáhlé delaminace. Snímek byl pořízen v chemickém kontrastu a poukazuje na částice Ti a Cr. Dále byla provedena liniová EDX analýza pro orientační určení chemického složení (obr. 28). Na obr. 29 je vidět defekt vrstvy TiN.



Obrázek 27: SEM – BSE: Distribuce chemických prvků vybrané oblasti vrstvy, zvětšení 10 000x.



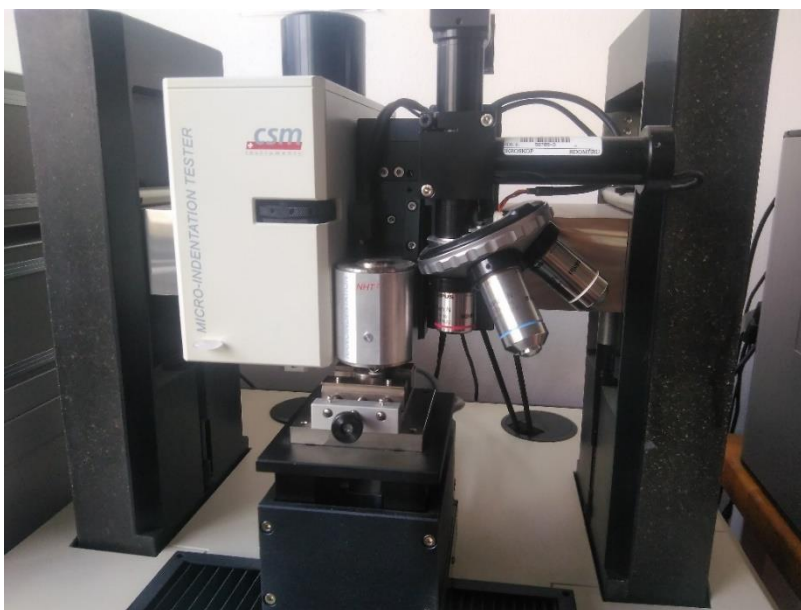
Obrázek 28: SEM – EDX: Hloubkový koncentrační profil vrstvy TiCrCN–50



Obrázek 29: SEM – SE: Ukázka nehomogenity vrstvy TiN, zvětšení 20 000x.

### 8.3 Analýza mechanických vlastností vrstev

Mechanické vlastnosti vrstev jako jsou nanotvrdost a Youngův modul pružnosti byly statisticky vyhodnoceny z hodnot získaných pomocí zařízení nano/mikro tvrdoměru značky CSM Instruments (obr. 30). Zařízení je vybaveno moduly s nanoindentorem (NHT2 ) využívající typ hrotu Berkovich a mikrotvrdoměrem s hrotem typu Vickers (nebyl využit). Dále je přístroj vybaven optickým mikroskopem a softwarem pro vyhodnocení tloušťky vrstvy z tzv. kaloty, jejíž hodnota je potřeba znát před samotnou indentací viz kap. 8.5.1.



*Obrázek 30: Mikro/nano tvrdoměr značky CSM Instruments v laboratořích výzkumného centra CxI TUL*

Při zatěžování a odlehčování přístroj zaznamenává a analyzuje dynamické odezvy od pronikání hrotu do materiálu v závislosti na čase a hloubce vpichu. Hodnota hloubky vpichu pro nanoindentaci se volí 10 % tloušťky jednotlivých vrstev, aby naměřené hodnoty nebyly ovlivněny odezvou od substrátu. Přehled nastavení parametrů před indentací udává tab. 6 a přehled naměřených a statisticky zpracovaných hodnot substrátu a jednotlivých vrstev udává tab. 7 a grafické porovnání nanotvrdosti a modulu pružnosti (obr. 31 a obr. 32).

Tabulka 6: Nastavení parametrů pro nanoindentaci

Parametry indentace:	
Odezva	10 Hz
Mód	Lineární zatížení
Rychlost zatěžování	1 $\mu\text{m}/\text{min}$
Prodleva	10 s
Rychlost odlehčování	1 $\mu\text{m}/\text{min}$
Min. počet vpichů	10
Odstupy vpichů	2 $\mu\text{m}$
Parametry indentoru:	
Typ	Berkovich
Materiál	Diamant
Rozsah zatížení	1 - 500 mN

Tabulka 7: Přehled statisticky zpracovaných naměřených hodnot jednotlivých vzorků po nanoindentaci

Materiál	$H_m$ [ $\mu\text{m}$ ]	$H_{IT}$ [GPa]	$E_{IT}$ [GPa]	$E^*$ [GPa]	$H_{VIT}$ [Vickers]
ČSN 19830	0,25	10,3 $\pm 0,8$	249,6 $\pm 11,2$	274,2 $\pm 12,3$	959,2 $\pm 71,3$
TiN	0,23	26,2 $\pm 1,7$	395,6 $\pm 11,6$	434,7 $\pm 12,7$	2426,2 $\pm 161,5$
TiCrC	0,24	23,7 $\pm 3,9$	345,3 $\pm 53,7$	379,5 $\pm 59,0$	2198,4 $\pm 365,2$
TiCrN	0,17	27,7 $\pm 4,5$	356,7 $\pm 42,6$	392,0 $\pm 46,8$	2566,5 $\pm 412,6$
TiCrCN - 20	0,17	29,7 $\pm 4,5$	359,6 $\pm 31,4$	395,2 $\pm 34,5$	2753,0 $\pm 418,9$
TiCrCN - 50	0,16	25,2 $\pm 4,2$	316,6 $\pm 40,7$	347,9 $\pm 44,7$	2336,4 $\pm 287,2$
ZrN	0,45	24,8 $\pm 0,6$	380,1 $\pm 2,2$	417,7 $\pm 2,5$	2295,1 $\pm 57,5$

$H_m$  = Maximální indentační hloubka

$H_{IT}$  = Nanotvrdost

$E_{IT}$  = Indentační modul pružnosti

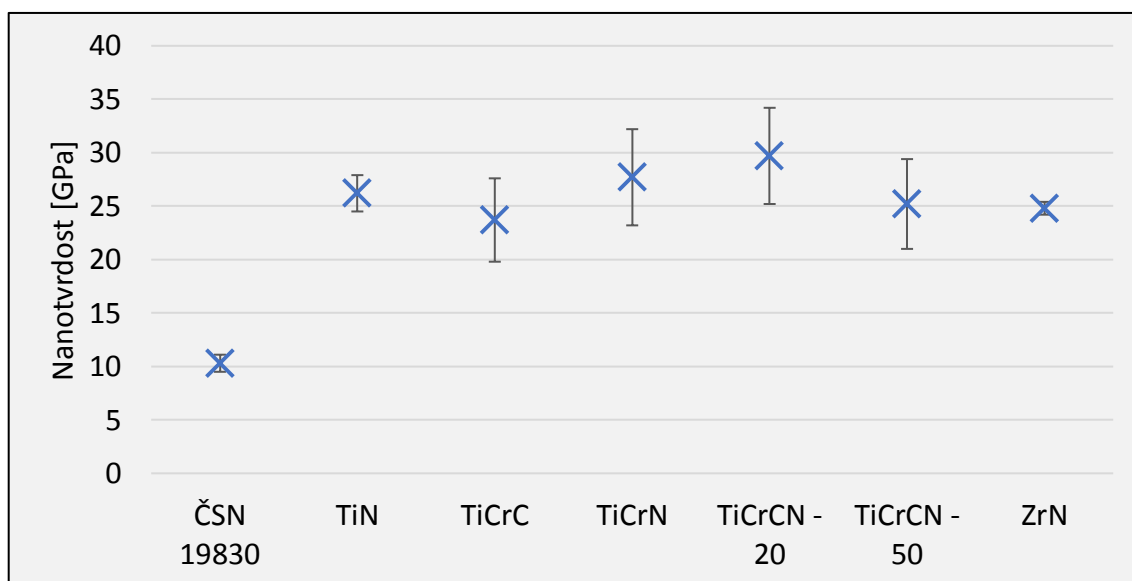
$E^*$  = Redukovaný modul pružnosti

$H_{VIT}$  = Tvrdost dle Vickerse přepočítaná z nanotvrdosti

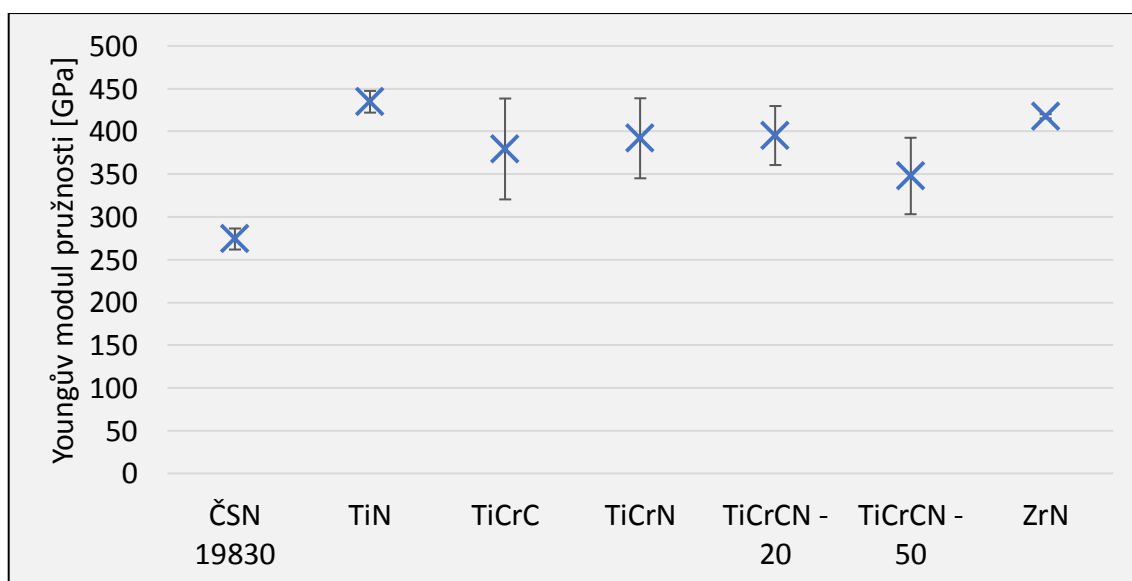
Dále z naměřených hodnot byly vypočteny hodnoty tzv. Indexu plasticity a odolnost materiálu proti plastické deformaci tab.8. Pro porovnání byly vytvořeny grafy (obr. 33 a obr. 34)

Tabulka 8: Přehled vypočtených hodnot indexu plasticity ( $H/E$ ) a rezistence proti plastické deformaci ( $H^3/E^2$ ).

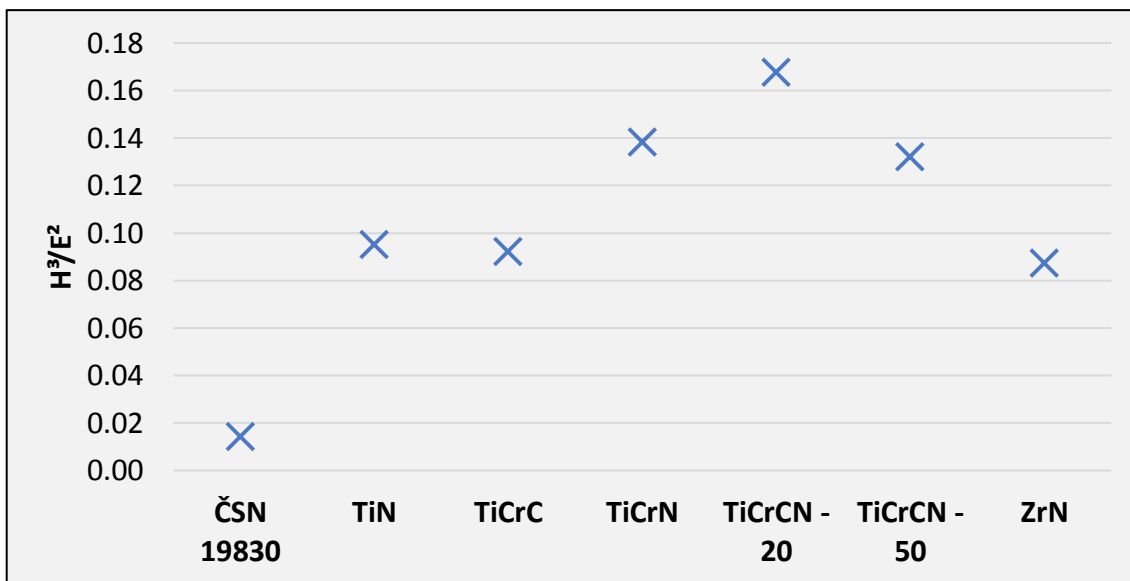
Materiál	$H^3/E^2$	$H/E$
ČSN 19830	0,015	0,038
TiN	0,095	0,060
TiCrC	0,092	0,062
TiCrN	0,138	0,071
TiCrCN - 20	0,168	0,075
TiCrCN - 50	0,132	0,072
ZrN	0,087	0,059



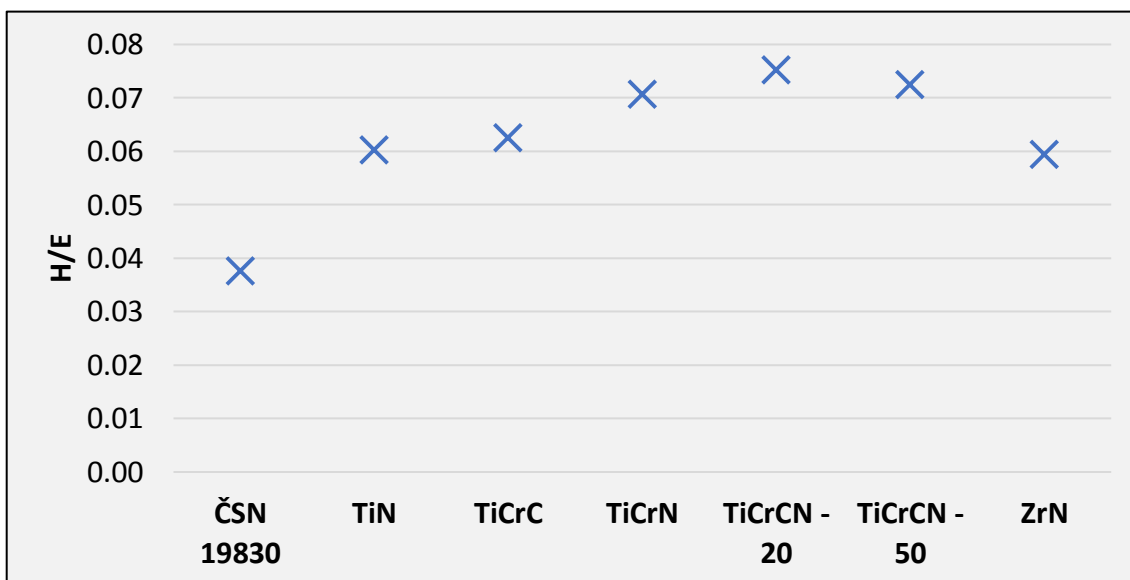
Obrázek 31: Grafické porovnání nanotvrdosti vzorků



Obrázek 32: Grafické porovnání modulu pružnosti vzorků

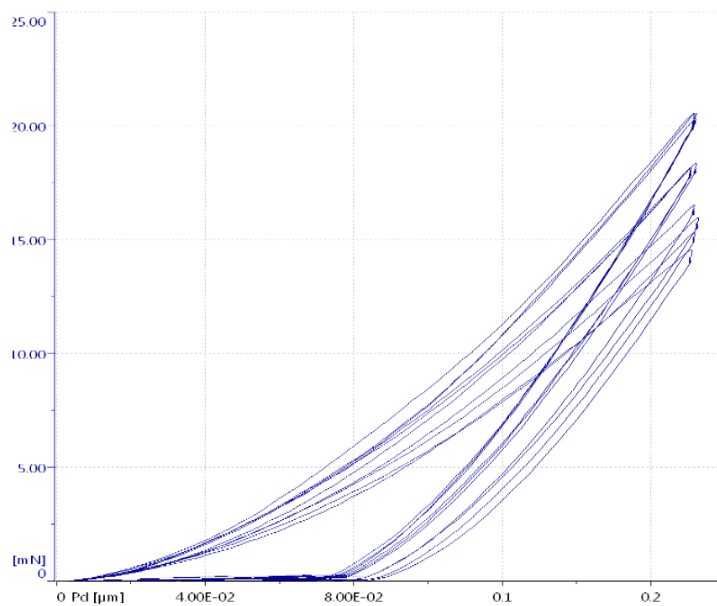


Obrázek 33: Grafické porovnání odolnosti vzorků proti plastické deformaci



Obrázek 34: Grafické porovnání indexu plasticity vzorků





Obrázek 40: Grafický záznam indentace v závislosti zatěžující síly na hloubce vtisku (vrstva TiCrN)

## 8.4 Hodnocení adheze povlaků

Soudržnost povlaku k substrátu byla hodnocena metodou vrypové zkoušky tzv. scratch testu s využitím zařízení Scratch tester CETR-Apexod od výrobce Bruker (obr. 35). Zařízení provádí vryp do povlaku pomocí diamantového indentoru současně s pohybem vzorku v kolmé rovině vůči indentoru v různých režimech např. pohyb hrotu po dráze lineární, angulární, X-Y. Zařízení je vybaveno optickým mikroskopem s autofokusací a panoramatickým snímáním umožňující vyobrazení dráhy vrypu.



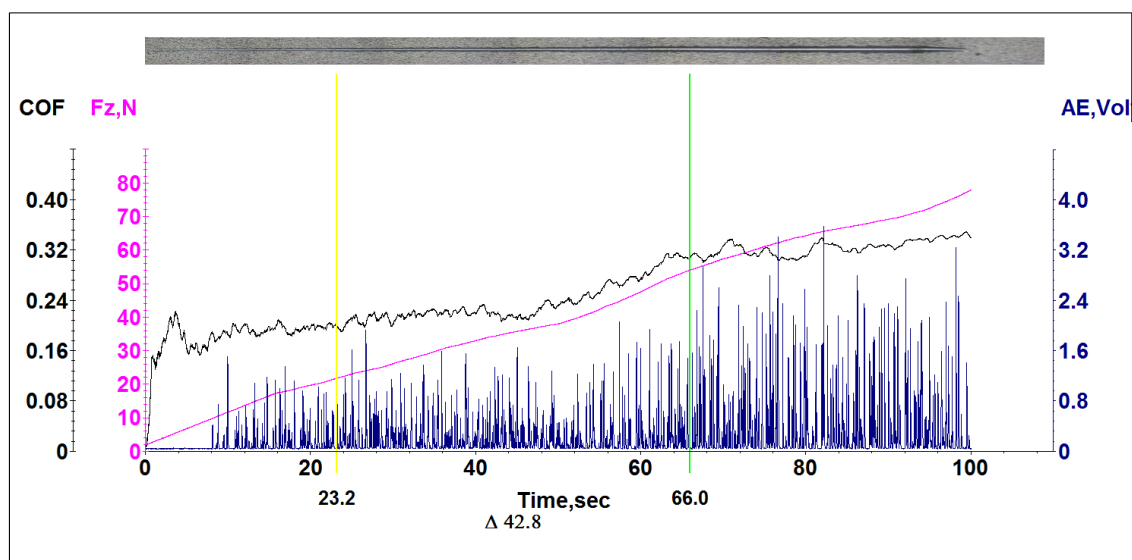
Obrázek 35: Scratch tester Bruker CETR-Apexod výzkumného centra CxI TUL

Parametry testování jsou uvedeny v tab.9.

Tabulka 9: Nastavení parametrů vrypové zkoušky

Parametry testu	
Trasa	lineární
Zatížení	konstantní
Rozsah zatížení	2 - 100 N
Rychlost zatížení	0,2 mm/s
Dráha vrypu	5 mm
Typ hrotu	Rockwellův kužel
Materiál hrotu	diamant

Podle panoramatického záznamu dráhy vrypu byla určena první a třetí kritická síla (Lc1 a Lc3). Lc1 reprezentuje sílu, při které došlo k prvotnímu náznaku porušení (proškrábnutí) vrstvy a Lc3 je lokace síly, kde došlo k úplnému kontinuálnímu porušení vrstvy. Během provádění vrypu byly zaznamenávány hodnoty průběhu normálové síly, koeficientu tření a akustické emise. Hodnoty jsou zaznamenány společně s panoramatickým snímkem vrypu do jednoho grafu (obr. 36).



Obrázek 36: Grafický záznam koeficientu tření, normálové síly a akustické emise v závislosti na čase (vrstva TiCrC)

Na každém vzorku s povlakem byla provedena sada minimálně 4 vrypů a výsledné hodnoty byly statisticky zpracovány a zaznamenány do tab.10.

Tabulka 10: Hodnocení adheze jednotlivých vrstev metodou scratch test.

Povlak	Lc 1 [N]	Lc 3 [N]
TiN	25 ± 4	79 ± 12
TiCrC	20 ± 3	55 ± 2
TiCrN	19 ± 2	49 ± 3
TiCrCN-20	29 ± 2	63 ± 4
TiCrCN-50	30 ± 1	64 ± 4
ZrN	24 ± 3	70 ± 1

## 8.5 Analýza geometrických vlastností povrchu

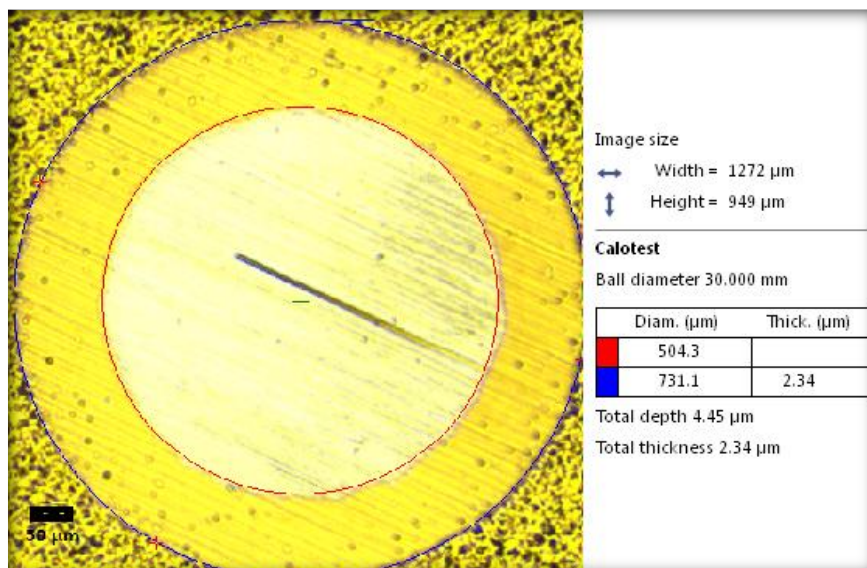
### 8.5.1 Hodnocení tloušťky povlaků metodou Kalotest

Pro určení tloušťky jednotlivých povlaků byla využita jednoduchá metoda tzv. kalotest. Principem této metody je probroušení vrstvy vzorku ocelovou kuličkou. Na zařízení (obr. 37) ocelová kulička o průměru 30 mm volně uložena mezi vzorkem upnutým do svěráku a hřídelí s podélným profilem tvaru „V“ (kvůli centrování kuličky). Za působení rotace ocelové kuličky a přidáním emulze s diamantovými částicemi dojde k probroušení vrstvy ve tvaru kulového vrchlíku. Průmětem tímto vrchlíkem se vrstva zviditelní jako mezikruží, jehož geometrický tvar slouží k výpočtu tloušťky vrstvy.

Vybroušený tvar se nazývá Kalota. Její rozměry, tedy rozměry mezikruží a tloušťky jednotlivých povlaků byly vyhodnoceny pomocí optického mikroskopu a integrovaného softwaru nanotvrdoměru (obr. 38). Naměřené hodnoty byly následně statisticky zpracovány do tab. 11 a byl vytvořen grafický přehled (obr. 39)



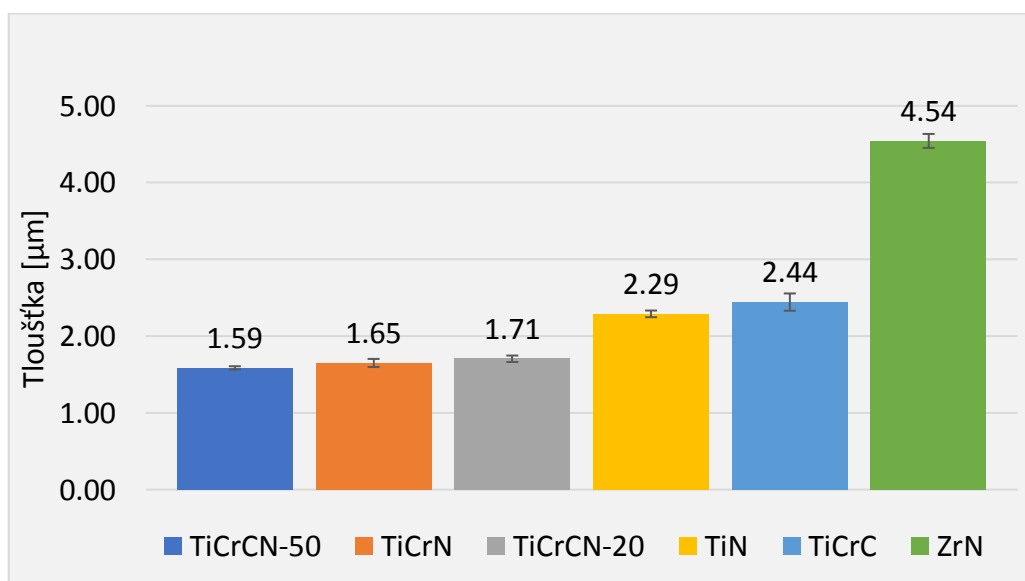
Obrázek 37: Zařízení Kalotest v laboratořích výzkumného centra CxI TUL.



Obrázek 38: Měření kaloty vrstvy TiN

Tabulka 11: Přehled statistických výsledků tloušťek jednotlivých vrstev hodnocených metodou kalotest

Povlak	Tloušťka povlaku [μm]
TiN	2,29 ± 0,04
TiCrC	2,44 ± 0,11
TiCrN	1,65 ± 0,05
TiCrCN-20	1,71 ± 0,04
TiCrCN-50	1,59 ± 0,02
ZrN	4,54 ± 0,09



Obrázek 39: Grafické porovnání tloušťky jednotlivých povlaků

## 8.5.2 Hodnocení drsnosti povrchu optickým profilometrem

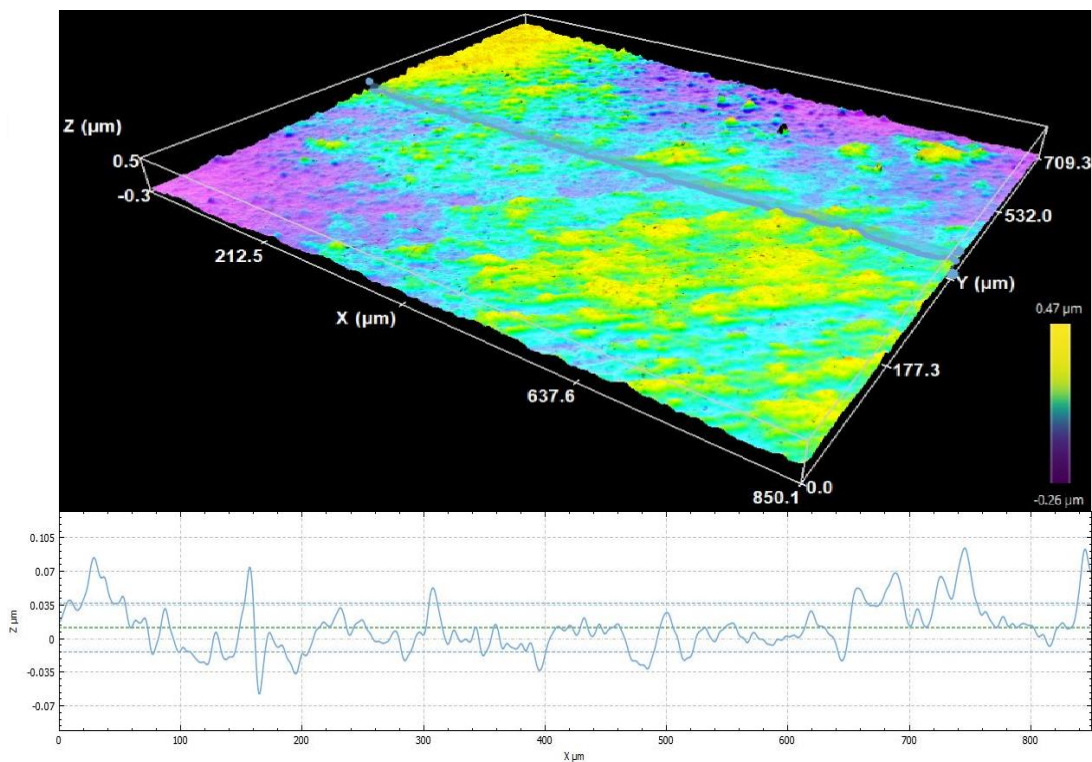
Výškové parametry drsnosti povrchu byly měřeny pomocí zařízení S-neox 3D konfokální mikroskop od firmy Sensofar metrology (obr. 40). Zařízení umožňuje vytvoření obrazu a analýzu geometrického profilu povrchu vzorku ve vysokém rozlišení v jednotkách nanometrů. Vzorek je umístěn na motorizovaném stolku, kterým lze pohybovat v horizontální rovině, a lze tak vybrat vhodnou plochu ke skenování. Samotné skenování je prováděno rastrováním vymezené plochy vzorku v postupných krocích ve vertikální ose pomocí konfokálního mikroskopu. Nastavení parametrů skenování jsou uvedeny v tab. 12. Snímkování a vytvoření obrazu geometrického profilu povrchu je umožněno pomocí 3D autoskenujícího software SensoSCAN. Software dále umožňuje provedení analýzy geometrických vlastností povrchu (obr. 41). Naskenované snímky geometrického profilu jednotlivých vzorků jsou na obr. 42 a údaje získané z geometrických profilů byly statisticky zpracovány do tab. 13.



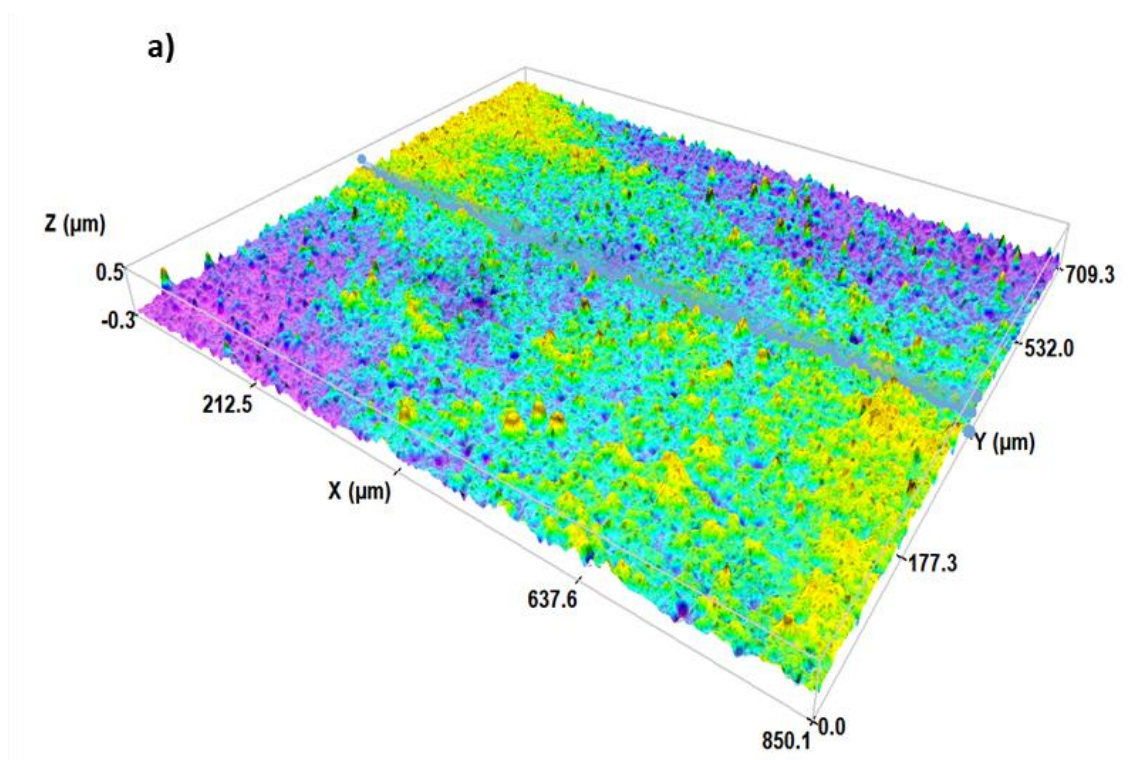
Obrázek 40: Konfokální mikroskop firmy Sensofar metrology na katedře materiálu TUL

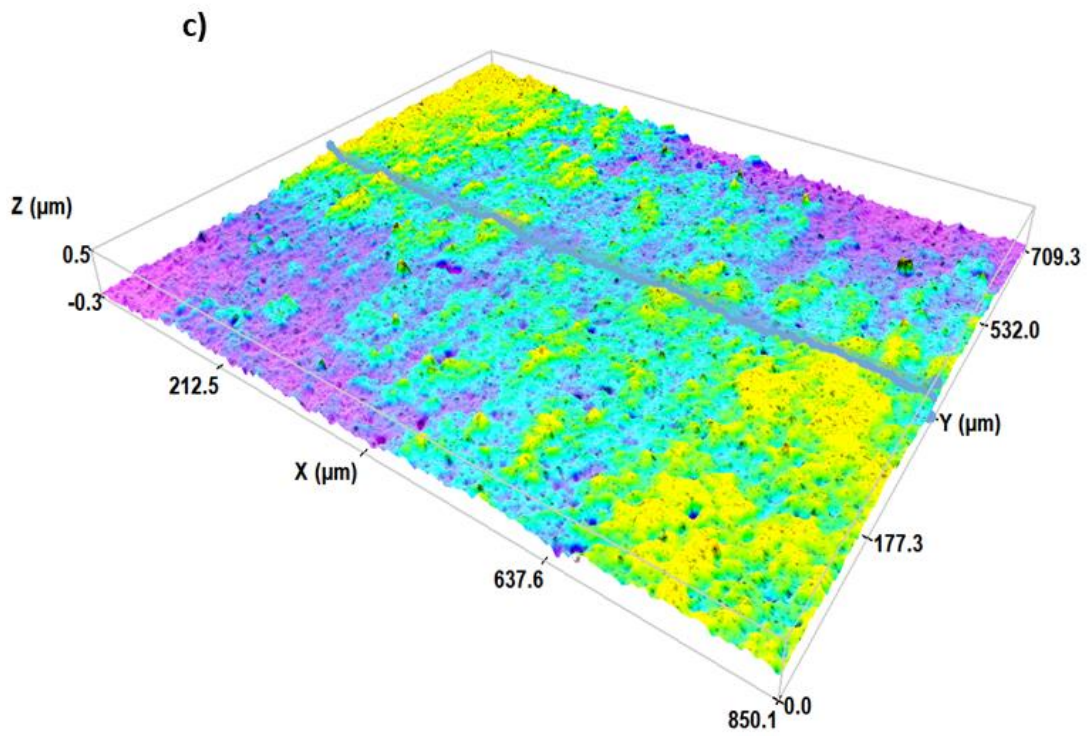
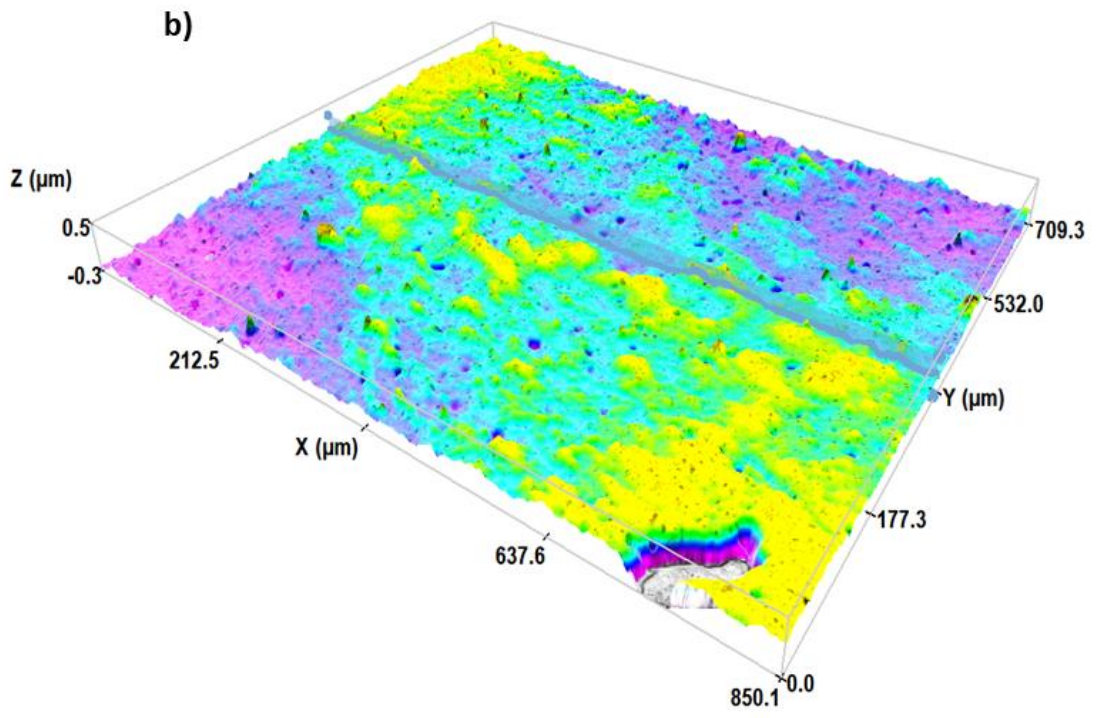
Tabulka 12: Přehled nastavených parametrů měření

Parametry měření	
Topografie	1232 x 1028 px
Oblast	850,08 x 709,32 $\mu\text{m}$
Objektiv	20X
Velikost pixelu	0,69 $\mu\text{m}/\text{px}$

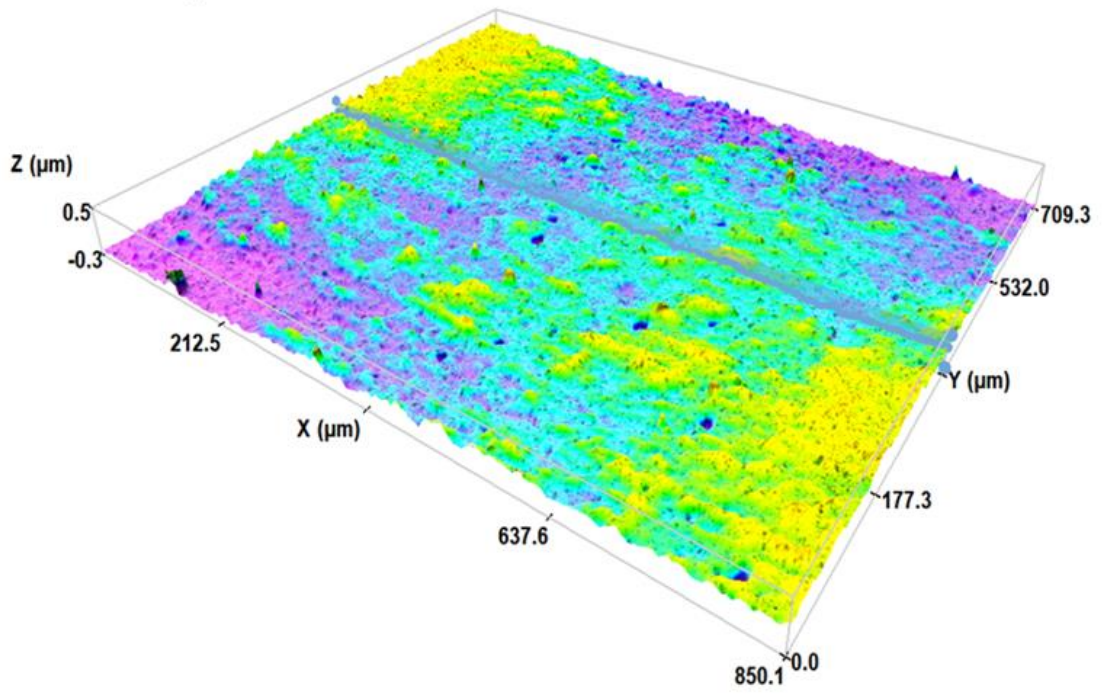


Obrázek 41: Geometrie povrchu substrátu (ČSN 19 830) a liniová analýza geometrií povrchu vyobrazená v grafu

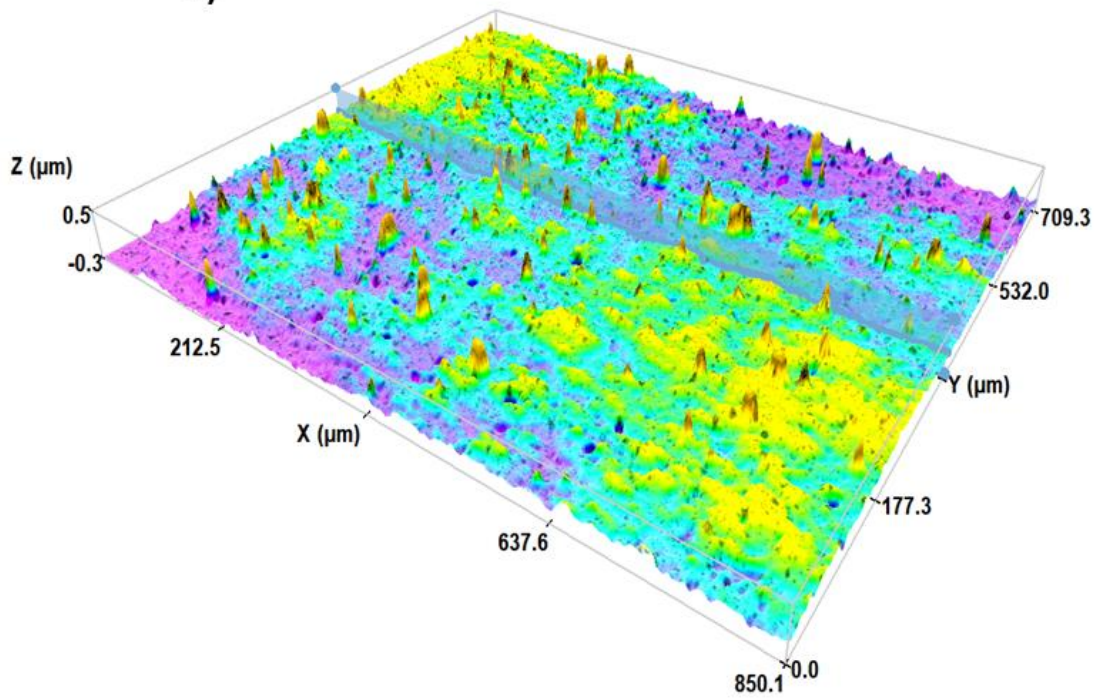




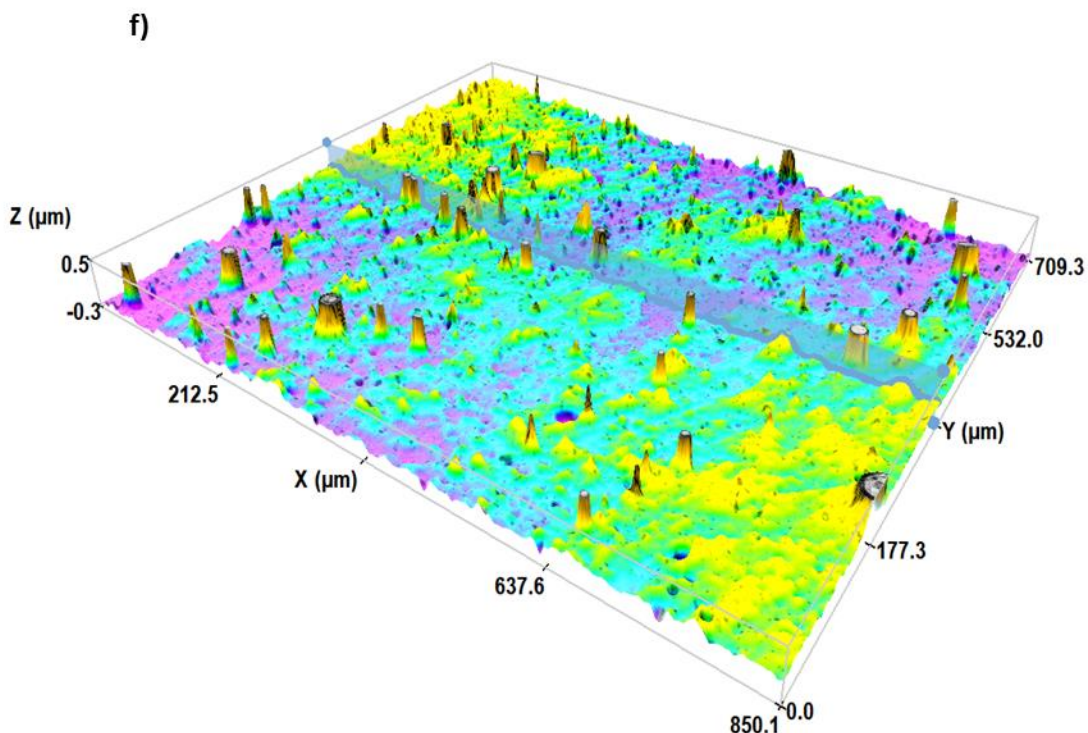
d)



e)







Obrázek 42: Naskenované snímky geometrického profilu jednotlivých vrstev: a) TiCrC, b) TiCrN, c) TiCrCN - 20, d) TiCrCN - 50, e) TiN, f) ZrN.

Tabulka 13: Přehled statisticky vyhodnocených parametrů drsnosti povrchu

Vzorek	Parametry drsnosti povrchu [nm]				
	Sa	Sz	Sq	Sv	Sp
ČSN 19830	54,9 ± 3,3	411,3 ± 29,2	71,5 ± 4,0	195,6 ± 23,4	215,7 ± 20,6
TiN	66,9 ± 3,4	761,6 ± 167,2	90,2 ± 4,2	228,4 ± 18,7	533,2 ± 170,6
TiCrC	62,8 ± 1,3	539,7 ± 52,4	79,8 ± 1,4	214,5 ± 13,1	325,3 ± 45,2
TiCrN	62,0 ± 6,2	539,4 ± 182,2	81,2 ± 9,2	294,9 ± 172,0	244,5 ± 30,6
TiCrCN-20	60,3 ± 3,9	431,1 ± 34,2	77,0 ± 4,7	208,4 ± 36,9	222,8 ± 5,9
TiCrCN-50	59,5 ± 3,6	435,7 ± 35,3	76,7 ± 5,5	202,9 ± 25,8	232,8 ± 10,4
ZrN	69,1 ± 2,9	931,1 ± 236,0	96,7 ± 7,2	243,7 ± 18,0	687,4 ± 248,4

Kde jednotlivé výškové parametry popsány normou ISO 25178:

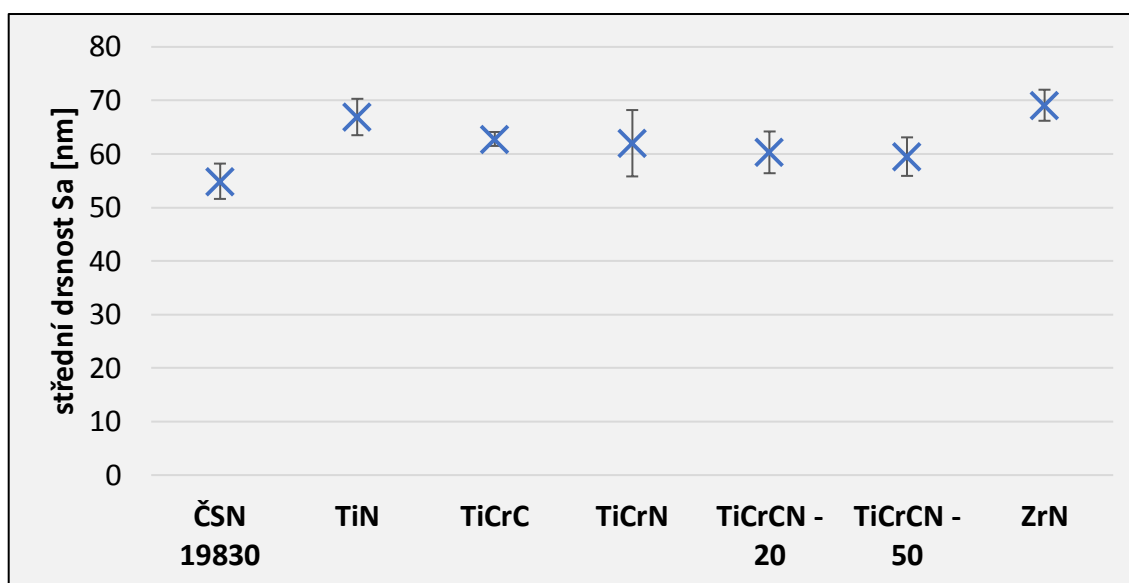
Sa = Průměrná aritmetická výška povrchu

Sz = Největší výška

Sq = Průměrná kvadratická výška povrchu

Sv = Největší hloubka prohlubně

Sp = Největší výška výstupku



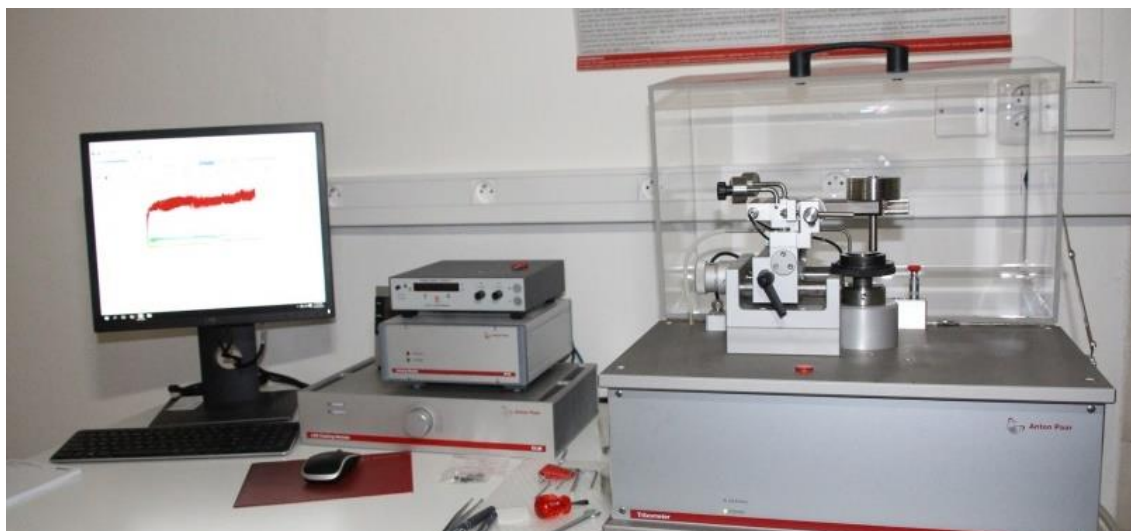
Obrázek 43: Grafické porovnání střední hodnoty drsnosti povrchu vzorků

### 8.5.3 AFM

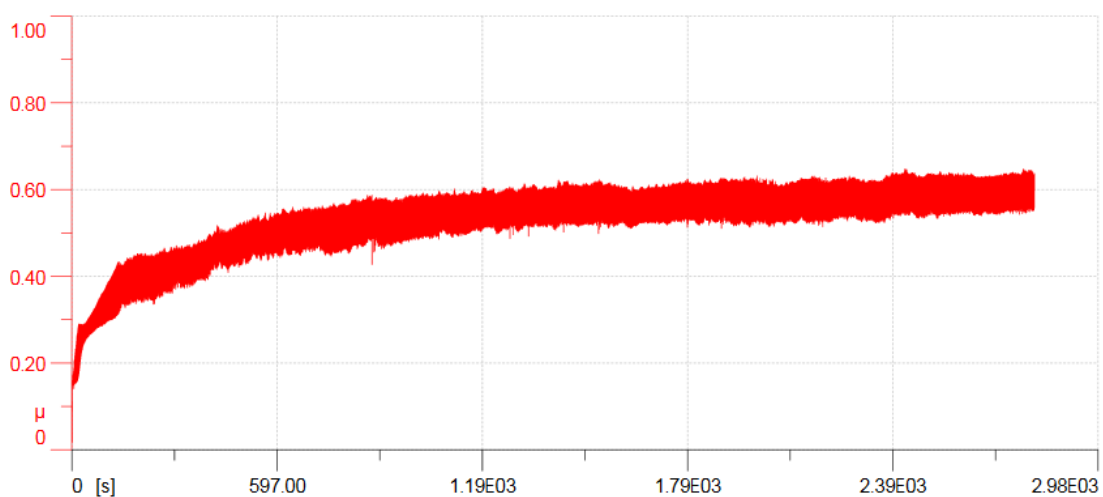
Pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) byla vyhodnocena průměrná drsnost na snímané ploše 10 x 10  $\mu\text{m}$ . Výsledek testu je uveden v příloze (obr. 54).

## 8.6 Analýza tribologických vlastností

Pro testování tribologických vlastností byla využita metoda *Ball-on-Disc* test na zařízení tribometru pro suché i kapalně prostředí od firmy Anton Paar (obr. 50). Princip zkoušky spočívá v rotaci pevně uchyceného vzorku (disc), který je určitou silou zatížen pevně uchyceným tělískem tvaru kuličky (ball) po určitý čas. Během zkoušky dochází k opotřebení třecích dvojic a při procesu jsou tribometrem zaznamenávány dynamické odezvy, ze kterých lze vyhodnotit především koeficient tření a jeho změny (obr. 44). Testování vzorků bylo provedeno za podmínek uvedených v tab.14. Pro vyhodnocení parametrů opotřebení třecích dvojic byl využit 3D optický profilometr S – neox značky Sensofar metrology a statisticky zpracované údaje včetně hodnot CoF byly zaznamenány do tab. 15, grafické porovnání opotřebení a koeficientů tření vzorků (obr. 45 až obr.47) a souhrnný grafický záznam CoF vzorků je na obr. 48. Snímky opotřebení vrstev a kuličky jsou na obr. 49.



Obrázek 50: Tribometr pro suché i kapalně prostředí



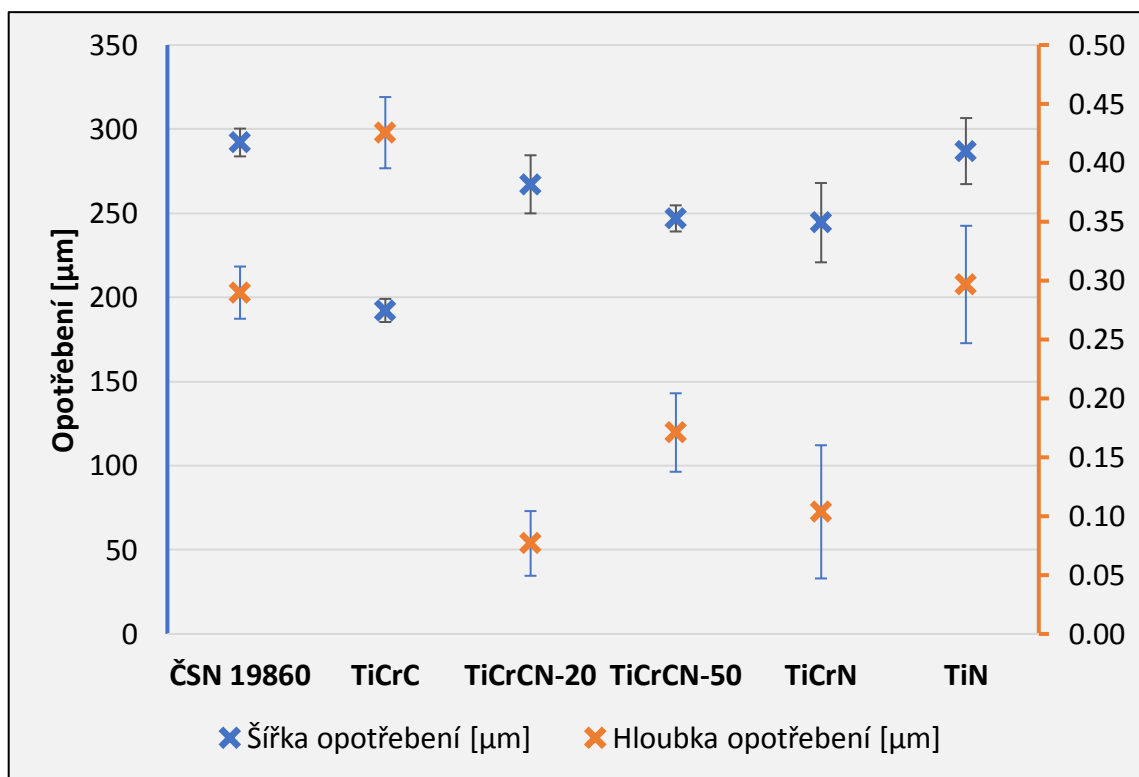
Obrázek 44: Ukázka grafického záznamu koeficientu tření v závislosti na čase (vrstva TiCrN).

Tabulka 14: Přehled parametrů testování na tribometru.

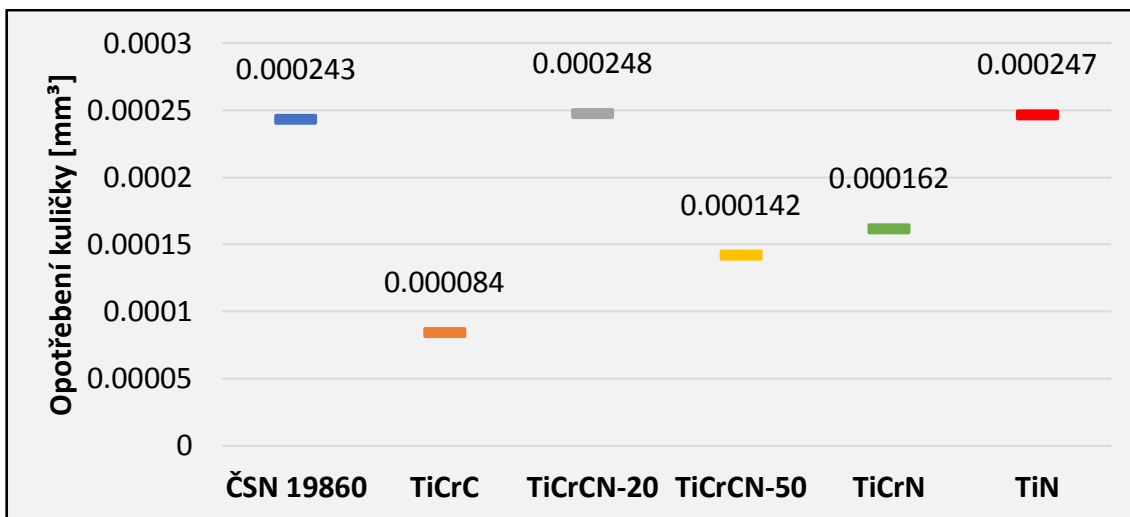
Parametry testu	
Materiál kuličky	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Průměr kuličky	6 mm
Zatížení	10 N
Rádus tribologické stopy	8 mm
Rychlost rotace	60 ot/min
Pracovní teplota	37 °C
Teplota okolí	24 °C
Vlhkost	24 %
Doba experimentu	50 min
Mód	jednosměrný

Tabulka 15: Přehled statisticky zpracovaných hodnot výsledků tribologie

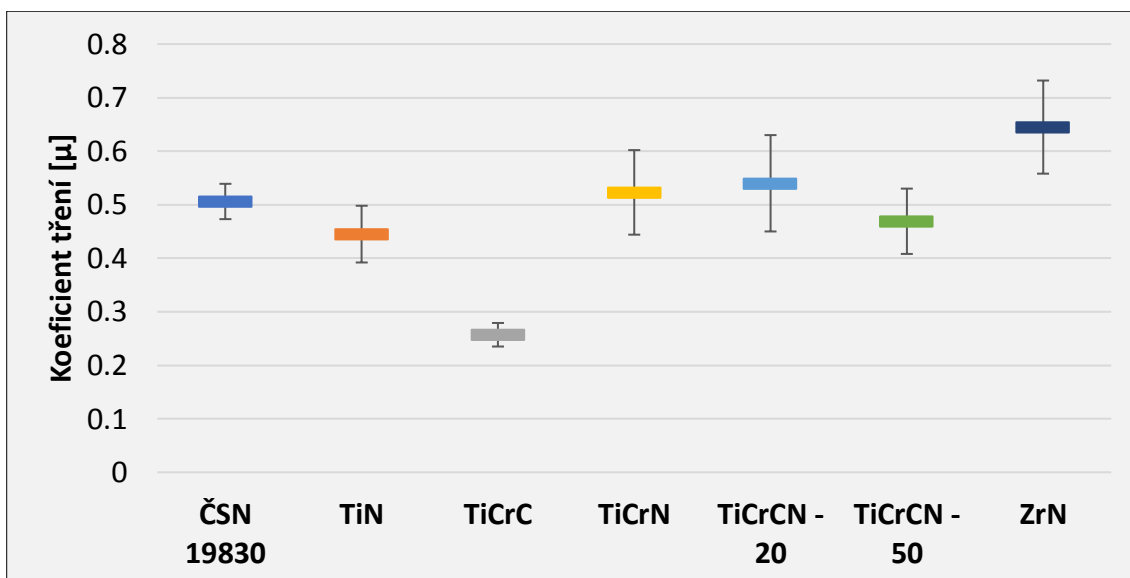
Vzorek	Šířka opotřebení [μm]	Hloubka opotřebení [μm]	Opotřebení kuličky [ $\cdot 10^{-4} \text{mm}^3$ ]	Koeficient tření [μ]
ČSN 19830	292,1 ± 8,3	0,29 ± 0,02	2,43	0,51 ± 0,03
TiN	287,0 ± 19,6	0,30 ± 0,05	2,47	0,45 ± 0,05
TiCrC	192,3 ± 6,9	0,43 ± 0,03	0,84	0,26 ± 0,02
TiCrN	244,4 ± 23,6	0,10 ± 0,06	1,62	0,52 ± 0,08
TiCrCN-20	267,2 ± 17,3	0,08 ± 0,03	2,48	0,54 ± 0,09
TiCrCN-50	247,0 ± 7,8	0,17 ± 0,03	1,42	0,47 ± 0,06
ZrN	1057,4 ± 7,5	5,94 ± 0,45	231,97	0,65 ± 0,09



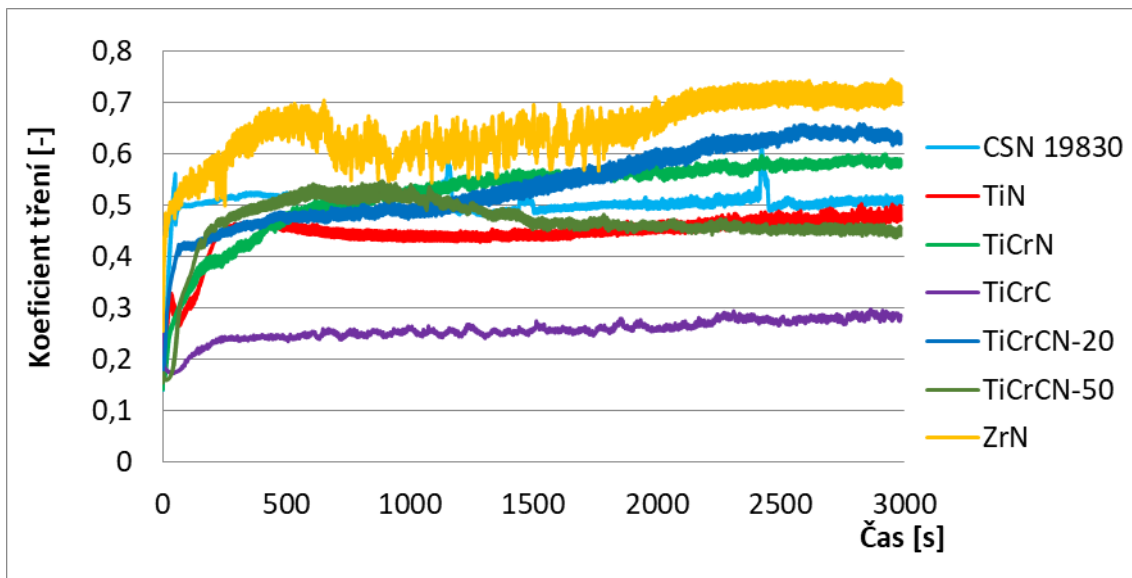
Obrázek 45: grafické porovnání opotřebení vzorků



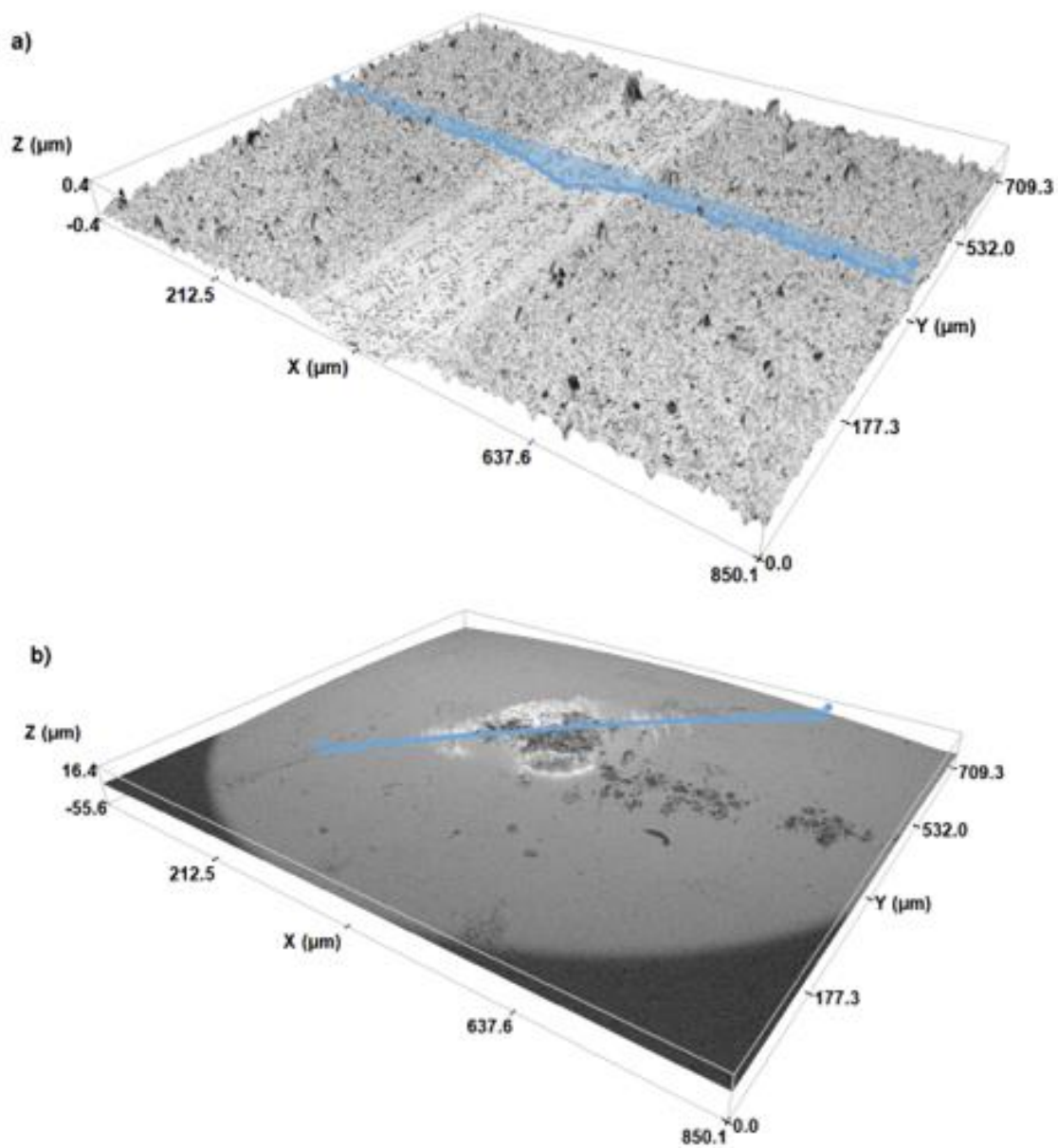
Obrázek 46: Grafické porovnání opotřebení kuličky.



Obrázek 47: Grafické porovnání koeficientu tření vzorků.



Obrázek 48: Souhrný grafický záznam koeficientu tření v závislosti na čase



Obrázek 49: Ukázka opotřebení třecí dvojice: a) opotřebení vrstvy TiCrC, b) opotřebení korundové kuličky

## 9 Diskuse a shrnutí výsledků

V experimentální části této diplomové práce byly zkoumány především mechanické vlastnosti tenkých vrstev s ohledem na jejich tribologické chování a životnosti. Vzorčky tenkých vrstev byly připraveny depozicí elektického obloukového napařování (Arc-PVD) bez využití elektromagnetického filtru a řízeného oblouku k eliminaci makročásteček. Pro tuto metodu je tvorba makročásteček (tzv. dropletů) charakteristická, což bylo potvrzeno v průběhu řešení diplomové práce.

Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie byly pořízeny snímky povrchu tenkých vrstev, ze kterých je zřejmý výskyt dropletů (obr. 21 až obr. 25). Subjektivním hodnocením se jeví nejčastější výskyt makročásteček na povrchu vrstvy TiCrC s velikostí cca. do 2  $\mu\text{m}$ . Velké nepříliš četné makročástečky jsou pozorovatelné u vrstev ZrN a TiN s velikostí do 10  $\mu\text{m}$ . Vrstva TiCrN je na povrchu velmi čistá s maximální velikostí málo četných dropletů do 1  $\mu\text{m}$ , také vrstva TiCrCN-50 vypadá na povrchu hladce, ale je zde patrnější výskyt drobných „kráterů“ o průměru 2  $\mu\text{m}$ . Koncentrace zbytkových napětí v místech výskytu kapiček vede k porušení soudržnosti mezi kapkou a základní vrstvou, což vede k porušení dropletů a vzniku tzv. „kráterů“. Kromě viditelných kráterů a kulovitých makročásteček na povrchu vzorků nejsou patrné žádné ostatní defekty (myšleno: trhliny, odhalení substrátu apod.).

Kontrolu homogenity tenkých vrstev na elektronovém mikroskopu předcházela metalografická příprava vzorků rozříznutím, zalitím do vodivé pryskyřice, vybroušením a vyleštěním. Na snímcích pořízených naskenováním řezu vrstvy byly opět odhaleny makročástečky na povrchu i ve struktuře vrstvy, ale také defekty ve formě delaminací vrstvy (obr. 52) v určité hloubce pod povrchem. Makročástečky ve struktuře vrstvy byly odhaleny pouze u povlaků TiCrC a ZrN (obr. 27 a obr. 51). U vrstvy TiCrC je dobře vidět jak Ti makročástečky rostla již od počátku depozice adhezní vrstvičky a hned po jejím utvoření započal růst makročástečky Cr. Téměř u všech vzorků (nejvíce však u TiCrC a ZrN, respektive obr. 52 a obr. 51) jsou v řezu znatelná poškození formou delaminací vrstvy, které zasahují do přibližné hloubky 1/3 až 1/2 tloušťky tenkého povlaku. Tyto delaminace však mohli vzniknout metalografickou přípravou vzorků (např. řezáním) spolu s vlivem vnitřní zbytkové napjatosti vrstev. Nejlepší homogenitu (souvislou strukturu povlaku v řezu) lze pozorovat u vrstvy TiN (obr. 53), a také TiCrCN-50, která je navíc velice zajímavá svojí skladbou. Lze předpokládat, že homogenita vrstev může



mít značný vliv na analyzované mechanické a tribologické vlastnosti. Na pravidelný růst vrstvy během procesu povlakování má vliv i samotný povrch substrátu před depozicí.

Na snímku z elektronového mikroskopu je patné, že se jedná o gradientní vrstvy (obr. 50). U žádné ze zkoumaných vrstev nebylo pozorováno poškození v místě kontaktu vrstvy se substrátem, až na praskliny a dutiny v okolí makročástice u vrstev TiCrC a ZrN. Kromě samotné vrstvy je na snímcích viditelná i deponovaná adhezivní mezivrstva (obr. 52), která je nanesená na povrch substrátu pro zlepšení adheze mezi základní vrstvou a podkladovým materiálem.

Pomocí elektronového mikroskopu bylo také stanoveno kvantitativní a kvalitativní chemické složení vrstvy metodou EDX analýzy. Touto metodou bylo zjištěno, že všechny vrstvy vykazují velmi dobrou stechiometrii (tab.5), tedy vyvážený poměr prvků na základě atomového zastoupení. Nejlepší úroveň stechiometrie bylo dosaženo u vrstvy TiN v poměru Ti/N 49,5/50,5. V řezu vrstvou byla provedena liniová EDX analýza, která je pouze orientační a poukazuje na zastoupení prvků v dané hloubce (obr. 28). Nelze však určit přesné stanovení daných prvků v určité hloubce, jelikož elektronový svazek má průměr cca. 1  $\mu\text{m}$ , vybudí tedy signály z relativně velké plochy (vůči tloušťce vrstvy).

Plošná EDX analýza posloužila také k vyhodnocení chemického složení povrchu substrátu (ocel ČSN 19830, (obr. 15)). Na jednotlivých snímcích chemického kontrastu (obr. 16) jsou vidět shluky Mo+W, Fe+Cr, V+C, V+Mo v měřítku přibližně 5  $\mu\text{m}$  u wolframu. V případě že se jedná o fáze mohl by charakter vazby deponované vrstvy k povrchu každého zrna být jiný, což by mohlo mít výrazný vliv např. na mikroadhezi. Tvrzení může být zatíženo chybou vybuděných signálů z různých hloubek povrchu, protože chemický kontrast je závislý především na atomové hmotnosti zkoumaných prvků (v periodické tabulce je C na 6. pozici, Cr na 24, W na 74).

## 9.1 Adhezně – kohezivní chování

Vrstvy na substrátu je potřeba hodnotit jako komplexní systém. Přílnavost vrstvy k substrátu je velmi důležitou vlastností vazebních sil tohoto komplexu. Proto bylo provedeno měření adheze vrstvy k základnímu materiálu metodou scratch test, tzv. vrypovou zkouškou pomocí které byly vyhodnoceny kritické síly zatížení hrotu, při

kterých dochází k prvotnímu náznaku porušení vrstvy (Lc1) a kompletnímu porušení vrstvy (Lc3) viz tab. 10. Naměřené hodnoty (Lc1) se pohybují v rozsahu 19 - 30 N. Nejlepší odolnost proti porušení (největší přilnavost k substrátu) prokázaly vrstvy TiCrCN-50 a TiCrCN-20 (Lc1 = 30 a 29 N, a Lc3 = 64 a 63 N). Nejnížší kritické hodnoty adheze Lc1 = 19 N i Lc3 = 49 N byly naměřeny u vrstvy TiCrN. Nejvyšší kritická hodnota Lc3 = 79 N byla naměřená u vrstvy TiN (Lc1=25N).

Při hodnocení kritických adhezních sil může mít významný vliv také tloušťka vrstev, která byla hodnocena metodou Kalotest (tab. 11). Nejmenší tloušťka vrstvy byla naměřena u vrstvy TiCrCN-50 s hodnotou 1,59  $\mu\text{m}$ . Tloušťka ostatních vrstev je větší o 4 % (TiCrN), 8 % (TiCrCN-20), 44 % (TiN), 53 % (TiCrC) a 186 % (ZrN) s hodnotou 4,54  $\mu\text{m}$ . Tloušťka vrstev byla také potřebná znát pro stanovení hloubky indentace při měření nanotvrdosti povlaků.

## 9.2 Hodnocení mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti jako jsou nanotvrdost a modul pružnosti byly hodnoceny metodou nanoindentace. Na vrstvách byly naměřeny vysoké hodnoty nanotvrdosti v rozsahu 24–30 GPa (tab. 7). Nejnížší a nejvyšší hodnoty nanotvrdosti byly naměřeny u vrstvy TiCrC a TiCrCN-20.

Důležité je, že nástrojová ocel ČSN 19 830 se základně dodává v žíhaném stavu (na měkko) [56], po tepelném zpracování zakalením je tvrdost povrchu zvýšena o cca 282 %. Následným povlakováním je tvrdost navýšena oproti žíhanému stavu o 776 % TiCrC, o 814 % ZrN, o 830 % TiCrCN-50, o 867 % TiN, o 922 % TiCrN a nejvíc o 997 % u TiCrCN-20, což zajišťuje výrazně větší odolnost povrchu proti opotřebení.

U ocelového substrátu byl naměřen modul pružnosti s hodnotou 274 GPa. U vrstev byly naměřeny hodnoty v rozsahu 348-435 GPa u TiCrCN-50 a TiN, což je nárůst pružnosti o 27 a 58 %.

Z naměřených hodnot nanotvrdosti a modulu pružnosti vrstev byly vypočteny důležité ukazatele, tzv. index plasticity (H/E) a index vyjadřující odolnost proti plastické deformaci ( $H^3/E^2$ ), viz tab. 8. U ocelového substrátu byly vypočteny hodnoty H/E (0,015) a  $H^3/E^2$  0,038. U tenkých vrstev byly hodnoty H/E v rozmezí 0,059 (ZrN) a 0,075

(TiCrCN-20). Hodnoty  $H^3/E^2$  byly v rozsahu 0,087 (ZrN) a 0,168 (TiCrCN-20). Tyto ukazatele napovídají, jakým způsobem se budou sledované vrstvy chovat v průběhu tribologického procesu. Čím větší je hodnota indexů, tím lépe by vrstvy měly odolávat opotřebení.[25]

### 9.3 Hodnocení drsnosti povrchu

Hodnocení výškových parametrů drsnosti povrchu bylo provedeno pomocí konfokálního mikroskopu (tab. 13) a AFM (viz příloha obr. 54). Pomocí konfokálního mikroskopu byla naměřena průměrná drsnost u ocelového substrátu  $S_a = 0,05 \mu\text{m}$  a u vrstev v rozsahu  $0,06 - 0,07 \mu\text{m}$  (TiCrCN-50 a ZrN). Drsnost povrchu se zvyšuje s rostoucí tloušťkou vrstev, což bylo potvrzeno hodnocením tenkých vrstev. Výjimku tvoří vrstva TiCrC, která má větší tloušťku a menší průměrnou drsnost povrchu než TiN. U vrstvy ZrN, ale i TiN vrstvy jsou výrazné i ostatní výškové parametry drsnosti především velikost výšky výstupků, což je patrné na obr.42 e) a f). Drsnost povrchu je parametr, který také ovlivňuje tribologické chování třecích dvojic.

### 9.4 Hodnocení tribologických vlastností vrstev

Ke zkoumání tribologického chování třecích dvojic byla využita metoda Ball-on-Disc na zařízení tribometru, při níž došlo k opotřebení vrstvy (disku) a protikusu (korundové kuličky  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Zkoumané hodnoty byly šířka a hloubka opotřebení vydroleného profilu (drážka vytvořená při kontaktu třecí dvojice) a také byla sledovaná hodnota součinitele tření. Hodnoty opotřebení třecích dvojic byly získány využitím konfokálního mikroskopu (tab. 15).

Nejvýraznější opotřebení vrstvy i kuličky bylo naměřeno u vrstvy ZrN, kde došlo k výraznému poškození substrátu dokonce do větší hloubky než u nenapovlakovaného substrátu. Poškození u ZrN vrstvy do hloubky substrátu bylo o 383 % větší než opotřebení samotného substrátu, šířka opotřebení byla o 262 % větší než u substrátu a opotřebení protikusu kuličky bylo cca. 93 - krát větší, než druhá nejméně opotřebovaná kulička (použitá proti vrstvě TiCrCN-20). Extrémní poškození bylo pravděpodobně způsobeno tím, že se do dráhy mezi kontaktní materiály dostaly tvrdé částice velkých výstupků vlastní vrstvy a působily dále jako abrazivo. Další příčinou mohl být výskyt velkých tvrdých

makročástic, což taky vedlo k rychlejšímu poškození vrstvy a zvýšení objemu vydroleného materiálu z povrchu. U tenké vrstvy ZrN došlo k velkému opotřebení, že k tomu dojde také napovídají naměřené hodnoty indexů  $H/E$  a  $H^3/E^2$ , u ZrN jsou ze všech vrstev nejnižší. Z důvodů extrémního opotřebení nebude dále vrstva ZrN hodnocena společně s ostatními vzorky.

Šířka a hloubka opotřebení substrátu byla  $292 \mu\text{m}$  a  $0,29 \mu\text{m}$  a opotřebení kuličky bylo  $2,43 \cdot 10^{-4} \text{mm}^3$ . Šířka opotřebení vrstev byla naměřena v rozmezí  $192\text{-}287 \mu\text{m}$  TiCrC a TiN. Hloubka opotřebení byla v rozsahu  $0,08\text{-}0,43 \mu\text{m}$  u vrstev TiCrCN-20 a TiCrC. Téměř žádné opotřebení kuličky bylo zjištěno u TiCrC s hodnotou  $0,84 \cdot 10^{-4} \text{mm}^3$ . Opotřebení kuličky u ostatních vrstev bylo o 69 % větší u TiCrCN-50, o 92 % TiCrN, o 189 % ČSN 19 830, o 194 % TiN a o 195 % u vrstvy TiCrCN-20. Z podstaty je hloubka opotřebení důležitější než šířka a předložených hodnot nemusí být uvedené opotřebení významné, pokud je tloušťka vrstvy dostatečná. Pro srovnání byla hloubka opotřebení vztažena k tloušťce vrstvy a bylo zjištěno, že opotřebení zasahuje do 5% tloušťky vrstvy TiCrCN-20, do 6% TiCrN, do 11 % TiCrCN-50, do 15 % TiN a nejvíce do 21 % u vrstvy TiCrC. Při porovnání s hodnotami  $H^3/E^2$  bylo zjištěno, že existuje vztah mezi mírou opotřebení a tímto poměrem. Závislost byla potvrzená na 100 %. Je možné konstatovat, že z měření pomocí nanoindentoru, lze získat hodnoty  $H^3/E^2$ , které předurčují odolnost materiálu vůči opotřebení. Lépe odolávají opotřebení vrstvy s větší hodnotou  $H^3/E^2$ .

Ačkoliv opotřebení vrstev bylo největší u TiCrC, lze toto opotřebení považovat za přijatelné, v podstatě došlo k „zahlazení“ výškových nerovností povrchu a mírnému prohloubení. Na zvýšené míry opotřebení této vrstvy měly pravděpodobně největší vliv četné makročástice v povrchu, které měly vliv i na zvýšení drsnosti povrchu (nízká hodnota  $S_q$ ). Kromě nejmenšího opotřebení korundové kuličky, je nutné poukázat na velmi nízké hodnoty součinitele tření  $\mu = 0,26$  u vrstvy TiCrC při kontaktu s kuličkou z materiálu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na obr. 44 je vidět ustálený koeficient tření této vrstvy v průběhu celého testu. U vrstev TiN a TiCrCN-50 byl pozorován podobný průběh koeficientu tření. Z počátku bylo tření nízké okolo hodnoty  $0,2\text{-}0,3$  a po 10 min testu se ustálilo okolo hodnoty  $0,45$ . Podobný průběh měli vrstvy TiCrN a TiCrCN-20, které začínaly na hodnotě okolo  $0,2$ , po 10 min. vzrostl koeficient tření na hodnotu  $0,45$  a dále pozvolna narůstal až do hodnoty okolo  $0,6$ . Největší koeficient tření byl zaznamenán u ZrN, který okamžitě vzrostl na hodnotu  $0,5$ , po 10 min. testu vzrostl na hodnotu  $0,65$  a po 30 min. se ustálil na hodnotě okolo  $0,7$ . Ocelový substrát měl od počátku testu hodnotu okolo  $0,5$

v celém průběhu, ale v jistých úsecích je patrné, že došlo zadrhnutí. Průměrné hodnoty součinitele tření jsou vůči vrstvě TiCrC o 73% větší u vrstvy TiN, o 81% TiCrCN-50, o 96 % ČSN 19830, o 100% u TiCrN, o 107 % TiCrCN-20 a u ZrN o 150 %.

Vrstvy deponované stejnou technologií (Arc-PVD), které mají podobné vlastnosti jako vrstvy použité v experimentální části této diplomové práce, jsou popsány ve člancích [57][58][59].

## Závěr

V rámci diplomové práce jsem zpracoval odbornou rešerši na téma přímo týkajícího se tenkých vrstev s ohledem na jejich depoziční metody a význam tenkých povlaků v různých oblastech průmyslu a medicíny. V teoretické části byly tenké vrstvy stručně popsány jako nanostrukturní látky s odlišnými vlastnostmi od látek makroskopických. Následoval popis těchto nanostruktur ve formě tenkých vrstev, možnosti jejich uplatnění ve vybraných oblastech průmyslu a jejich depoziční metody. Dále jsem popsal vlastnosti nově vytvořených vrstev a možnosti jejich analýzy. Tímto základem byla podložena experimentální část mé diplomové práce.

V experimentální části jsem pomocí špičkové techniky analyzoval mechanické vlastnosti vrstev s ohledem na jejich tribologické chování. Vrstvy byly deponovány metodou elektrického oblouku (Arc-PVD) na ocelovém substrátu z nástrojové oceli ČSN 19 830. Po řadě testů následovala diskuse výsledků a závěrem je následující zhodnocení:

- vrstvy jsou napovlakovány obecně s velmi dobrou homogenitou a uspokojivou stechiometrií, vykazují dobré hodnoty adheze a vysoké hodnoty tvrdosti a modulu pružnosti,
- při tribologickém testu nedošlo k odhalení substrátu u žádné vrstvy až na výjimku vrstvy ZrN,
- nejlepší výsledek kluzných vlastností z pohledu součinitele tření byl u vrstvy TiCrC
- s jistotou lze uzнат vrstvy jako nejvíce odolné a vhodné pro aplikace do adhezivně-abrazivního prostředí, vrstvy s nejlepšími výsledky indexu plasticity, rezistivity vůči plastické deformaci, adhezně-kohezního chování a s nejmenší tloušťkou:
  1. TiCrCN-20
  2. TiCrCN-50
  3. TiCrN.
- Přednosti a nedostatky ostatních vrstev:

4. TiN - výborná stechiometrie, adheze vrstvy, ale větší drsnost povrchu,
  5. TiCrC – nejmenší opotřebení kuličky, ale největší hloubka opotřebení vrstvy, výskyt defektů ve struktuře
  6. ZrN – nejtlustší vrstva, dobrá adheze, ale výrazné selhání vrstvy při tribologickém testu, nejvyšší hodnota koeficientu tření a výskyt defektů ve struktuře.
- V tomto výzkumu platí pravidlo: čím tenčí je tenká vrstva, tím lepší jsou výsledky mechanicko – tribologických vlastností.

Analýza mechanických a tribologických vlastností byla pouze jako základní výzkum, aby vzorky vrstev testovaných v experimentální části bylo možné aplikovat v reálném prostředí průmyslu. Musela by být provedena řada dalších důležitých testů, např. teplotní odolnost, kde by tloušťka vrstvy mohla hrát důležitou roli. Potom by vrstva ZrN, která v řadě testů nejvíce slehala mohla hrát důležitou roli. Dalším důvodem proč tuto vrstvu nevykloučovat z možného testování je chemická či biochemická reaktivita, která může být využita v řadě aplikací.

## Literatura

- [1] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-579-x.
- [2] SEDLÁČEK, Vladimír. *Povrchy a povlaky kovů*. Praha: Ediční středisko ČVUT, 1992. ISBN 80-01-00799-5.
- [3] DAĐOUREK, Karel. *Vybrané technologie povrchových úprav*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN 978-80-7372-168-8.
- [4] 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.
- [5] KADLEC, Jaromír. *Metodika hodnocení vlastností duplexních povlaků*. Univerzita obrany v Brně, Katedra strojírenství, 2006. 28 s
- [6] FIALA, Jaroslav a Ivo KRAUS. *Povrchy a rozhraní*. 2. přepracované vydání. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2016. ISBN 978-80-01-05881-7.
- [7] ŠÍMA, M. a M. JÍLEK. *Vytváření otěruvzdorných povlaků na nástrojích technologií PVD. Elektronická učebnice (ELUC)* [online]. Olomouc [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: [https://eluc.kr-olomoucky.cz/uploads/attachments/302/Technologie\\_PVD.pdf](https://eluc.kr-olomoucky.cz/uploads/attachments/302/Technologie_PVD.pdf)
- [8] HOLLSTEIN, F., D. KITTA, P. LOUDA, F. PACAL a J. MEINHARDT. *Investigation of low-reflective ZrCN-PVD-arc coatings for 11 application on medical tools for minimally invasive surgery* [online]. 2001 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/248235932\\_Investigation\\_of\\_low-reflective\\_ZrCN-PVD-arc\\_coatings\\_for\\_application\\_on\\_medical\\_tools\\_for\\_minimally\\_invasive\\_surgery](https://www.researchgate.net/publication/248235932_Investigation_of_low-reflective_ZrCN-PVD-arc_coatings_for_application_on_medical_tools_for_minimally_invasive_surgery). Research.



- [9] HORÁK, M. *Příprava a hodnocení plazmaticky nanášených vysokoteplotních vrstev pro využití v jaderné energetice*: Diplomová práce. Liberec: Technická univerzita Liberec, fakulta strojního inženýrství, 2015. 109 s. Vedoucí práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc.
- [10] BLAŽEK, T. *Studium vlastností tenkých vrstev a jejich aplikace v medicíně*: Diplomová práce. Liberec: Technická univerzita Liberec, fakulta strojního inženýrství, 2015. 85 s. Vedoucí práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc.
- [11] PLUHARŮ, Jaroslav a Josef KORITTA. *Strojírenské materiály*. 2., přeprac. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1977. Řada strojírenské literatury.
- [12] LUGSHNEIDER, E., et. al. *Arc PVD-coated cutting tools for modern machining applications*, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 94–95, 641-646 s, ISSN 0257-8972. [online]. 1997 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897297005197>
- [13] JAHODOVA, V. et. al. *Mechanical, tribological and corrosion properties of CrBN films deposited by combined direct current and radio frequency magnetron sputtering*, *Thin Solid Films*, Vol. 544, ,335-340 s, ISSN 0040-6090. [online]. 2013 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609013003738>
- [14] LEDRAPPIER, F., L. HOUZE, C. HEAU a J. GERSTENBERGER. *TENKÉ POVLAKY PRO SNÍŽENÍ ZTRÁT TŘENÍM: TRIBOLOGIE POVLAKŮ TYPU DLC* [online]. Hradec nad Moravicí, 2008 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z:  
[http://metal2013.tanger.cz/files/proceedings/metal\\_08/Lists/Papers/091.pdf](http://metal2013.tanger.cz/files/proceedings/metal_08/Lists/Papers/091.pdf)
- [15] *Oddělení povrchového inženýrství: Tenké vrstvy* [online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf).  
 Prezentace. Západočeská univerzita v Plzni.

- [16] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. 2009. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2009. ISBN 978-80-7043-668-1.
- [17] *ANGSTROM ENGINEERING: ELECTRON BEAM EVAPORATION: OVERVIEW* [online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: [https://angstromengineering.com/tech/electron-beam-evaporation/?utm\\_campaign=Main\\_Angstrom\\_Search&utm\\_medium=cpc&utm\\_source=ebeam\\_group&gclid=CjwKCAjw2uf2BRBpEiwA31VZj\\_DuMGHI\\_Xdpy5pw6Fux1Hr6-zrfaI7q-Wzg\\_Dtjlvq-k85fKCv75QRoCYUIQAvD\\_BwE](https://angstromengineering.com/tech/electron-beam-evaporation/?utm_campaign=Main_Angstrom_Search&utm_medium=cpc&utm_source=ebeam_group&gclid=CjwKCAjw2uf2BRBpEiwA31VZj_DuMGHI_Xdpy5pw6Fux1Hr6-zrfaI7q-Wzg_Dtjlvq-k85fKCv75QRoCYUIQAvD_BwE)
- [18] KOPECKÝ, Dušan, Martin VRŇATA a Jitka KOPECKÁ. LASEREM INDUKOVANÁ DEPOZICE ORGANICKÝCH MATERIÁLŮ. *Chemické listy* [online]. 2014,, 190 [cit. 2020-06-08]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015\\_03\\_183-190.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_03_183-190.pdf)
- [19] *Tenké vrstvy*. [online]. [cit. 2020-06-02] Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_fel\\_1.pdf](https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf)
- [20] HUGHES, Matt. What is DC Sputtering? *The Global Source SEMICOR: Complete Solutions for Standard and Custom Vacuum Deposition* [online]. 2016, 26.11.2016 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: [www.semicore.com/news/94-what-is-dc-sputtering](http://www.semicore.com/news/94-what-is-dc-sputtering)
- [21] *DENTON VACUUM - Enabling Innovation: Ion Beam Sputtering - IBS Solutions* [online]. 2020 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <https://www.dentonvacuum.com/products-technologies/ion-beam/>
- [22] *HCVAC: HIPIMS and HIPIMS+* [online]. 2014 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <https://www.hcvacuum.com/node/64>
- [23] OTT, Michal. *Naprašování a napařování vodivých vrstev* [online]. Praha, 2018 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/76951/F3-BP-2018-Ott-Michal-Naprasovani%20a%20naparovani%20vodivych%20vrstev.pdf?sequence=-1>. Bakalářská práce. ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE.

- [24] KŘÍŽ, Antonín. *MECHANICKÉ VLASTNOSTI SYSTÉMU TENKÁ VRSTVA-SUBSTRÁT S ROZDÍLNOU TLOUŠŤKOU TiN*. *Metal 2001* [online]. Ostrava, 2001 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: [http://metal2013.tanger.cz/files/proceedings/metal\\_01/papers/83.pdf](http://metal2013.tanger.cz/files/proceedings/metal_01/papers/83.pdf)
- [25] NOVÁK, Petr. *MECHANICKÉ A TRIBOLOGICKÉ VLASTNOSTI TENKÝCH UHLÍKOVÝCH VRSTEV OBSAHUJÍCÍCH VYBRANÉ KOVY* [online]. Plzeň, 2012 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: [https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/5443/1/petr\\_novak\\_disertacni\\_prace\\_2012.pdf](https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/5443/1/petr_novak_disertacni_prace_2012.pdf). Disertační práce. Západočeská univerzita v Plzni Fakulta aplikovaných věd. Vedoucí práce Prof. Ing. Jindřich Musil, DrSc.
- [26] SOSNOVÁ, Martina. *Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně - kohezivního a tribologického chování*. [online]. Plzeň, 2006 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: [docplayer.cz/4650173-Frvs-1230-2006-kluzne-vrstvy-a-metody-hodnoceni-adhezivne-kohezivniho-a-tribologickeho-chovani.html](http://docplayer.cz/4650173-Frvs-1230-2006-kluzne-vrstvy-a-metody-hodnoceni-adhezivne-kohezivniho-a-tribologickeho-chovani.html). Disertační práce. ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI. Vedoucí práce Doc. Dr. Ing. Antonín Kříž.
- [27] HELEBRANT, František, Ladislav HRABEC a Jan BLATA. *PROVOZ, DIAGNOSTIKA A ÚDRŽBA STROJŮ Tribologie: Tribologie, základní pojmy* [online]. Ostrava, 2013 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <http://interdiago.vsb.cz/kom/upload/12-Provoz,%20diagnostika%20a%20údržba%20strojů%2004.pdf>. Studijní materiál. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.
- [28] CZICHOS, SAITO a SMITH. *Springer Handbook of Metrology and Testing*. 2. Springer, 2011. ISBN 978-3-642-16641-9.
- [29] *Surfaces and interfaces* [online]. [cit. 2020-05-31] Dostupné z: <https://physicsworld.com/a/negative-friction-surprises-researchers/>
- [30] MRKVICA, Ivan a Václav MORAVEC. *Úpravy břitů a povrchů rezných nástrojů*. *MM Spektrum* [online]. 20.6.2007, 58 [cit. 2020-05-31]. ISSN 070601. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/upravy-britu-a-povrchu-reznych-nastroju.html>

- [31] SUCHÁNEK, Jan. *Tribotechnika: Adhezivní opotřebení. Tribotechnika* [online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: [www.tribotechnika.sk/tribotechnika-22010/adhezivni-opotrebeni.html](http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-22010/adhezivni-opotrebeni.html)
- [32] *Opotřebení strojních soustav* [online]. [cit. 2020-05-31] <http://www.elearn.vsb.cz/archivcd/FS/TU/TU/4kapitola.pdf>
- [33] SUCHÁNEK, Jan. *Tribotechnika: Abrazivní opotřebení. Tribotechnika* [online]. [cit. 2020-05-31] Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-12010/abrazivni-opotrebeni-kovovych-materialu.html>
- [34] SUCHÁNEK, Jan. *Tribotechnika: Erozivní opotřebení. Tribotechnika* [online]. [cit. 2020-05-31] Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-32010/erozivni-opotrebeni-a-volba-kovovych-materialu-v-praxi-1cast.html>
- [35] SUCHÁNEK, Jan. *Tribotechnika: Kavitační opotřebení. Tribotechnika* [online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: [www.tribotechnika.sk/tribotechnika-22010/adhezivni-opotrebeni.html](http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-22010/adhezivni-opotrebeni.html)
- [36] LASEK, Stanislav. *Základy degradačních procesů*. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2013. ISSN 978-80-248-3373-6.
- [37] SUCHÁNEK, Jan. *Tribotechnika: Vibrační opotřebení. Tribotechnika* [online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: [www.tribotechnika.sk/tribotechnika-22010/adhezivni-opotrebeni.html](http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-22010/adhezivni-opotrebeni.html)
- [38] Fretting. *NSKEurope* [online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <https://www.nskeurope.com/en/services/troubleshooting/damage-by-type/fretting.html>
- [39] BOIADJIEV, I., J. WITZIG, T. TOBIE a K. STAHL. *Tooth Flank Fracture – Basic Principles and Calculation Model for a Sub-Surface-Initiated Fatigue Failure Mode of Case-Hardened Gears*. Gear technology [online]. 2015 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: [https://www.geartechnology.com/articles/0815/Tooth\\_Flank\\_Fracture\\_-](https://www.geartechnology.com/articles/0815/Tooth_Flank_Fracture_-)

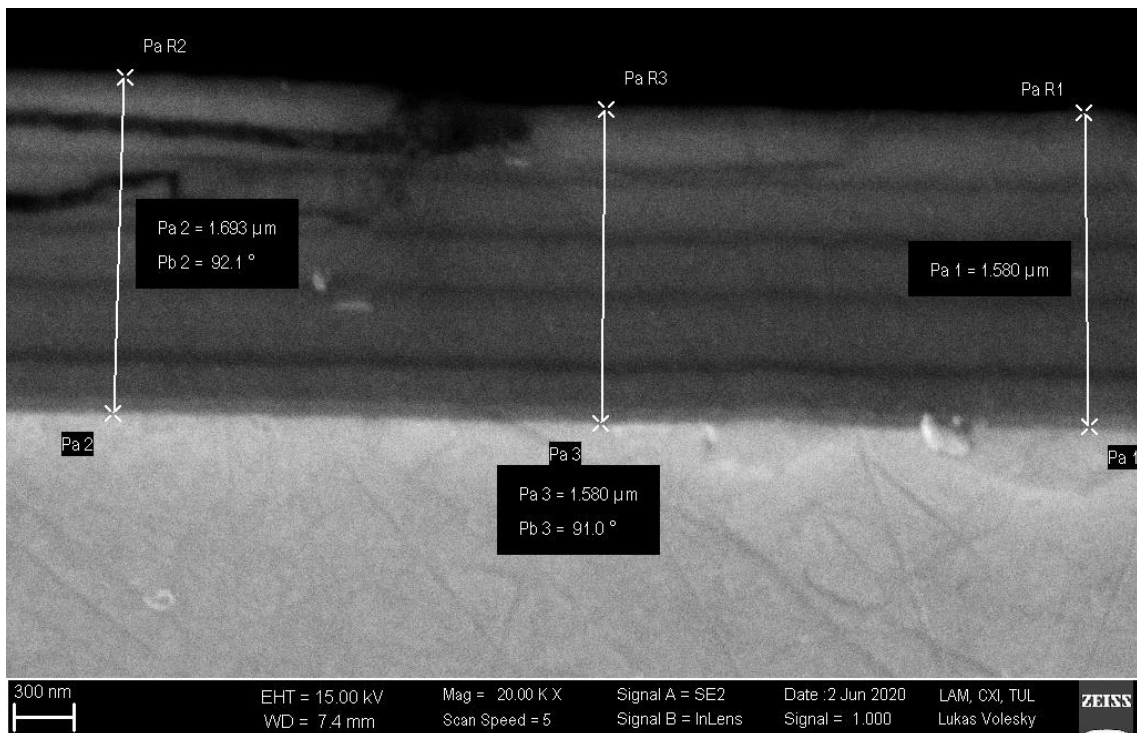
\_Basic\_Principles\_and\_Calculation\_Model\_for\_a\_Sub-Surface-Initiated\_Fatigue\_Failure\_Mode\_of\_Case-Hardened\_Gears/

- [40] TABOR, David. *Mechanical Design Handbook* [online]. England, 2006 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: [160592857366.free.fr/joe/ebooks/Mechanical%20Engineering%20Books%20Collection/HAND%20BOOKS\\_MECHANICAL/Mechanical/0071481133\\_ar007.pdf](https://160592857366.free.fr/joe/ebooks/Mechanical%20Engineering%20Books%20Collection/HAND%20BOOKS_MECHANICAL/Mechanical/0071481133_ar007.pdf)
- [41] KADLEC, Jaromír. *Metodika hodnocení vlastností duplexních povlaků* Brno 2006. ISBN 978-80-7231-266-5
- [42] OLIVER, W.C. a G.M. PHARR. *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology* [online]. Cambridge University, 2011, 2004, (1) [cit. 2020-06-02]. DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>.
- [43] KŘÍŽ, Antonín. *Hodnocení vlastností tenkých vrstev nitridu kovu* [online]. [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/HODNOCENI\\_VLASTNOSTI\\_TENKYCH\\_VRSTEV\\_%20NITRIDU\\_KOVU.pdf](https://www.opi.zcu.cz/HODNOCENI_VLASTNOSTI_TENKYCH_VRSTEV_%20NITRIDU_KOVU.pdf)
- [44] VODIČKOVÁ, Věra. *Rastrovací elektronová mikroskopie: Instrumentace, vliv parametrů* [online]. [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: [https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/1339/mod\\_resource/content/2/ELMI\\_1\\_instrumentace.pdf](https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/1339/mod_resource/content/2/ELMI_1_instrumentace.pdf)
- [45] *Encyklopedie fyziky: Interakce elektronů se vzorkem* [online]. 2006 [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main/article/view/1678-interakce-elektronu-se-vzorkem>
- [46] NĚMEČEK, Jiří. *Metody skenovací elektronové mikroskopie SEM a analytické techniky* [online]. Praha [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: [http://ksm.fsv.cvut.cz/~nemecek/teaching/dmpo/lectures/D32MPO\\_02.pdf](http://ksm.fsv.cvut.cz/~nemecek/teaching/dmpo/lectures/D32MPO_02.pdf). ČVUT Praha.

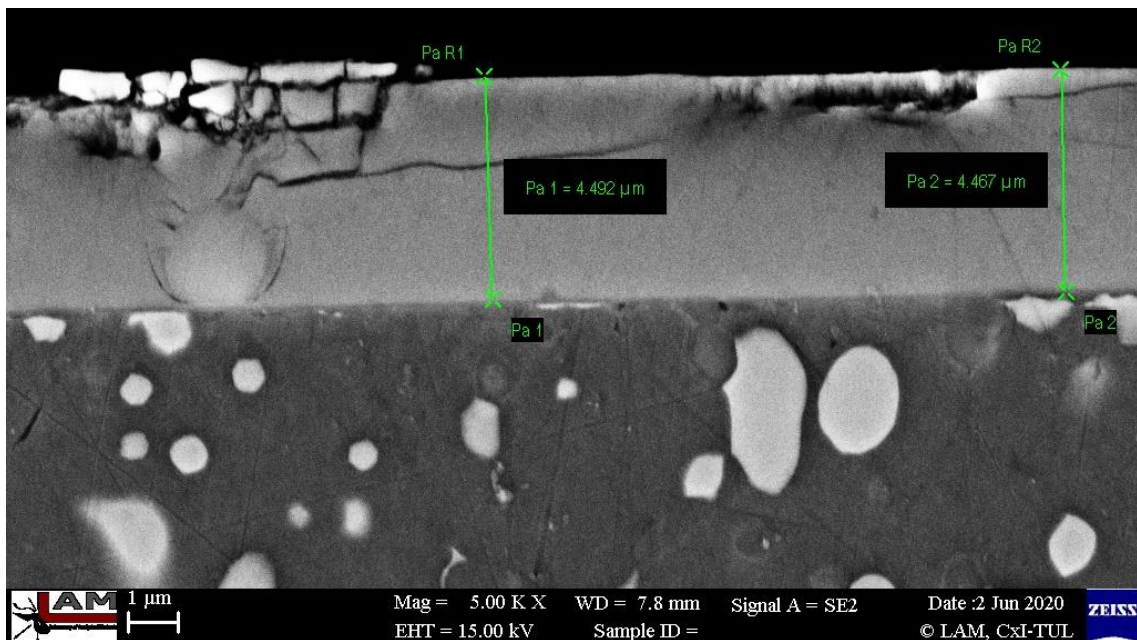
- [47] SOUČEK, Pavel. *Analýza vrstev pomocí elektronové spektroskopie a podobných metod* [online]. 2010 [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: [https://www.physics.muni.cz/~dorian/Soucek\\_Elektronova\\_mikroskopie.pdf](https://www.physics.muni.cz/~dorian/Soucek_Elektronova_mikroskopie.pdf)
- [48] *Elektronová mikroskopie a mikroanalýza*. [online]. [cit. 2020-06-02] [https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/610/mod\\_resource/content/1/Elektronova\\_mikroskopie\\_a\\_mikroanaliza.pdf](https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/610/mod_resource/content/1/Elektronova_mikroskopie_a_mikroanaliza.pdf)
- [49] *WikiSkripta: Konfokální mikroskop* [online]. 2005 [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: [https://www.wikiskripta.eu/w/Konfokální\\_mikroskop](https://www.wikiskripta.eu/w/Konfokální_mikroskop)
- [50] *Konfokální mikroskop* [online]. [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: [fyzika.fce.vutbr.cz/file/kusak/konfokalni\\_mikroskopie.pdf](http://fyzika.fce.vutbr.cz/file/kusak/konfokalni_mikroskopie.pdf)
- [51] KUBÍNEK, Roman, Milan VŮJTEK a Renata HOLUBOVÁ. *Mikroskopie atomárních sil* [online]. Olomouc [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: [atmilab.upol.cz/texty/mfi.pdf](http://atmilab.upol.cz/texty/mfi.pdf). Katedra experimentální fyziky přírodovědecké fakulty Univerzity Palackého v Olomouci.
- [52] *WikiSkripta: mikroskopie skenovací sondou* [online]. [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: [https://www.wikiskripta.eu/w/Mikroskopie\\_skenovac%C3%AD\\_sondou](https://www.wikiskripta.eu/w/Mikroskopie_skenovac%C3%AD_sondou)
- [53] HASEGAWA, Taisho. *Tribology research trends*. New York: Nova Science Publishers, 2008.
- [54] Kříž, Antonín. *Tribologická analýza pin-on-disc* [online]. Hradec nad Moravicí, Metal 2004 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/TRIBOLOGICKA\\_ANALYZA\\_PIN-ON-DISC.pdf](https://www.opi.zcu.cz/TRIBOLOGICKA_ANALYZA_PIN-ON-DISC.pdf)
- [55] BAKALOVA, T., aj. *Nanoadditives SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> in Process Fluids. Manufacturing Technology*. 1. vyd. Ústí n. L.: J. E. Purkyne University in Usti nad Labem, 2015, roč. 15, č. 4. S. 502 – 508. ISSN 1213-2489.
- [56] ČSN 19 830 [online]. [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <http://toolsteel.cz/1-3343-19830-hs6-5-2c-s6-5-2-m2-max-special-mo-5/>

- [57] PETKOV, N. et al. *Study of surface morphology, structure, mechanical and tribological properties of an AlSiN coating obtained by the cathodic arc deposition method*. [online]. 2017 [cit. 2020-05-31] dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S074960361730890X>
- [58] PETKOV, N, et al. *Influence of Coating Deposition Parameters on the Mechanical and Tribological Properties of TiCN Coatings*. *Journal of Nano Research*. Vol. 49. 98-107. [online]. 2017 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: [10.4028/www.scientific.net/JNanoR.49.98](http://10.4028/www.scientific.net/JNanoR.49.98).
- [59] BAKALOVA, T., et al.. *Influence of Coating Process Parameters on the Mechanical and Tribological Properties of Thin Films*. *Defect and Diffusion Forum*. Vol. 368, 59–63 s. [online]. 2016 [cit. 2020-05-31]. Dostupné z: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.368.59>
- [60] BLÁHOVÁ, O. a Martin VIZINA. *Hodnocení mechanických a elasto-plastických vlastností materiálů využitím nanoindentace*. [online]. 2003 [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: [http://metal2013.tanger.cz/files/proceedings/metal\\_03/papers/216.pdf](http://metal2013.tanger.cz/files/proceedings/metal_03/papers/216.pdf)

## Přílohy

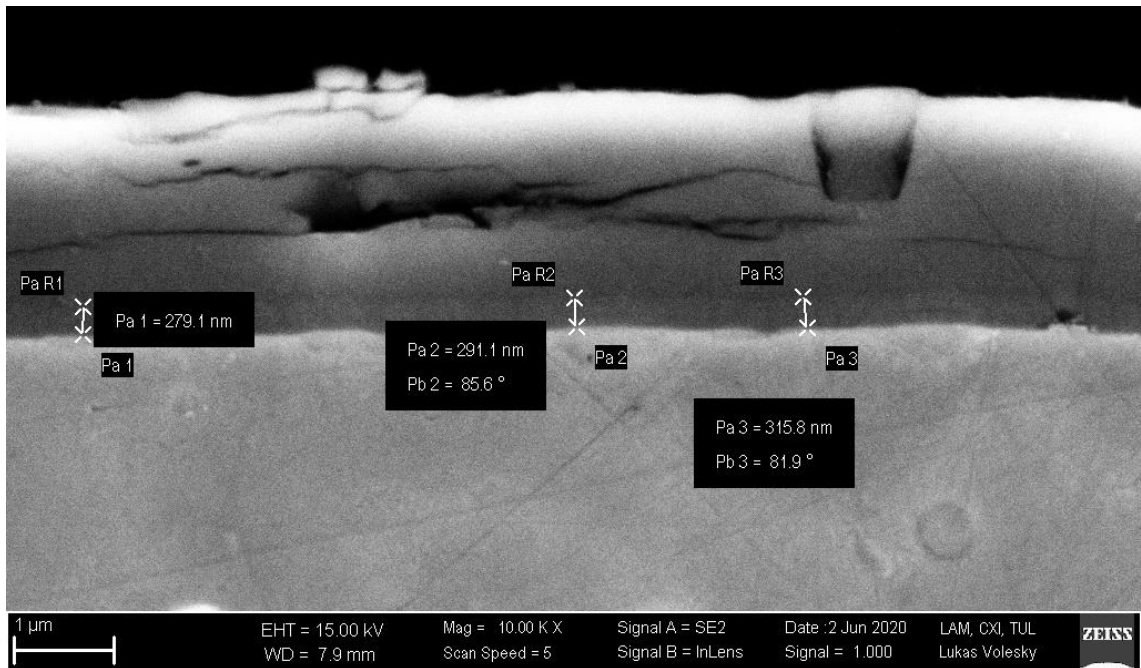


Obrázek 50: SEM-SE: Gradientí vrstva TiCrCN-50, zvětšení 20 000x.

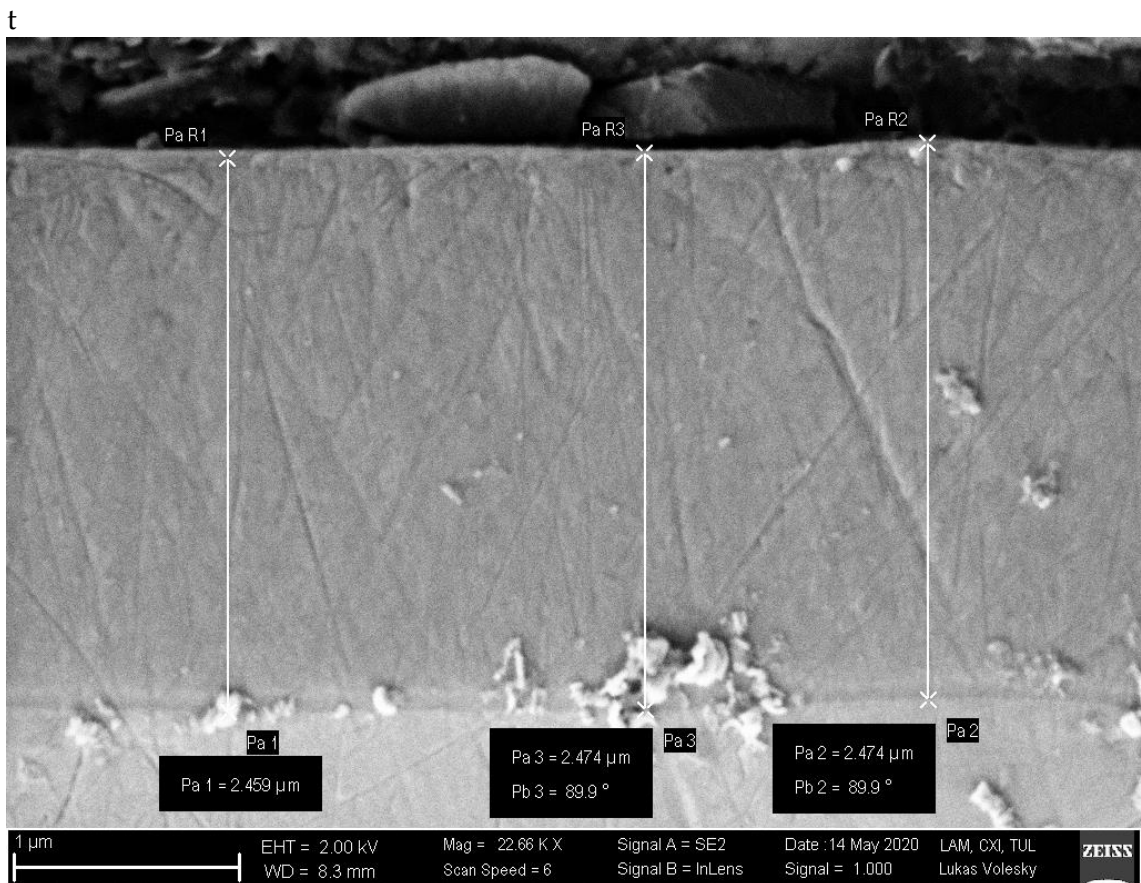


Obrázek 51: SEM-SE: Makročátice a delaminace vrstvy ZrN, zvětšení 5 000x

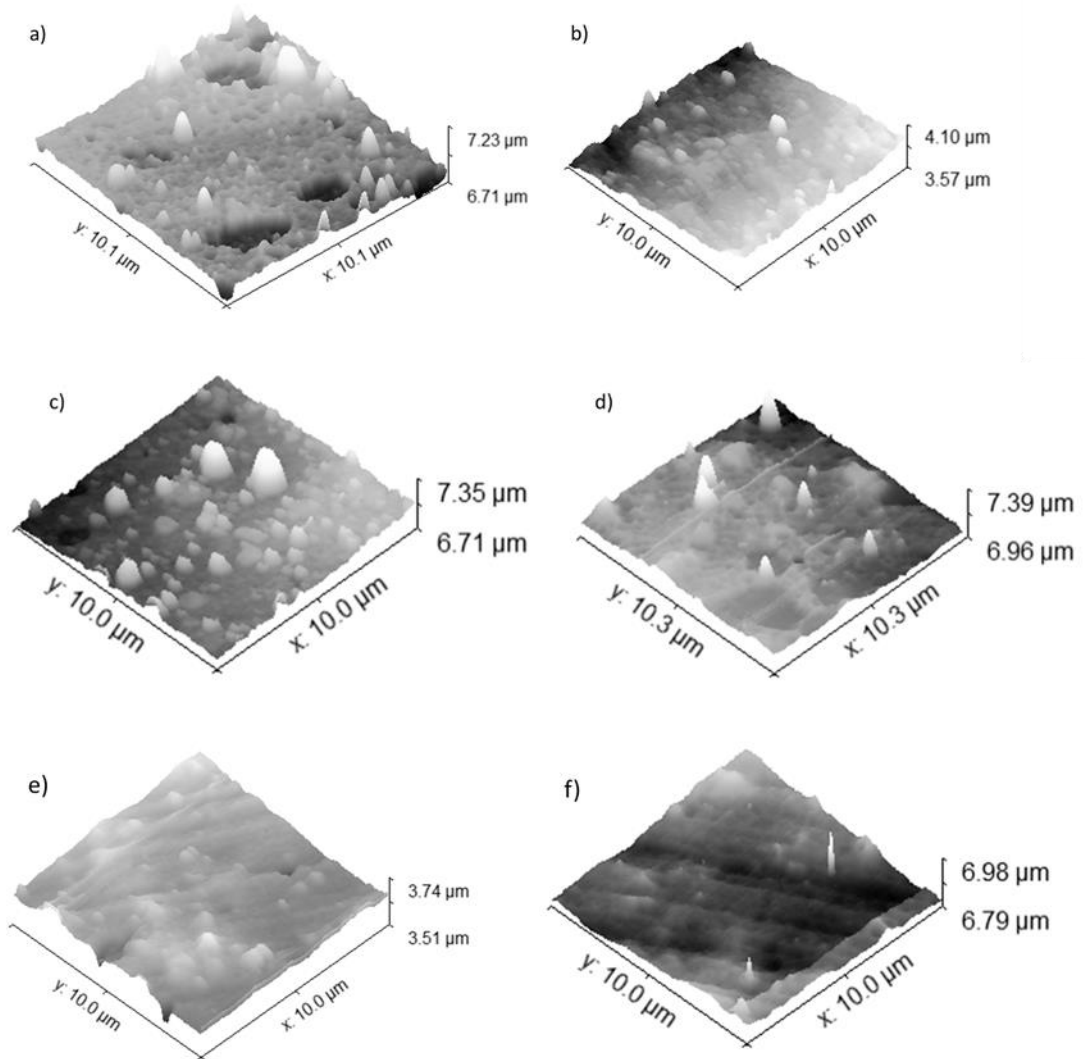




Obrázek 52: SEM-SE: Defekty vrstvy TiCrC, zvětšení 10 000x



Obrázek 53: SEM-SE: Vrstva TiN, zvětšení 22 000x



Obrázek 54: AFM: a) TiCrC  $Ra = 0,04 \mu m$ , b) TiCrN  $Ra = 0,02 \mu m$ , c) TiCrCN-20  $Ra = 0,07 \mu m$ , d) TiCrCN-50  $Ra = 0,04 \mu m$ , e) TiN  $Ra = 0,06 \mu m$ , f) ZrN  $Ra = 0,02 \mu m$