



# Vliv periody modulace na mechanické a tribologické vlastnosti tenkých vrstev TiN-ZrN aplikovaných povlakovací metodou Arc-PVD

## Diplomová práce

*Studijní program:*

*Autor práce:*

*Vedoucí práce:*

N0715A270015 Materiály a technologie

**Bc. Štěpán Gürtler**

Ing. Totka Bakalova, Ph.D.

Katedra materiálu





## Zadání diplomové práce

# Vliv periody modulace na mechanické a tribologické vlastnosti tenkých vrstev TiN-ZrN aplikovaných povlakovací metodou Arc-PVD

*Jméno a příjmení:* **Bc. Štěpán Gürtler**  
*Osobní číslo:* S20000211  
*Studijní program:* N0715A270015 Materiály a technologie  
*Zadávací katedra:* Katedra materiálu  
*Akademický rok:* **2021/2022**

### Zásady pro vypracování:

1. Vypracování odborné rešerše na téma: využití a aplikace tenkých vrstev TiN/ZrN nanesených metodou Arc-PVD; metody charakterizace povrchů (analýza chemického složení, morfologie a drsnost povrchu, nanotvrdost, adheze, tribologické vlastnosti, korozní odolnost, povrchové napětí); odlišné technologie a další možnosti tvorby tenkých vrstev pro využití v průmyslových aplikacích.
2. Návrh uspořádání laboratorních experimentů (volba vhodných metod hodnocení vlastností tenkých vrstev; výběr vhodných metodik měření a hodnocení; volba vhodnou aplikaci pro zkoumaných tenkých vrstev).
3. Provedení experimentů a zpracování naměřených dat (grafy, obrázky atd.); hodnocení mechanických a tribologických parametrů (hodnocení povrchu materiálu pomocí 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: 50-70  
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická  
Jazyk práce: Čeština



### Seznam odborné literatury:

1. SEDLÁČEK, V. Povrchy a povlaky kovů. 1. vyd. Praha: České vysoké učení technické, 1992.
2. DAĐOUREK, K. Vybrané technologie povrchových úprav. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007, 117 s. ISBN 978-80-7372-168-8.
3. KRAUS, Václav. Povrchy a jejich úpravy, Západočeská univerzita, Fakulta strojní, Plzeň, 2000, 216 s., ISBN 80-7082-668-1.
4. 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. Obrosof, 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

Datum zadání práce: 13. října 2021  
Předpokládaný termín odevzdání: 3. února 2023

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld  
děkan

L.S.

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.

22. května 2022

Bc. Štěpán Gürtler

## Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval Ing. Totce Bakalové, Ph.D., za trpělivost a lidský přístup, ochotu, vstřícnost, cenné rady a čas, který mi věnovala při realizaci diplomové práce. Dále děkuji Ing. Lukáši Voleskému, Ph.D. a Ing. Pavlu Kejzlarovi, Ph.D. za odbornou pomoc při měření a jejich připomínky a návrhy. Také bych chtěl vyjádřit díky Ing. Lucii Svobodové, Ph.D. za poskytnutí výsledků antibakteriálního testování.

Vřelé díky patří mé rodině, přítelkyni a blízkým přátelům za velkou podporu během celého studia.

## **Anotace**

Diplomová práce je zaměřena na hodnocení mechanickým a tribologických vlastností tenkých multivrstvých povlaků TiN/ZrN s odlišnou tloušťkou jednotlivých vrstev, deponovaných pomocí metody obloukového PVD napařování. Rozsáhlá rešerše v teoretické části popisuje široký význam tenkých povlaků, jejich členění, vlastnosti a technologie nanášení. Druhy opotřebení materiálu a mechanické vlastnosti tenkých vrstev mají zásadní vliv na rychlost opotřebení sledovaných povrchů a jejich užité vlastnosti. Experimentální část se zabývá analýzou a vyhodnocením mechanických a tribologických vlastností povlaků TiN/ZrN. Cílem práce je celkové zhodnocení multivrstvých povlaků TiN/ZrN, porovnání jejich mechanických, tribologických a biologických vlastností s ohledem na možné aplikace.

**Klíčová slova:** multivrstvé povlaky, TiN/ZrN, obloukové PVD napařování, mechanické a tribologické vlastnosti, otěruvzdornost, rychlost opotřebení

## **Annotation**

The diploma thesis is focused on the evaluation of mechanical and tribological properties of thin multilayer TiN/ZrN coatings with different thickness of individual layers, deposited by cathodic arc physical vapour deposition method (Arc-PVD). Extensive research in the theoretical part describes the wide importance of thin films, their classification, properties and application technologies. The types of material wear and the mechanical properties of thin films have a fundamental influence on the wear rate of the monitored surfaces and their useful properties. The experimental part deals with the analysis and evaluation of mechanical and tribological properties of TiN/ZrN thin films. The aim of the work is the overall evaluation of multilayer TiN/ZrN coatings, comparison of their mechanical, tribological and biological properties with respect to possible applications.

**Keywords:** multilayer coatings, TiN/ZrN, Arc-PVD, mechanical and tribological properties, abrasion resistance, wear rate

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>6</b>
<b>1 TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>7</b>
1.1 Význam tenkých vrstev .....	7
1.1.1 Tenké vrstvy ve strojírenství .....	7
1.1.2 Tenké vrstvy v medicíně.....	9
1.1.3 Tenké vrstvy v dalších oblastech.....	10
1.2 Druhy tenkých vrstev .....	11
1.2.1 Použití.....	11
1.2.2 Typ přechodu struktury ze základního materiálu .....	11
1.2.3 Strukturní uspořádání .....	12
1.3 Charakteristika vybraných povlaků .....	13
1.3.1 Nitrid titanu – TiN .....	13
1.3.2 Nitrid zirkonu – ZrN.....	14
1.3.3 Karbonitrid titanu – Ti(C,N).....	14
1.3.4 Titan aluminium nitrid – TiAlN .....	15
1.3.5 Titan hliník křemík nitrid – TiAlSiN.....	15
1.3.6 Nitrid chromu – CrN .....	15
1.3.7 Titan chrom nitrid – TiCrN .....	15
1.4 Technologie nanášení tenkých vrstev .....	16
1.4.1 Metody chemické depozice CVD (Chemical Vapor Deposition) .....	16
1.4.2 Metody fyzikální depozice PVD (Physical Vapor Deposition).....	18
1.5 Mechanické, Fyzikálně-chemické a tribologické vlastnosti povlaků .....	23
1.5.1 Povrch.....	24
1.5.2 Geometrické vlastnosti .....	24
1.5.3 Mechanické vlastnosti .....	25
1.5.4 Chemické vlastnosti.....	27
1.5.5 Tribologické vlastnosti .....	27
1.6 Druhy opotřebení materiálu, třecí dvojice, vliv na životnost .....	27
1.6.1 Tribologie .....	28
1.6.2 Tření a jeho typy .....	28
1.6.3 Druhy opotřebení materiálů.....	30
1.6.4 Maziva, aditiva a vliv na životnost.....	33
1.7 Metodiky hodnocení užitečných vlastností povrchu .....	35
1.7.1 Tloušťka povlaku.....	35
1.7.2 Drsnost povrchu.....	36
1.7.3 Vrypová zkouška (scratch test).....	37
1.7.4 Nanotvrdost .....	39

1.7.5 Tribologické vlastnosti .....	40
1.7.6 Skenovací elektronová mikroskopie – SEM .....	41
<b>2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>43</b>
2.1 Charakteristika oceli ČSN 19 830 .....	43
2.2 Příprava vzorků.....	43
2.3 Depozice vrstev.....	45
2.4 Drsnost povrchu.....	46
2.5 Vrypová zkouška .....	50
2.6 Nanotvrdost.....	52
2.7 Chemické složení, morfologie povrchu a homogenita vrstev.....	54
2.8 Tribologické vlastnosti .....	62
2.9 Antibakteriální vlastnosti.....	65
<b>3 DISKUZE A SHRNU TÍ VÝSLEDKŮ .....</b>	<b>68</b>
3.1 Drsnost povrchu.....	68
3.2 Adhezní vlastnosti.....	70
3.3 Mechanické vlastnosti.....	71
3.4 Chemické složení, morfologie, homogenita (struktura) .....	73
3.5 Tribologické vlastnosti .....	75
3.6 Antibakteriální vlastnosti.....	79
<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>81</b>

## SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka	Anglický název	Český název
AlCrTiN	Aluminium Chromium Titanium Nitride	Aluminium chrom titan nitrid
AlN	Aluminium nitride	Nitrid hlinitý
AlTiN	Titanium aluminium nitride	Nitrid hliníku titanu
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminium (III) oxide	Oxid hlinitý
Arc-PVD	Arc Cathodic Physical Vapor Deposition	Fyzikální depozice z par katodickým obloukem
AsB	Angle selective backscattered electron	Selektivní detektor zpětně odražených elektronů
BSE	Back Scattered Electron	Zpětně odražené elektrony
cBN	Cubic Boron Nitride	Kubický nitrid bóru
CoC	Ceramic-on-ceramic implant	Implantáty s kontaktem povlak na povlak
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide	Oxid uhličitý
CrAlN	Chromium Aluminum Nitride	Chrom aluminium nitrid
CrN	Chromium Nitride	Nitrid chromu
CVD	Chemical Vapor Deposition	Chemická depozice z par
DLC	Diamond Like-Carbon	Uhlík podobný diamantu
E	Young's modulus	Youngův modul pružnosti
EB-PVD	Electron Beam Physical Vapor Deposition	Fyzikální depozice z plynné fáze elektronovým svazkem
EDAX	Energy dispersive X-ray analysis	Energeticky disperzní rentgenová analýza
EDS	Energy dispersive spectroscopy	Energeticky disperzní spektroskopie
EDX	Energy Dispersive X-rays	Energetická disperzní analýza
eV	Electronvolt	Elektronvolt
H	Hardness	Tvrlost
HA	Hydroxyapatite	Hydroxyapatit
HF-CVD	Hot Filament Chemical Vapor Deposition	Chemická depozice z par pomocí žhavicích vláken
HRC	Rockwell Hardness	Tvrlost dle Rockwella
KTJ	Colony forming units	Kolonie tvořící jednotky
L-CVD	Laser Chemical Vapor Deposition	Laserová chemická depozice par
LI-CVD	Laser Induced Chemical Vapor Deposition	Laserem indukovaná chemická depozice par
min.	Minute	Minuta
MoS <sub>2</sub>	Molybdenum disulfide	Disulfid molybdeničitý
mm	Milimetre	Milimetr
MT-CVD	Middle Temperature Chemical Vapor Deposition	Chemická depozice par při střední teplotě
m/s	Meter per second	Metrů za sekundu
N	Newton	Newton
nm	Nanometre	Nanometr

<b>Zkratka</b>	<b>Anglický název</b>	<b>Český název</b>
PA-CVD	Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition	Chemická depozice z par podporovaná plazmou
PE-CVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition	Plazmou zesílená chemická depozice par
PTFE	Polytetrafluorethylene	Polytetrafluoretylén
PVD	Physical Vapor Deposition	Fyzikální depozice z par
RTG	X-rays	Rentgenové záření
s	second	sekunda
SE	Secondary Electron	Sekundárních elektrony
SEM	Scanning Electron Microscopy	Skenovací elektronová mikroskopie
SiO <sub>2</sub>	Silicon dioxide	Oxid křemičitý
TiAlN,	Titanium aluminium nitride	Nitrid hliníku titanu
TiAlSiN	Titanium aluminium silicon nitride	Nitrid křemíku hliníku a titanu
TiBN	Titanium Boron Nitride	Nitrid titanu boru
TiC	Titanium Carbide	Karbid titanu
TiCN	Titanium Carbo-Nitride	Titan karnonitrid
TiCrN	Titanium Chromium nitride	Titanchrom nitrid
TiN	Titanium Nitride	Titan nitrid
TiNbN	Titanium niobium nitride	Titan nitridu niobu
TiO <sub>2</sub>	Titanium Oxide	Oxid titaničitý
TiZrN	Titanium Zirconium Nitride	Titan zirkon nitrid
ZrN	Zirconium nitride	Zirkon nitrid
3-D	Three-Dimensional	Trojrozměrný
μl	Microliter	Mikrolitr
μm	Micrometre	Mikrometr



<b>Symbol</b>	<b>Jednotka</b>	<b>Popis</b>
$E_{IT}$	[GPa]	Youngův modul pružnosti – indentační
$E^*$	[GPa]	Redukovaný Youngův modul pružnosti
$F$	[mN]	Síla
$F_n$	[mN]	Normálová síla
$F_t$	[mN]	Tečná síla
$H_{IT}$	[GPa]	Nanotvrdost – indentační
$H_{VIT}$	[HV]	Nanotvrdost – indentační (v HV)
$I$	[A]	Elektrický proud
$KTJ$	[KTJ·ml <sup>-1</sup> ]	Kolonie tvořících jednotek
$L_C$	[N]	Kritické zatížení
$O_{PL}$	[GPa]	Odolnost proti plastické deformaci
$p$	[Pa]	Tlak
$R_a$	[ $\mu$ m]	Průměrná aritmetická úchylka profilu povrchu
$S_a$	[ $\mu$ m]	Průměrná aritmetická výška profilu
$R_z$	[ $\mu$ m]	Největší výška profilu povrchu
$S_z$	[ $\mu$ m]	Největší výška profilu povrchu
$S_{ku}$	[ $\mu$ m]	Špičatost profilu
$t$	[°C]	Teplota
$U$	[V]	Předpětí (elektrické napětí)
$\mu$	-	Koeficient tření

## ÚVOD

Tenkové povlaky jsou již po mnoho let široce používaným typem povrchových úprav pro dekorativní a ochranné účely, zlepšení mechanických vlastností povrchu, zvýšení odolnosti proti opotřebení nebo korozi. Tenké vrstvy tak efektivně zvyšují hodnotu výrobků. Ze širokého spektra současných povlaků jsou právě TiN a ZrN jedny z nejběžněji používaných povlaků pro mnoho aplikací. Snaha o zlepšení užitných vlastností těchto vrstev při současném zachování designového vzhledu (odstíny zlaté barvy) vede v posledních letech k vývoji různých alternativ, jako je např. multivrstvý povlak TiN/ZrN. Kombinované vrstvy TiN a ZrN dosahují oproti jejich monovrstvám lepších mechanických vlastností a odolnosti proti opotřebení.

Kromě širokého využití tenkých vrstev při obrábění nacházejí povlaky uplatnění i v dalších oblastech strojírenství, biomedicíně, elektrotechnice, optice, energetice, leteckém průmyslu a mnoha dalších odvětvích. Od poloviny devadesátých let vývoj tenkovrstvých povlaků neustává a stále posouvá hranice dosavadních poznatků, rozšiřuje dostupné spektrum o nové typy povlaků a jejich aplikace. Příkladem toho jsou např. povlaky proti usazování krevních destiček na kardiochirurgických implantátech nebo nesmáčivé tenké vrstvy nanášené na fotovoltaické panely zabraňující ulpívání nečistot na jejich povrchu a snižování efektivity. Stále častěji se také využívá antibakteriálních vlastností některých povlaků.

V současném tržním prostředí stále roste tlak na zvyšování produktivity výrobních podniků, přesnost výroby, komplexní vlastnosti výrobků a jejich životnost. Zásadní vliv má také ochrana životního prostředí, energetická úspora a maximalizace zisku. Vlastnosti monovrstev již neuspokojují tyto složité požadavky a stále častěji bývají nahrazovány vícevrstevními a multivrstevními povlaky, které jsou schopny kombinací vlastností jednotlivých složek tyto aspekty naplňovat. Vzhledem k obrovskému potenciálu tenkých vrstev a stále se rozrůstajícímu portfoliu povlakovaných výrobků dochází k intenzivnímu výzkumu v tomto odvětví.

Cílem diplomové práce bylo provedení analýzy a zhodnocení mechanických, tribologických a antibakteriálních vlastností tenkých multivrstvých povlaků TiN/ZrN s různými tloušťkami vrstev s ohledem na velikost opotřebení a životnost. Povlaky byly nanášeny na základní materiál z rychlořezné nástrojové oceli ČSN 19 830 pomocí metody obloukového PVD napařování.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část práce se zaměřuje na problematiku tenkých povlaků, uvádí jejich význam napříč různými odvětvími a technologie depozice. Dále práce zmiňuje vlastnosti povlaků a rozvíjí problematiku opotřebení. Stěžejní kapitolou jsou metodiky hodnocení užitných vlastností povrchu. Na tuto problematiku je také zaměřena experimentální část práce, kde jsou zkoumány tenké povlaky TiN/ZrN.

## 1.1 Význam tenkých vrstev

Za tenkou vrstvu je považován nanosený materiál o tloušťce od několika desítek nanometrů po několik mikrometrů, který je vytvořený na základním materiálu – substrátu. Tenké povlaky s různým spektrem vlastností jsou při současných tlacích na ekologickou nezávadnost výroby a nízkou cenu stále vyvíjejícím se oborem, který přináší nepřehledné množství možností. Nově vyvíjené povlaky s konkrétními, často speciálními vlastnostmi stále posouvají hranice uplatnění. Vlastnosti tenkých povlaků nejsou definovány pouze jejich chemickým složením, ale také mnoha dalšími parametry jako např.: tloušťkou povlaku, strukturou, drsností povrchu a dalšími. Přesným řízením parametrů při nanášení povlaků lze tyto vlastnosti ovlivňovat.

V současné době je tenkých vrstev využíváno v mnoha odvětvích. Široké uplatnění demonstrovuje využití při výrobě obráběcích nástrojů, elektrotechnických součástek nebo biomedicínských implantátů. Povlakovány jsou také jaderné palivové články z různých druhů materiálů, fotovoltaické panely nebo infračervená zrcadla k opláštění budov či skleníků [1].

### 1.1.1 Tenké vrstvy ve strojírenství

Tenké vrstvy jsou již řadu let používány k povrchovým úpravám tvářecích a obráběcích nástrojů. Povlakování tenkými vrstvami je využíváno hlavně v technologických procesech, které zahrnují úběr materiálu při soustružení, frézování, vrtání a dalších. Dále také při stříhání nebo lisování. Při všech těchto výrobních procesech je povrch nástroje vystavován extrémnímu namáhání a opotřebení.

Pro výrobu řezných nástrojů byla v minulosti používána především nástrojová rychlořezná ocel a slinuté karbidy. S přibývajícím tlakem na: postavení podniků na trhu, konkurenceschopnost a používání nových materiálů při výrobě narůstaly také nároky na řezné nástroje. Ty často nebyly schopny plnit náročné požadavky na vysokou řeznou rychlost, posuv, vysokou teplotu či životnost. Za tímto účelem byl realizován vývoj nových efektivnějších

řezných nástrojů, jehož výsledkem byla modifikace povrchu tenkými CVD a PVD povlaky, což vedlo k výraznému zvýšení odolnosti proti opotřebení [2]. [2] Výzkumy uvádí, že v současné době je více než 90 % nástrojů ze slinutých karbidů modifikovaných třemi základními metodami povlakování – CVD, MTCVD a PVD [3].

Specificky pro obrábění se využívá povlaků s nízkým koeficientem tření vůči obráběnému materiálu a vynikající přilnavostí k substrátu. Ve strojírenství se využívá povlakování zejména u součástí vystavených mechanickému opotřebení s požadavky na nízký koeficient tření, vysokou adhezi a korozní odolnost [4].

### **Sloučeniny titanu**

Mechanické vlastnosti PVD povlaku TiN jsou často vylepšovány pomocí parciálních substitucí atomů dusíku za atomy uhlíku (TiCN) nebo bóru (TiBN). Další alternativou je náhrada atomů titanu za atomy hliníku (TiAlN), chromu (TiCrN), zirkonia (TiZrN) nebo niobu (TiNbN). Obojí vede ke zvýšení tvrdosti a ořezuvzdornosti. V oxidačním prostředí povlaky na bázi nitridu titanu ochotně reagují s kyslíkem a vytváří porézní oxidickou vrstvu, což výrazně limituje oblast jejich použití [5].

### **Sloučeniny chromu**

Povlaky na bázi CrN jsou oproti TiN odolnější vůči korozi a opotřebení, vykazují lepšího třecího chování a vyšší houževnatosti. Využívá se podobných substitučních principů jako u sloučenin na bázi TiN.

Oba povlaky TiN i CrN se používají pro lisovací formy, řezné nástroje a opotřebovávané díly strojů. Dle zdroje [5] bylo prokázáno, že přidáním 1–2 atomárních % bóru do TiN a CrN povlaků lze navýšit oxidační a difuzní odolnost proti působení kyslíku při vysokých teplotách [5].

### **Sloučeniny bóru**

Typickým zástupcem jsou povlaky na bázi cBN (kubický nitrid bóru) vynikající vysokou tvrdostí, odolností proti opotřebení a vysokým teplotám (stálost i při 2000 °C), čehož se využívá ku příkladu při obrábění vysoce tvrdých materiálů, kalených ocelí a dalších. Povlak lze deponovat pomocí CVD i PVD metod nanášení, obojí však provází složitost celého procesu. To se promítá do ceny povlaku [5].

## **Uhlíkové DLC povlaky**

Tenké povlaky DLC (Diamond Like Carbon) mají amorfním strukturu a jsou složeny z diamantového uhlíku (nejsilnější vazba typu  $sp^3$ ), grafitického uhlíku (slabší vazba typu  $sp^2$ ) a vodíku (nejslabší vazba), zastoupených v odlišných poměrech dle výrobního procesu. Změnami mezi poměry jednotlivých fází lze ovlivňovat mechanické i chemické vlastnosti povlaků a získávat tak širokou variabilitu hodnot tvrdosti, pružnosti, odolnosti proti opotřebení, lomové houževnatosti, chemické reaktivity a dalších. V zásadě se depozice těchto povlaků dělí dle přítomnosti vodíku do dvou skupin na vodíkové a bezvodíkové.

Vrstvy DLC se vyznačují výborným tribologickým chováním s nízkými kluznými vlastnostmi vůči ocelím i ostatním DLC povlakům a jsou hojně používány v letectví a energetice [5]. V automobilovém průmyslu se povlaku DLC využívá pro motorové aplikace např. při povrchové úpravě pístních kroužků [6], [7]. Při konstrukcích závodních motorů jsou takto upravovány součásti pro přenos síly – vačkové hřídele, vačky, zdvihátka ventilů, vahadla, vstříkovací systémy, valivé odpory. Cílem je snížení opotřebení, úspora paliva a zvýšení životnosti [8].

### **1.1.2 Tenké vrstvy v medicíně**

Povlakování v medicíně nachází využití u lékařských nástrojů, kloubních a ortopedických implantátů, šroubů, destiček a další zdravotnických výrobků. Tenké vrstvy zvyšují tvrdost povrchu, zlepšuje třecí vlastnosti umělých kloubů, často je využíváno zvýšené biokompatibility implantátů – zarůstání kostí do lidské tkáně nebo antibakteriálních účinků [9]. Další důležitou funkcí povlaků deponovaných na kovové implantáty s obsahem chromu, kobaltu nebo niklu eliminují u citlivých pacientů projev alergických reakcí na daný materiál.

V medicíně se využívá mnoho druhů tenkých vrstev a výběr vhodného povlaku se odvíjí především od jeho specifické aplikace.

## **Hydroxyapatitové povlaky**

Hydroxyapatit vápenatý (HA) je přirozenou formou vápníku a fosforu, která se většinou podílí na složení kostí a zubů člověka. Patří mezi neznámější a také nejvhodnější materiály pro povlakování ortopedických implantátů z důvodu své bioaktivity. Povlak přímo podporuje tvorbu kosti mezi tkání a implantátem [10]. Proto je často kombinován s porézními titanovými protetiky, které tak cíleně zarůstají do kostních tkání [10].

## Uhlíkové DLC povlaky

Povlaky DLC nacházejí díky svým vlastnostem uplatnění kromě strojírenství také v medicíně. Vysoké tvrdosti, chemické neutrality a odolnosti proti opotřebení i korozi se využívá pro povlaky kloubních implantátů s vysokým namáháním třecích spojů. Vhodnou strukturní kombinací při depozici lze získat povlaky, které zabraňují usazování krevních destiček na kardiochirurgických implantátech (koronární stenty, umělé srdeční chlopně) nebo naopak povlaky s výbornou přilnavostí kostních buněk (zubní implantáty, drátky endoprotéz) [10]. Dalším zajímavým využitím je povrchová úprava se sníženou odrazivostí světla, která je aplikována na chirurgické nástroje pro snižování únavy zraku chirurgů [10].

## Další druhy vybraných vrstev aplikovaných v medicíně

V lékařství je využíváno široké spektrum tenkých povlaků. Vzhledem k rozsahu této práce však nelze podrobně obsáhnout všechny. Výčet běžně užívaných povlaků s jejich typickým příkladem využití a barvou je uveden v Tab. 1.

Tab. 1 Použití typických povlaků pro biomedicínské aplikace, upraveno dle [11].

Povlak	Využití	Barva
TiN	implantáty, lékařské nástroje hlavně dentální, pomůcky pro léčení a fixaci zlomenin	zlatá
TiAlN	implantáty, chirurgické a dentální nástroje	bronzová
AlTiN	lékařské pomůcky a nástroje	šedočerná
CrN	implantáty (vysoké zatížení a nebezpečí úrazu)	stříbrno černá
ZrN	implantáty (CoC)	světle zlatá

### 1.1.3 Tenké vrstvy v dalších oblastech

Využití tenkých povlaků nachází své uplatnění skrze mnoho průmyslových odvětví zahrnující elektrotechniku, strojírenství, optiku, automotive, jadernou energetiku, fotovoltaiku a další. V následujícím odstavci jsou uvedeny vybrané příklady použití.

V automobilovém průmyslu se tenké vrstvy aplikují například na pístní kroužky, při vstřikování plastů se povrchově upravují díly vstřikovacích forem, v textilním průmyslu funkční části textilních strojů. V energetice se povlakuji lopatky turbín a čerpadel [12]. Ve sklářském průmyslu jsou používány transparentní tenké vrstvy pro užitkové a dekorativní sklo [13].

V optice povrchy zrcadel, čoček a brýlí a v elektrotechnice např. displeje mobilních telefonů a dotykových zařízení [14], [84].

Tenké vrstvy ovlivňují každodenní život člověka téměř při jakékoliv činnosti a setkáváme se s nimi na každodenní bázi.

## **1.2 Druhy tenkých vrstev**

Tenké vrstvy lze rozdělovat dle použití, přechodu vrstev vzhledem k povrchu substrátu a z hlediska strukturního uspořádání [15].

### **1.2.1 Použití**

Kromě dekorativních účelů, kdy jsou uvažovány vizuální vlastnosti povlaků jako je: barva, odrazivost dopadajícího světla apod., je využití povlaků dáno spíše jejich mechanickými vlastnostmi. Často jsou však tato kritéria kombinována.

Důležitou vlastností povlaků udávající jejich oblast použití je odolnost proti opotřebení a koeficient tření, které jsou dány především chemickým složením a parametry depozice. Povrch povlaku určuje také odolnost proti cyklickému namáhání, kdy k iniciaci prvních únávočných trhlin dochází právě na povrchu součásti [16]. V tenkých povlacích lze během jejich vylučování navodit tahové nebo tlakové pnutí dle požadované funkce [16]. V agresivním prostředí je využívání povlaků čistých kovů nebo jejich oxidů primárně k ochraně součástí proti chemické a elektrochemické korozi. Z fyzikálního hlediska je důležitá jejich tepelná roztažnost. Při použití povlaků je nahlíženo i na jejich optické, elektrické, elektromagnetické nebo magnetické vlastnosti.

### **1.2.2 Typ přechodu struktury ze základního materiálu**

Rozhraní mezi tenkým povlakem a povrchem substrátu je tvořeno ostrou hranicí mezi vrstvami nebo postupným růstem tenkého povlaku – tzv. gradientním přechodem.

Rozhraní s ostrým přechodem je pro přímou depozici povlaku nežádoucí kvůli nízkým hodnotám adheze [16]. Proto je na substrát prvotně deponována tenká vrstva Ti, TiN nebo CrN, která zlepšuje adhezní vlastnosti a podporuje následný gradientní růst tvrdých povlaků.

U gradientního přechodu může povlak zasahovat i do tenké podpovrchové oblasti substrátu pomocí mechanismů difuze a často dochází ke tvorbě spojitě mezivrstvy mající za následek vysokou přilnavost povlaku [16]. Chemické složení gradientních vrstev se mění od substrátu směrem k povrchu povlaku.

### 1.2.3 Strukturní uspořádání

Rozdělení dle struktury je dáno počtem jednotlivých tenkých vrstev, které se v daném povlaku nacházejí.

Monovrstvé povlaky jsou složeny z jedné vrstvy (typicky TiN, CrN nebo TiC) a většinou je pro jejich nanesení nutná tvorba tenké adhezní přechodové mezivrstvy na povrchu substrátu. Výhodou jednovrstvých povlaků je vysoká rychlost depozice, jednoduchost procesu a nízká cena. Toho je využíváno například při povlakování řezných nástrojů.

Vícevrstvé povlaky jsou skládány ze 2-3, eventuálně více druhů povlaků (TiC-TiN, TiC-TiCN-TiN) a využívá se kombinovaných vlastností jednotlivých vrstev jako např. houževnatosti podkladu a tvrdosti povrchu [17]. Veliký význam použití opět u obráběcích nástrojů.

Speciálním typem jsou multivrstvé povlaky, které se zakládají na principu pravidelného střídání dvou různých vrstev s odlišnými fyzikálními vlastnostmi (TiC/TiN, TiN/ZrN). Tloušťka jednotlivých vrstviček je velmi malá se spodní hranicí kolem 10 nm a jejich počet v povlaku může dosahovat až několika stovek [3]. Fyzikální vlastnosti takto vytvořeného povlaku výrazně převyšují vlastnosti homogenní monovrstvy se stejným složením [18]. Takto modifikované řezné nástroje mají velmi vysokou trvanlivost a lze s nimi obrábět s vysokými materiálovými úběry. Výhodou je také zvýšená odolnost proti šíření trhlin, které jsou zastavovány na rozhraní jednotlivých vrstev a nešíří se v celé tloušťce povlaku jako je tomu u monovrstev. Multivrstvy se nanášejí pomocí metody PVD za střídavého odpařování více targetů různých materiálů [18].

Nanokompozitní povlaky se skládají ze dvou nebo více složek – amorfni matrice a jemnozrnné nanokrystalické fáze, které jsou vzájemně nerozpustné a stabilní. Typickými zástupci jsou povlaky TiAlN, CrAlN. Krystaly fáze o velikosti jednotek nanometrů jsou vysokoteplotně stabilní a dochází tak k minimalizaci vnitřních pnutí v povlaku, což zapříčiňuje vysokou rozměrovou stálost [17]. Kompaktnost nanokompozitních vrstev způsobuje jejich vysokou tvrdost a odolnost proti šíření trhlin. Nanokompozity se používají převážně s vrstvami nitridů, kde měkčí nitridová vrstva je aplikována přímo na povrch nástroje jako podklad a tvrdší jemnozrnný nanokompozit je nanášen jako vrchní vrstva [19]. V dnešní době jsou nanokompozity používány jako protikorozní ochrana, ale také pro úpravu řezných nástrojů a forem pro vstřikování plastů nebo tlakové odlévání hliníkových slitin.



Nanovrstevné povlaky jsou principem prakticky totožné s multivrstvými, avšak odlišnost je v tloušťce vrstev v jednotkách nanometrů. To je důvodem lepších mechanických vlastností oproti multivrstvám. Pomocí soudobých depozičních technologií je možno aplikovat nanovrstevné povlaky z uhlíku, nitridů, karbidů nebo oxidů s více než tisícem jednotlivých vrstev [20].

### 1.3 Charakteristika vybraných povlaků

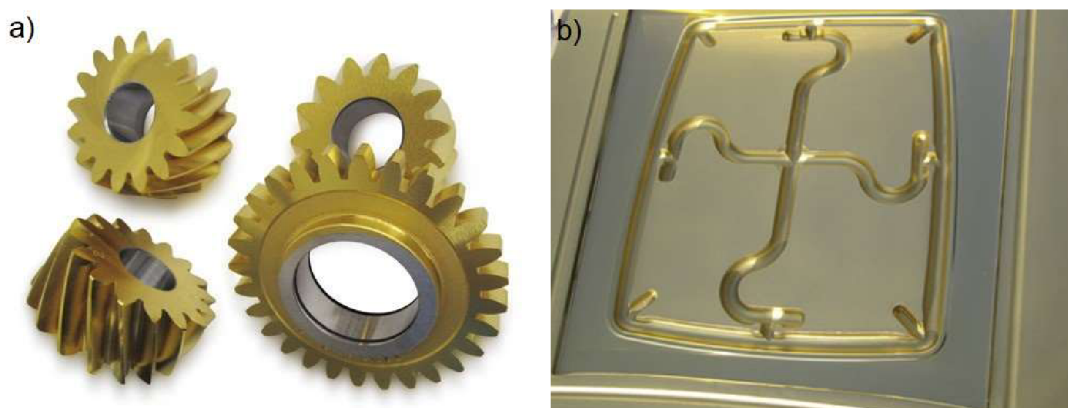
Vzhledem k zaměření experimentální části práce byla věnována zvýšená pozornost povlakům TiN a ZrN.

Historie povlaků TiN a Ti(C, N) sahá až do 70. let. Otěruvzdorné vrstvy byly vytvářeny na substrátech ze slinutých karbidů nejprve technologií CVD. Metoda PVD se začala používat až v 80. letech [3]. Nejpoužívanějším povlakem byl v té době TiN.

#### 1.3.1 Nitrid titanu – TiN

Vyvážené vlastnosti TiN ho zařazují mezi běžně používané povlaky. Vrstvy nitridu titanu se mají vysokou tvrdost (2900 HV) a dobré adhezní vlastnosti. Koeficient tření vůči oceli se pohybuje okolo hodnot 0,4 a maximální pracovní teplota je 600 °C. Povlaky TiN mají zlatou barvu a vyznačují se chemickou i biologickou stabilitou [11].

Zlaté barvy je využíváno k povlakování bižuterie či dekorativních prvků automobilů. V kombinaci s niklem či chromem se nitrid titanu používá jako vrchní vrstva vodovodních instalací či dveřních kování. Hlavní oblastí využití tohoto povlaku je zejména ve strojírenství pro modifikaci povrchu obráběcích nástrojů pro slitiny železa (Obr. 1a) nebo forem pro tlakové lití (Obr. 1b). Jelikož je TiN biokompatibilní, lze jej využít i v lékařství pro povlakování čepelí skalpelů, kostních pil nebo protéz a implantátů [21].



Obr. 1 Příklady využití povlaku TiN a) řezné nástroje a ozubení, b) forma pro tlakové lití hliníku [22]

V mikroelektronice se povlaky TiN používají jako vodivé spojení mezi aktivním zařízením a kovovými kontakty.

Tenké vrstvy TiN jsou nanášeny za pomoci metod PVD (naprašování katodové, magnetronové nebo elektronovým paprskem) i CVD [22].

### 1.3.2 Nitrid zirkonu – ZrN

Povlaky ZrN dosahují v porovnání s TiN lepších kluzných vlastností a vyšší tepelné i chemické stability při vysokých teplotách [23]. Vysoká tvrdost (2500 HV) a adheze zaručují velmi dobré mechanické vlastnosti. Koeficient tření vůči oceli se pohybuje okolo 0,55 a maximální pracovní teplota je 550 °C [11].

Povlaky ZrN mají světle zlatou barvu a pro svoji vysokou odolnost proti opotřebení (podobně jako TiN) a nachází využití při povlakování řezných nástrojů ve strojírenství (Obr. 2). Chemická odolnost a stálost předurčuje zirkon nitrid k použití také v biomedicíně jako ochranný povlak kloubních a kostních protetik, kde slouží jako zábrana pro uvolňování toxických iontů do lidského organismu [24]. Metody depozice povlaků jsou shodné s TiN.



*Obr. 2 Povlak ZrN na řezných nástrojích [25]*

### 1.3.3 Karbonitrid titanu – Ti(C,N)

Modrošedý povlak Ti(C,N) se vyznačuje dobrými mechanickými vlastnostmi – vysokou houževnatostí, tvrdostí, odolností vůči opotřebení a nízkým koeficientem tření. Výzkumy prokazují, že se jedná o povlaky s velmi hladkým povrchem a dobrou morfologií [26].

Maximální uváděná pracovní teplota je 400 °C [27]. Povlak má využití v oblasti třískového obrábění a řezání materiálu.

### **1.3.4 Titan aluminium nitrid – TiAlN**

Červenohnědý povlak TiAlN se řadí k nejběžněji používaných povlakům při vysokorychlostním obrábění [28]. Tvrdost povlaku se pohybuje kolem 3000 HV a jeho max. pracovní teplota je 800 °C [28]. Lze obrábět abrazivní materiály jako např. litinu. Povlaky TiAlN díky jejich vysoké tepelné odolnosti vhodné i pro obrábění za sucha [29]. Oproti samotnému TiN má TiAlN velmi dobrou korozní odolnost.

Zastoupení hliníku v povlacích činí zhruba 20–25 % [30]. S jeho narůstajícím obsahem dochází nejprve k nárůstu tvrdosti, avšak další navyšování vede ke zhoršení mechanických vlastností [30].

### **1.3.5 Titan hliník křemík nitrid – TiAlSiN**

Šedočerné povlaky TiAlSiN dosahují vynikající oxidační a vysokoteplotní odolnosti s maximální pracovní teplotou 900 °C a vysokou tvrdostí vrstev cca 3400 HV [31]. Tyto vlastnosti předurčují povlak TiAlSiN pro obrábění abrazivních materiálů, suché a vysokorychlostní obrábění. Uplatnění nachází také v energetice a letectví při povrchových úpravách lopatek turbín a leteckých motorů [32].

Výzkumy uvádějí, že přidáním 10–15 % Si do TiN lze docílit vyšší tvrdosti výsledného povlaku [33]. Další studie prokázaly, že přítomnost Si v TiN má významnou roli nejen při dosahování vysoké tvrdosti směsi, ale i zvýšení odolnosti vůči opotřebení [34].

### **1.3.6 Nitrid chromu – CrN**

Stříbrné povlaky CrN mají nízká pnutí, dobré hodnoty adheze a výbornou korozní odolnost. Povlak je houževnatý s tvrdostí kolem 2000 HV a maximální pracovní teplotou cca 600 °C [35]. Tyto povlaky se často používají při obrábění slitin Ti a Cu nebo pro povlakování tvářecích nástrojů.

### **1.3.7 Titan chrom nitrid – TiCrN**

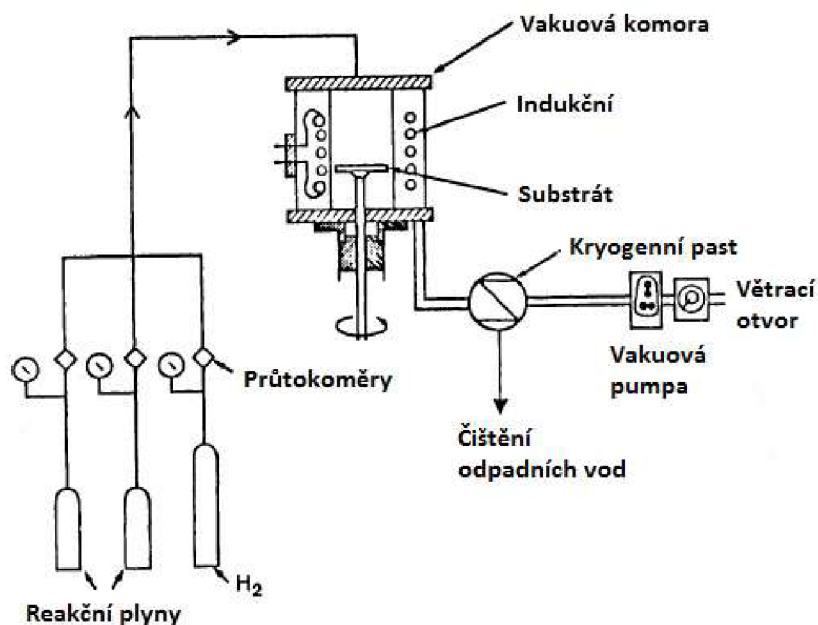
Tmavě šedý povlak TiCrN se vyznačuje vysokou korozní odolností. Maximální pracovní teplota se pohybuje kolem 650 °C, tvrdost povlaku dosahuje hodnot kolem 3200 HV [36]. Povlaky TiCrN se používají pro řezné nástroje, zejména pro dokončovací frézování s použitím řezných kapalin.

## 1.4 Technologie nanášení tenkých vrstev

Jako první technologie pro nanášení tenkých povlaků byla během 50. let 20. století použita chemická depoziční metoda (CVD) [37]. Snaha o snížení vysokých provozních teplot během procesu (1000 °C) z důvodu disociace chemických prvků vedly k rozvoji mnoha alternativ této technologie. Další úsilí o snižování teplot spolu se zbytkovou napjatostí povlaků a jejich praskáním daly vznik technologii s fyzikálním principem povlakování (PVD), která odstraňovala tyto nedostatky [37].

### 1.4.1 Metody chemické depoziční CVD (Chemical Vapor Deposition)

Je proces vhodný pro aplikaci povlaků z mnoha různých materiálů. Vhodné jsou pro tuto metodu téměř všechny kovové prvky, mnohé nekovové prvky (např. uhlík, křemík) a také sloučeniny na bázi karbidů, nitridů, oxidů a mnoha dalších [38]. Substrát je umístěn do vakuové komory a je vystaven vhodné atmosféře (Obr. 3). Zahřívání substrátu na požadovanou teplotu poté podporuje chemickou reakci plynných složek přímo na jeho povrchu a dochází tak k depoziční povlaku. Podle typu substrátu a požadované deponované vrstvy se používají různé druhy reakčních plynů nebo kapalin (dusík, metan) se specifickými hodnotami teplot a tlaku ve vakuové komoře.



Obr. 3 Princip metody CVD, upraveno dle [38]

Většina reaktantů je za pokojové teploty v kapalném skupenství. Musejí být zahřáty na teplotu vypařování a následně přeneseny do vakuové komory. K přenosu slouží transportní plyn, který může být inertního (argon) nebo reakčního (vodík) charakteru [38]. Ve vakuové komoře dochází k ohřevu a k reakcím částic přímo na povrchu substrátu za vzniku požadované vrstvy. Produkty reakce odcházejí z komory a jsou dále čištěny a odvětrávány.

Mezi klady metody CVD je považována její flexibilita při depozici a rovnoměrná tloušťka povlaku, který vykazuje vysokou adhezi k povrchu substrátu a odolnost proti opotřebení. Lze takto dosáhnout kvalitních vrstev i s většími tloušťkami (10  $\mu\text{m}$ ). Dalším kladem je tvorba povlaků na složitých geometrických tvarech povlakovaných dílů obsahující hluboké drážky i otvory. Pro CVD není zpravidla vyžadován tak vysoký stupeň vakua jako pro metodu PVD a při porovnání pořizovacích nákladů na technologii je metoda CVD ekonomicky příznivější [38].

Hlavní nevýhodou chemické depozice je dosahování vysokých teplot během procesu (1000–1200  $^{\circ}\text{C}$ ). Při teplotách nad 600  $^{\circ}\text{C}$  již dochází k teplotnímu ovlivnění materiálu substrátu. To je spojeno s dlouhým pracovním cyklem tvorby povlaku (8–10 hodin) a dochází ke vzniku tahových pnutí v deponované vrstvě (odlišný koeficient tepelné roztažnosti materiálů) [58]. Další nevýhodou je použití vstupních materiálů ve formě plynů, které jsou extrémně toxické a nebezpečné. Výstupní produkty chemických reakcí jsou silně jedovaté a korozivní, musejí být neutralizovány a zvyšují nákladnost celého procesu [38].

Metoda CVD nachází bohaté uplatnění v oblasti elektrotechniky při výrobě polovodičů a jejich součástek, při výrobě rezných nástrojů z keramiky a slinutých karbidů (teplotně stálé i za vyšších teplot). Dále se chemická depozice používá také v elektronickém, optickém a chemickém průmyslu.

Používaných CVD metod je v dnešní době velké množství, a proto nebudou popisovány všechny. Za zmínku stojí metody s nižší teplotou ohřevu substrátu a také s využitím laseru.

### **MT-CVD (Middle Temperature)**

Nanášení povlaků za nižších teplot 750–800  $^{\circ}\text{C}$  napomáhá vyšší mechanické odolnosti povlakovaných součástí [38].

### **PA-CVD (Plasma Assisted)**

Pomocí vysokofrekvenčního střídavého napětí působící na chemicky aktivní atmosféru uvnitř vakuové komory dochází k její ionizaci a vzniku plazmy. Plazma zvyšuje energii plynné atmosféry působící na substrát a je takto možné vytvářet velmi kvalitní povlaky při teplotách už okolo 500 °C [39].

### **PE-CVD (Plasma Enhanced)**

Pomocí této metody lze nanášet povlaky ještě při nižších teplotách (ohřev substrátu 250–300 °C) [18]. Reakční plyny jsou ve vakuové komoře uvedeny do formy plazmy pomocí dvou elektrod (napěťová a uzemněná). Substrát je umístěn na uzemněnou elektrodu a je zahříván, následně dochází k depozici tenkého povlaku.

### **HF-CVD (Hot Filament)**

Reakční plyny přivedené do vakuové komory jsou aktivovány za pomoci žhavicích vláken (tantal – 2100 °C) [39]. Na zahřívání substrát je poté nanášena tenká povrchová vrstva. Tato metoda se využívá k výrobě diamantových povlaků (DLC).

### **LI-CVD, L-CVD (Laser Induced, Laser)**

Povrch substrátu ve vakuové komoře je ozařován laserovým paprskem. V místě dopadu paprsku dochází k lokálnímu ohřevu substrátu a následně k depozici tenké vrstvy.

## **1.4.2 Metody fyzikální depozice PVD (Physical Vapor Deposition)**

Fyzikální metody nanášení povlaků jsou založeny na principu převedení kovových materiálů do plynné formy pomocí odprašování nebo odpařování jejich následné kondenzaci na povrchu substrátu. Proces probíhá ve vakuové komoře za nízkých tlaků.

Depozice povlaků metodami PVD se dále rozděluje na napařování, napařování a iontové plátování. Každou z metod se dosahuje povlaků s různými vlastnostmi (struktura, adheze, tvrdost, tepelná odolnost atd). Odlišnými teplotami substrátu lze docílit rozdílných struktur deponovaných vrstev. Všeobecně se u metod PVD dosahuje nižších pracovních teplot (pod 500 °C), než u metod CVD a nedochází tak k tepelnému ovlivnění substrátu [18].

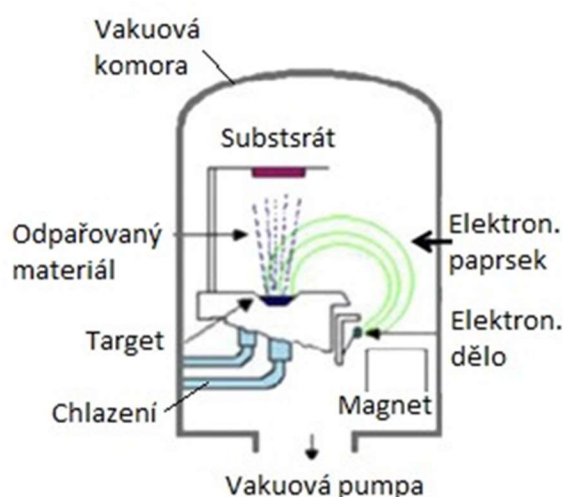
Metodami PVD lze oproti CVD povlakovat i ostré hrany předmětů. Nevýhodou je nutnost kontinuálního otáčení dílů ve vakuové komoře (často i ve více osách) z důvodu rovnoměrné tvorby povlaku na jejich povrchu [39]. Dále pak složitost vakuového systému a pořizovací náklady.

## Napařování

Principem napařování je odpaření materiálu nanášené vrstvy varem (kapaliny) nebo sublimací (pevná fáze) a následná kondenzace jeho par na chladnějším povrchu substrátu. Jelikož má většina napařovaných materiálů za atmosférického tlaku vysoké teploty varu, využívá se pro jejich snížení vysokého vakua. Napařováním je možné nanášet vrstvu pouze na určitou část povrchu substrátu. Pro takové aplikace je použita maska, která zakrývá určitou oblast povrchu, na kterou nebude nanesen povlak.

Jako zdroj tepla slouží zpravidla elektrický oblouk nebo elektronové dělo, výjimečně elektrický odporový ohřev. Často je využíváno tzv. reaktivního napařování, při kterém se do vakuové komory spolu s inertním plynem zavádí i plyn reaktivní (kyslík, dusík) [18]. Kromě par napařovaného kovu se do atmosféry uvolňuje také velké množství iontů. Tyto ionty reagují s reaktivním plynem a vznikají oxidy, karbidy nebo nitridy, které vytvářejí povlak na povrchu substrátu.

Z metod nanášení tenkých povlaků touto technologií stojí za zmínku odporové, indukční a obloukové napařování nebo napařování pomocí elektronového paprsku či laseru, které se využívá pro depozici povlaků s vysokým bodem tání [15].



Obr. 4 Schéma napařování elektronovým paprskem, upraveno dle [40]

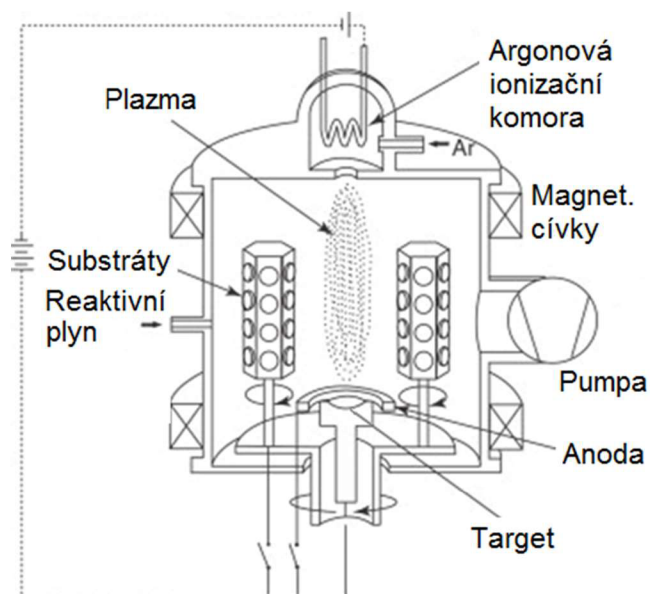


U metody EB-PVD se elektronový paprsek využívá současně pro tavení a odpařování materiálu i pro ohřev substrátu uvnitř vakuové komory (Obr. 4). Touto technologií lze vytvářet také vícevrstvé povlaky se střídáním odlišných vrstev v povlaku (oxidy, karbidy, nitridy) [39].

### Obloukové napařování (Arc-PVD)

Oblouková depozice neboli depozice katodickým obloukem (Obr. 5) využívá nízkonapěťového silnoproudého oblouku, hořícího mezi anodou (vakuová komora, tlak 0,5–3 Pa) a katodou (terč). Oblouk tvoří vysoce soustředěný proud elektrické energie tvořící malou oblast velikosti bodu na cílovém povrchu (tzv. katodickou skvrnu) a zahřívá jej nad bod tání.

Katodická skvrna generuje velké množství tepla na malé ploše, obvykle dosahuje teplot kolem 1500 °C [41]. Při těchto teplotách lze odpařovat skoro každý elektricky vodivý materiál. Velikost katodické skvrny závisí na míře elektrického proudu (50–450 A) a obvykle se pohybuje okolo 10 μm [41]. Katodickou skvrnu lze regulovat za pomoci magnetického pole, což napomáhá vyrobit kvalitnější povlaky a efektivněji využít terč.



Obr. 5 Schéma obloukového napařování, upraveno dle [41]

Výhodou bodového hoření je vysoká lokální rychlost odpařování. Během procesu dochází k ionizaci odpařených částic, což má příznivý vliv na přilnavost povlaku k substrátu. V průběhu procesu se tvoří mikročástice, jež jsou tvořeny mikroskopickými částicemi odpařovaného materiálu. Tyto mikročástice negativně ovlivňují drsnost povrchu povlaku materiálu, snižují jeho odolnost vůči korozi i součinitele tření. Náhradou statických katod za



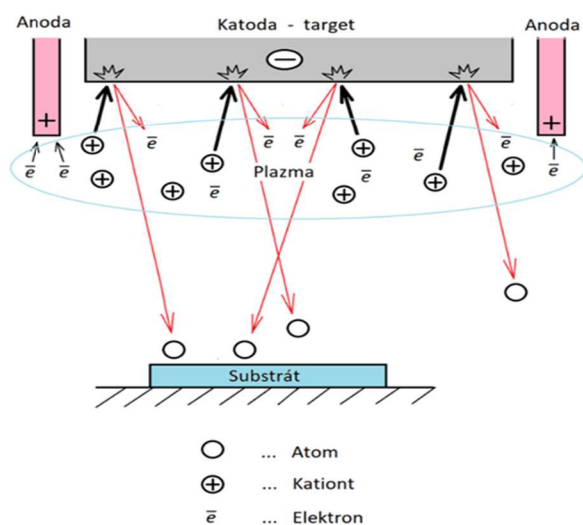
rotační či vyřazením elektromagnetického filtru lze tyto negativní vlivy eliminovat [41]. Odstraněním elektromagnetického filtru se však výrazně zpomaluje proces povlakování, ta se standardně pohybuje v řádech hodin.

Existuje široká škála aplikací pro depozici katodickým obloukem. Metodou obloukového napařování je možné syntetizovat i extrémně tvrdé povlaky (TiN, CrN, TiAlN, AlCrTiN, TiAlSiN atd.)

## Naprašování

Při naprašování vznikají tenké povlaky z obtížně tavitelných materiálů bez nutnosti vysokoteplotního ohřevu targetu jako je tomu při napařování [39]. K depozici částic kovu z terče je využíváno fyzikálního odprašovacího procesu ve vakuu při nízkém tlaku plynu. Ve vakuové komoře je pomocí elektrického pole vytvořen doutnavý výboj. Nad zdrojem odprašovaného materiálu se elektrickým výbojem udržuje argonová plazma a její kladně nabitě ionty jsou napětím urychlovány směrem k targetu [39]. Při dopadu těchto iontů na povrch odprašovaného materiálu z něj svojí kinetickou energii vyražejí jednotlivé atomy nebo molekuly. Substrát je vhodně umístěn do cesty odprašeným částicím a na jeho povrchu následně dochází ke kondenzaci a vylučování povlaku. Touto metodou lze vytvářet tenké povlaky i z obtížně tavitelných materiálů bez nutnosti ohřevu targetu na vysokou teplotu. Target musí být z elektricky vodivého materiálu.

Při naprašování se obdobně jako u napařování často využívá reaktivní atmosféry ve vakuové komoře. Odprašuje se pouze základní kov, který následně reaguje s atmosférou komory cestou k substrátu za vzniku nitridů nebo karbidů (Obr. 6) [15].



Obr. 6 Princip naprašování [42]

Rozlišují se následující druhy naprašování:

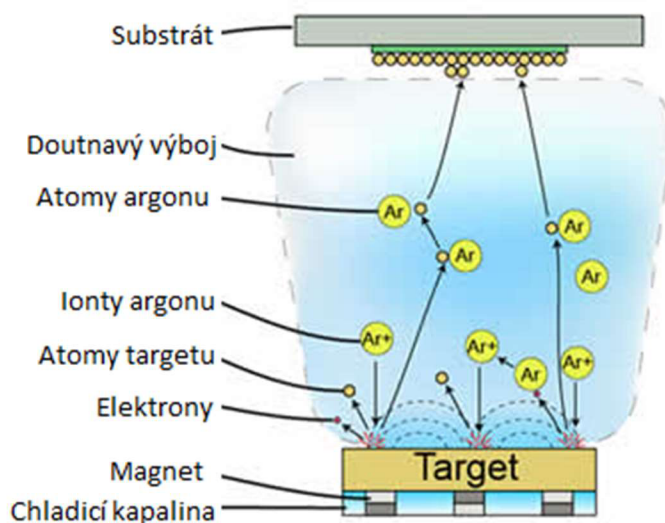
### **Katodové naprašování doutnavým výbojem**

Je nejjednodušší z metod této technologie. Systém se skládá z targetu (elektricky vodivý) zapojeného jako katoda a substrátu jako anoda ve vzdálenosti 50–100 mm [39]. Mezi target a substrát je přivedeno stejnosměrné napětí a vzniká doutnavý výboj. Target je současně zdrojem materiálu pro povlakování a zdrojem sekundárních elektronů udržující doutnavý výboj. Tato metoda je velmi jednoduchá a často využívaná, nicméně rychlost depozice povlaku je nízká a dochází k výraznému ohřevu substrátu vlivem dopadajících částic s vysokou energií (chlazení) [18].

Nejvhodnějších podmínek naprašování a maximální rychlost depozice lze docílit optimalizací parametrů procesu: hustota výkonu na povrchu targetu, velikost odprašované oblasti, vzdálenost mezi targetem a substrátem, materiál targetu, tlak pracovního plynu, chlazení substrátu, vzájemná souvislosti mezi tlakem plynu a hustotou výkonu.

### **Magnetronové naprašování**

Metoda se zakládá na všech výše zmíněných principech naprašování, pouze je vylepšena použitím magnetronu k vytvoření velmi silného magnetického pole, které lokalizuje doutnavý výboj do těsné blízkosti katody (targetu) a anody (substrátu) [43], [44]. Ve vzniklém plazmatu jsou pohybové dráhy elektronů ovlivňovány magnetickým polem a prodlužují se. Delší dráha letu elektronů má za následek více srážek s okolními atomy a dochází k houštění plazmy. Pomocí magnetických vln lze usměrňovat pohyb částic v plazmatu a je dosahováno vyšší účinnosti naprašování (Obr. 7).



Obr. 7 Princip magnetronového naprašování, upraveno dle [43]

## **Iontové plátování**

Je metoda založena na principu naprašování a lze její pomocí nanášet tenké povlaky různých materiálů. Kladné ionty se pomocí výše zmíněných principů uvolňují z targetu a následný povlak je tvořen jejich kondenzací na povrchu substrátu. Ionty jsou navíc urychlovány vysokým elektrickým napětím k povrchu, který je jimi bombardován. To probíhá před depozicí samotného povlaku, je nazýváno iontovým čištěním a jeho účelem je zbavení povrchu nečistot. Při samotném nanášení tenkého povlaku rovněž dochází k tomuto bombardování, avšak s mnohem nižší intenzitou. Rychlost růstu tenké vrstvy musí být vyšší než rychlost jejího odebrání procesem iontového čištění [43]. Touto metodou je dosahováno velmi hladké a rovnoměrné vrstvy s vynikající adhezí k základnímu materiálu.

## **Iontová implantace**

Je metoda založena na principu urychlování kladných iontů pomocí elektrického napětí k povrchu substrátu. Ion s chybějícím jedním elektronem je urychlen na energii 1 eV při průchodu elektrickým polem o napětí 1 V [15]. Pokud jsou ionty urychleny na energii o hodnotách nad 100 keV, bude docházet k jejich průniku pod povrch substrátu. Touto metodou nejsou ovlivněny rozměry substrátu a povrch si zachovává svoji jakost. V povrchové vrstvě však vznikají tlaková vnitřní pnutí, což je způsobeno právě vstřelováním jednotlivých iontů. Implantovat lze jakékoliv ionty do povrchu z libovolného materiálu při jakékoliv teplotě. Hloubka průniku iontů do povrchu je velmi malá a je přímo úměrná velikosti urychlovacího napětí. Například při implantaci povrchu oceli kladnými ionty dusíku je dosahováno hloubky pouhých 100 nm, a to při vysokém urychlovacím napětí 100 keV [15]. Provádění implantace do větší plochy povrchu s sebou nese značné technické komplikace. Celý proces lze velmi dobře řídit a je ekologický. Využití implantace lze uplatnit např. k navýšení únavové pevnosti povrchových vrstev nebo jejich adheze. Využívá se dále při výrobě polovodičových součástek.

## **1.5 Mechanické, Fyzikálně-chemické a tribologické vlastnosti povlaků**

Vlastnosti deponovaných povrchových vrstev mají významný vliv na celkové vlastnosti výrobků a závisí na mnoha faktorech. Proto je nezbytné se primárně zmínit o povrchu jako takovém.

### 1.5.1 Povrch

Obecná definice stanovuje povrch jako rozhraní dvou odlišných prostředí. Povrchovou vrstvou se rozumí povrch materiálu, na který lze nanášet povlak [44]. Povlak následně utváří nový povrch. U kovových látek tak může být povrch tvořen hranicí mezi dvěma pevnými látkami, pevnou látkou a kapalinou anebo plynem. Souhrn faktorů ovlivňující povrch kovů je velmi komplexní problematikou, jelikož do něj spadá mnoho vlivů jako například rozměry atomů, jejich uspořádání a vzájemné silové působení, chemické složení, vnitřní pnutí, povrchové napětí, vnější vlivy, technologie výroby, geometrie povrchu, struktura a mnohé další.

Tyto vlivy zapříčiňují různé chování součástí a jejich povrchů a pro vyhodnocení je nutné na ně nahlížet uceleně. Je zcela zásadní dávat do souvislostí podmínky technologických operací s požadavky na jakost, spolehlivost a životnost při výrobě a znát detailní informace o vzniku povrchové vrstvy a jejích vlastnostech [44]. To lze souhrnně nazvat „Integritou povrchu“ a lze ji posuzovat ve dvou směrech. První je zaměřen čistě na povrch, zabývá se jeho drsností a kontaktem s okolním prostředím. Druhý zkoumá mechanické vlastnosti a afinitu ke vzniku defektů při působení namáhání nebo vnějších vlivů.

### 1.5.2 Geometrické vlastnosti

Geometrické vlastnosti povrchu jsou popisovány souhrnem vyskytujících se nerovností skutečného povrchu součásti na určité délce a jsou definovány drsností povrchu. Drsnost povrchu je souhrn nerovností povrchu s relativně malou vzdáleností, které nevyhnutelně vznikají při její výrobě nebo jejím vlivem. Měří se speciálními přístroji – profiloměry, dotykově pomocí hrotu snímající profil povrchu nebo bezkontaktně pomocí optické či konfokální mikroskopie [75].

Drobné geometrické nerovnosti vznikají už na mikroskopické úrovni při uspořádání jednotlivých atomů [16]. Avšak zcela zásadní vliv má konkrétní zpracování materiálu pomocí metod třískového obrábění. Každá funkční plocha součásti má předepsanou svoji rozměrovou přesnost a jakost povrchu (drsnost). To má vliv např. na čištění povrchu, adhezi nanášených povlaků, velikost koeficientu tření nebo odolnost proti únavě, kde se každá nerovnost chová jako koncentrátor povrchového napětí [45].

### 1.5.3 Mechanické vlastnosti

Chování tenkých povlaků při působení vnějších sil popisují především jejich mechanické vlastnosti, mezi které řadíme tvrdost, pružnost a adhezně-kohezní chování.

#### **Tvrdość**

Tvrdość neboli odpor materiálů vůči vnikání zkušebního tělesa, který v místě vpichu tvoří lokální plastickou deformaci nám poskytuje informace o elastickém a plastickém chování povlaků [46]. Měření tvrdosti je prováděno na mikro a nanotvrdoměrech a je základní metodou využívanou k posuzování mechanických vlastností povlaku.

Ze získaných hodnot zkoušky tvrdosti se dále určují materiálová hodnotící kritéria, která popisují chování povlaků komplexněji než samotné hodnoty tvrdosti. Jedná se o index plasticity a odolnost proti plastické deformaci (lomovou houževnatost).

Index plasticity vyjadřuje odolnost materiálu vůči elastické deformaci [47]. Čím vyšší jsou hodnoty indexu plasticity, tím lépe materiál odolává opotřebení. Dochází převážně k elastickým deformacím a po odlehčení se materiál navrácí do původního stavu [47]. Index plasticity se stanovuje jako podíl indentační tvrdosti  $H_{IT}$  [GPa] a redukovaného Youngova modulu pružnosti  $E^*$  [GPa]:  $I_{PL} = H_{IT}/E^*$  [-] [47].

Odolnost proti plastické deformaci charakterizuje odpor materiálu proti šíření trhlin. Stanovuje se výpočtem ze vztahu:  $O_{PL} = H_{IT}^3/E^{*2}$  [GPa] [47].

Pro výpočet se využívá redukovaného modulu pružnosti ( $E^*$ ), který uvažuje elastickou deformaci vzorku i indentoru [76].

#### **Elasticita (Youngův modul pružnosti)**

Elasticita materiálu je definována Youngovým modulem pružnosti  $E$  [GPa] [45]. Jelikož jeho velikost závisí na délce a síle chemických vazeb mezi atomy, je Youngův modul důležitou materiálovou charakteristikou popisující odolnost proti elastické deformaci a lze jej získat pomocí různých materiálových zkoušek (např. zkouška tahem) [45]. U tenkých povlaků se běžně určuje z měření mikro a nanotvrdosti, jelikož při indentaci povrchu dochází k elastické i plastické deformaci.

## **Zbytková napětí**

Zbytková napětí nejsou způsobena působením vnějších sil, ale vznikají v povlaku při jeho výrobě nejčastěji z důvodu odchylky od homogenních podmínek výrobního procesu. Tím může být např. nerovnoměrný ohřev či ochlazení nebo chemické děje při reakcích částic, které pronikají do povrchové vrstvy. Zbytková napětí v povrchové vrstvě mají dvojitý charakter – tahových nebo tlakových pnutí. Ta působí proti buď proti namáhání povlaku nebo k němu přispívají v závislosti na způsobu a velikosti namáhání [48].

## **Adhezně – kohezní vlastnosti**

Pro vytvoření kvalitního spojení substrátu s povlakem je zapotřebí dobrých adhezních vlastností. Adheze je schopnost dvou materiálů spolu přilnout vlivem mezimolekulárních chemických a fyzikální přitažlivých sil na styčných plochách a její velikost závisí na více parametrech (očištění povrchu, parametry depozice povlaku, materiálu substrátu i vrstvy, drsnosti povrchu a dalších) [49].

Adheze je zejména v počáteční fázi depozice ovlivňována čistotou substrátu. Pro vytvoření silné adhezní vazby je nezbytné povrch substrátu zbavit vázaných atomů, molekul a nečistot adsorbovaných na povrch substrátu. Mezi krystalové póry, dutiny či jiné defekty vzniklé během růstu povlaku způsobují snížení přilnavosti vrstvy a mohou způsobovat vyšší afinitu k praskání vrstvy podél těchto nesourodostí [50].

Adheze tenkých vrstev také závisí na rozvoji smykových napětí na rozhraní substrát – vrstva. Ta vznikají v souvislosti s rozdílnými moduly pružnosti a koeficienty teplotní roztažnosti substrátu i vrstvy a vnitřním pnutím ve vrstvě v průběhu jejího vytváření. Ve chvíli, kdy smyková napětí dosáhnou kritické hodnoty, Van der Waalsovy vazby toto napětí již nedokážou unést a dochází k odtržení povlaku od základního materiálu [51].

Energie nutná k porušení vazeb na rozhraní vrstva – substrát je rozhodujícím faktorem pro měření velikosti adheze. Z tohoto důvodu jsou metody měření a zkoumání přilnavosti založeny na vytvoření kritického napětí, při němž dochází k odloupení části vrstvy [52].

Koheze neboli soudržnost je vlastnost, která doprovází adhezi. Projevuje se však pouze ve vrstvě nebo mezi nimi (multivrstvy), nikoliv na rozhraní vrstva – substrát [51].

#### **1.5.4 Chemické vlastnosti**

Mezi chemické vlastnosti se řadí změny oxidačních stavů prvků na mezifázovém rozhraní či změny chemického složení povlaku.

#### **Fyzisorpce a chemisorpce**

Změny čistého povrchu kovů nastávají, když se na něm zadržují částice jiných látek (tzv. adsorpce), které drží van der Waalsovy síly (tzv. fyzisorpce) nebo chemické vazby (tzv. chemisorpce) [53]. Adsorpce probíhá velmi rychle, a proto je zapotřebí při zkoumání povrchu pracovat za nízkých tlaků, případně zajistit výsledky bez navázaných plynů. Typy adsorpce se od sebe odlišují množstvím potřebné energie pro vznik vazeb a místem vzniku na povrchu. Adsorbované plyny v povrchové vrstvě materiálu mají vliv na jeho třecí vlastnosti.

#### **Odolnost vůči oxidaci**

Odolnost tenkých povlaků proti oxidaci je dána především jejich typem a chemickým složením, ale také strukturou a tloušťkou povlaku nebo přítomností vnitřních pnutí v povrchové vrstvě. Oxidaci dělíme na povrchovou, objemovou a povrchově objemovou. U povrchové oxidace může docházet k pasivaci materiálu, kdy se na jeho povrchu vytvoří tenká a tvrdá ochranná vrstva oxidů, která zabraňuje dalšímu průběhu oxidačního procesu [54]. Při objemové oxidaci dochází k poškození celé vrstvy a následkem toho ke snížení mechanických vlastností povlaku. Značné urychlení oxidačního procesu způsobuje nárůst teploty a vnitřní pnutí v povrchové vrstvě [54].

#### **1.5.5 Tribologické vlastnosti**

Tribologie se zabývá opotřebením materiálů v důsledku jejich tření ve snaze o jeho minimalizaci. Touto problematikou se podrobně zabývá kapitola 1.6, kde jsou mechanismy tření, opotřebení a lubrikace popsány.

### **1.6 Druhy opotřebení materiálu, třecí dvojice, vliv na životnost**

Každý materiál je při svém použití nejen mechanicky namáhán, ale současně je vystaven také vlivům okolního prostředí, vzájemnému působení materiálu a často i vysokým teplotám. Tyto faktory nepříznivě ovlivňují spolehlivost a životnost materiálu a vedou k poruchám jednotlivých funkčních součástí strojů nebo celých zařízení [15]. Kontaktní opotřebení vzniká vždy na povrchu součástí, a proto je nezbytné věnovat povrchové vrstvě zvýšenou

pozornost [15]. Její odolnost je dána především konkrétním typem povlaku a jeho chemickým složením. Dalšími ovlivňujícími faktory jsou tloušťka a struktura povlaku, adheze k substrátu nebo způsob namáhání součástí. Věda zabývající se opotřebením se nazývá Tribologie.

### 1.6.1 Tribologie

Je věda zkoumající vzájemné působení povrchů a jejich chování při kontaktním pohybu a zabývá se opotřebením, třením, mazáním a ochranou součástí proti opotřebení [55]. Komplexnost tribologie slučuje mechaniky vzájemného působení z oblasti strojírenství, chemie a fyziky. Tribologický proces je dán vzájemnou interakcí třecích těles, látkou mezi nimi a okolím v reálném prostoru a čase [55]. Jsou zjišťovány skutečné fyzikální procesy přeměny energie (práce) a procesy způsobující energetické a materiálové ztráty včetně jejich vzniku a mechanismu opotřebení [63]. Výstupem tribologického procesu je pozitivní působení na mechanismus vzniku ztrát a jejich minimalizace.

### 1.6.2 Tření a jeho typy

Tření je definováno jako odpor materiálu proti vzájemnému pohybu dvou těles v místě jejich kontaktu a dochází k němu z důvodu povrchových nerovností, konkrétně např. geometrickými nedokonalostmi a drsností povrchu nebo přítomností nečistot [55]. Frikce je závislá na velikosti kontaktních sil a ploch, teplotě, prostředí mezi styčnými plochami, geometrii povrchů, mechanických vlastnostech materiálů a dalších [9]. Tření je měřeno speciálními přístroji – tribometry a jeho velikost je dána koeficientem tření ( $\mu$ ). Koeficient tření je stanoven jako poměr tečné a zatěžující síly, je bezrozměrnou veličinou a pohybuje se v rozmezí hodnotami 0–1 [55].

V praxi je na tření pohlíženo dvojím pohledem. V prvním případě je snaha o snižování třecích ztrát z důvodu opotřebení a degradace materiálu, snížení výkonu, zvýšení teploty nebo spotřeby energie. Druhým pohledem jsou aplikace, kde je zvyšování tření chtěné a cílené jako např. u brzdových systémů a pneumatik vozů, třecích spojek nebo při frikčním svařování [56].

Typy tření dle místa působení kontaktních ploch:

- Vnější (vzájemný kontakt dvou třecích ploch)
- Vnitřní (vzájemné posuny materiálových vrstev jednoho tělesa)



Typy tření dle skupenství třecích ploch:

- Tření tuhých těles
- Tření kapalinové
- Tření plynové

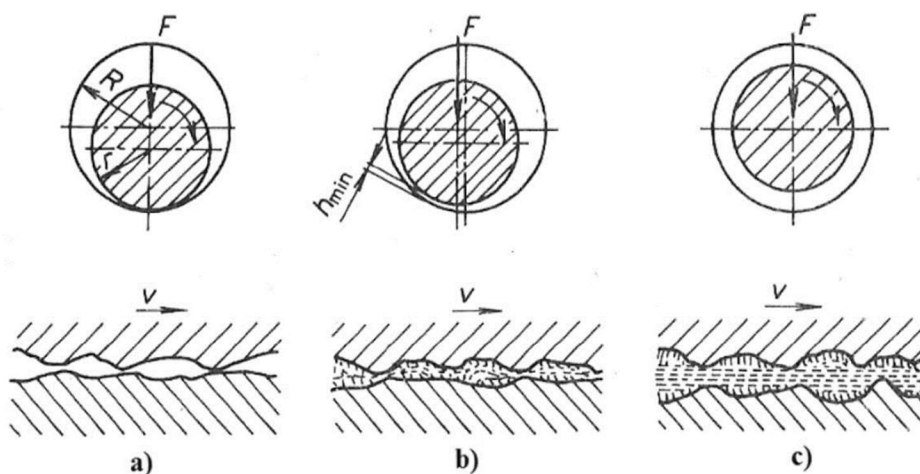
Typy tření dle druhu pohybu styčných ploch:

- Valivé (rotační pohyb tělesa kruhového průřezu po rovině nebo jiném tělese)
- Smykové (posuvný pohyb jednoho tělesa po povrchu tělesa druhého)
- Opásáním (opásání tělesa kruhového průřezu – např. lano navíjené na naviják)

Typy tření dle působení maziva (Obr. 8):

- Suché (dotyk těles je bez lubrikantu, velké opotřebení a výrazný nárůst teploty)
- Polosuché – smíšené (výskyt lubrikantu v prostoru mezi dvěma kontaktními plochami, k dotyku ploch dochází v místech s velkými nerovnostmi povrchu, drobné opotřebení a nárůst teploty)
- Kapalinné (výskyt lubrikantu v prostoru mezi dvěma kontaktními plochami, k dotyku ploch nedochází, pouze kapalinové tření, zanedbatelné opotřebení a minimální teplotní nárůst)

Za mazivo lze považovat také tenký povlak kovu jednoho z těles mezi kterými dochází ke tření.



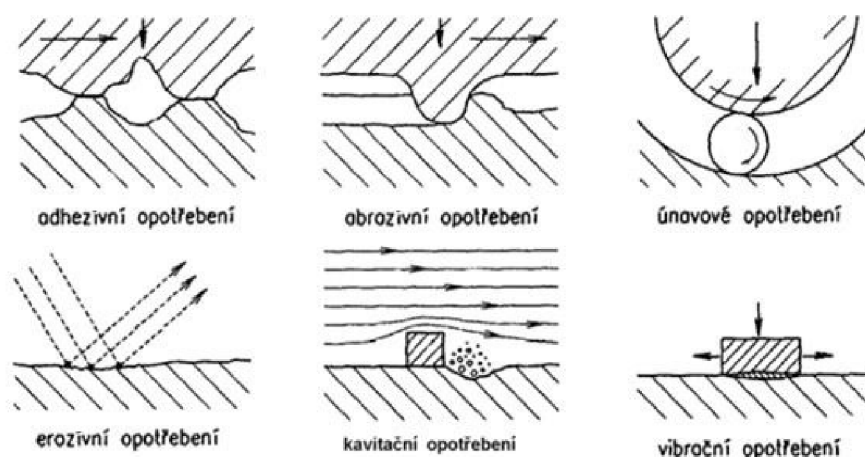
Obr. 8 Typy tření dle působení maziva: a) suché, b) polosuché, c) kapalinné, zpracováno dle [57]

### 1.6.3 Druhy opotřebení materiálů

Vznikající opotřebení součástí při jejich vzájemném kontaktu s sebou nese energetické a materiálové ztráty, které se následně promítají do nákladů a oprav strojů a jejich funkčních dílů. Opotřebení je výsledek tribologických procesů, které mají za následek odstraňování nebo přesouvání částic materiálu z povrchu působením mechanické energie [15]. Tím dochází ke změně užitečných vlastností součástí.

Mezi projevy opotřebení se řadí vznik mikroplastických deformací (tvrdší částice jsou vtlačovány do měkčího povrchu druhého tělesa třecí dvojice – zadírání) a únava povrchových vrstev (s narůstajícím opotřebením dochází ke zvětšování rázů při cyklickém pohybu členů třecí dvojice – např. ložisko) [9]. Dalším negativním projevem je vznik oxidů, který je podpořen mikroplastickými deformacemi a lokálním nárůstem teploty v místě styku dvou těles [63]. Opotřebení se také projevuje změnami ve struktuře materiálu a aktivací povrchových vrstev. To vše vede k iniciaci a šíření trhlin, následně k porušení a oddělení povrchové vrstvy součásti až k zadření třecí dvojice nebo kolizi součástí. Běžnými, snadno odhalitelnými projevy začínajícího opotřebení je chvění, hluk, rázy a zahřívání součástí.

Samostatným typem degradace materiálu je koroze. Dále se opotřebení dělí dle příčiny vzniku mezi třecí dvojicí na adhezivní, abrazivní, erozivní, únavové, kavitační a vibrační znázorněné na Obr. 9.



Obr. 9 Druhy opotřebení, upraveno dle [55]

## **Korozní**

Koroze je nevratný, samovolně probíhající proces narušování a degradace materiálu vlivem okolního prostředí, zejména chemickými (elektricky nevodivé prostředí) a elektrochemickými (elektricky vodivé prostředí) procesy, při nichž dochází k přechodu materiálu do energeticky a strukturně výhodnějšího stavu [58]. Hlavním mechanismem koroze je oxidace, ke které dochází v atmosféře, kapalinách, plynech i půdách. Kyslík a jeho reaktivní chování vůči atomům (nejen) kovových prvků za přítomnosti vlhkosti vede ke tvorbě oxidů a narušování povrchu materiálu [58]. Důsledky koroze se projevují prvotně změnami vzhledu a ztrátou lesku povrchu, následně dochází k úbytku materiálu. To vede k materiálovým změnám, poškození struktury a snižování mechanických vlastností.

Všeobecně lze říct, že parametry koroze závisí na typu daného materiálu a vlastnostech korozního prostředí, které na něj působí. Rozlišujeme mnoho druhů koroze např.: rovnoměrná, důlková, bodová, štěrbinová, mezikrystalová (po hranicích zrn), transkrystalová (skrze hranice zrn) a další.

## **Adhezivní**

Adheze je nejčastějším typem opotřebení u kovů. Při vzájemném klouzavém pohybu dvou kovových povrchů se tyto povrchy pokoušejí vzájemně spojit díky působení meziatomových sil. Vzhledem k faktu, že neexistuje dokonale hladký povrch, dochází ke kontaktu nerovností obou povrchů, nárůstu tlakového napětí mezi výčnělky a k jejich elastické deformaci [15]. V momentě překročení meze kluzu dochází k plastické deformaci výčnělků měkčího materiálu, vzniku mikrospojů a jejich dalšímu porušování. Oblasti mikrospojů však působením deformace zpevňují a poškození se přenáší i do podpovrchových vrstev materiálu. To má za následek vytrhávání a uvolňování částic materiálu. Rychlý nárůst teploty podporuje difuzi a přenos měkčího materiálu směrem k povrchu tvrdšího, kde postupně dochází k vytváření tenkého povlaku složeného z uvolněných zpevněných částic [56].

Při vysokých rychlostech pohybu třecí dvojice a vysokých vzájemných pnutí v povrchových vrstvách může dojít až k tvorbě svarových mikrospojů a úplnému zadření [55]. Tomu lze předcházet volbou vhodných materiálů pro třecí dvojici a použitím maziva.

## **Abrazivní**

K abrazivnímu opotřebení povrchu dochází silovým působením tvrdších částic s následným oddělením a přemístěním materiálu. Brusné částice mohou být unášeny volně nebo vázaně ve formě brusného papíru či plátna [15]. Jejich pohybem dochází k úběru materiálu na

obou povrchů. Při kontaktu abrazivní částice s povrchem může docházet k rýhování (tvorbě rýhy s valy materiálu na jejích okrajích) nebo k tvorbě třísky [15]. To závisí na úhlu, který svírá tvrdá částice s povrchem.

Opotřebení povrchu závisí na tvaru, velikosti, pevnosti, tvrdosti a rychlosti pohybu abrazivních částic a dále na vlastnostech obrušovaného povrchu.

### **Erozivní**

Při erozivním opotřebení je povrch materiálu poškozován tvrdými částicemi, které jsou unášeny proudící kapalinou či plynem. Při srážkách abrazivních částic s povrchem dochází k transformaci kinetické energie částice na deformační práci a na povrchu vznikne dopadová stopa, eventuálně dojde k odštěpení drobného objemového útvaru [15]. Uplatňují se stejné principy jako u abrazivního opotřebení a úběr materiálu závisí na úhlu a rychlosti dopadu částic. Navíc přibývají vlastnosti nosného média např.: teplota, víření nebo chemické působení. Vysoké erozivní odolnosti při malých dopadových úhlech částic dosahují tvrdé a křehké materiály [15]. Při velkých dopadových úhlech pak pružné materiály nebo houževnaté kovy, které bez porušení pohltnou vysokou kinetickou energii částic.

K erozivnímu opotřebení dochází při mnoha průmyslových aplikacích. Typicky pak poškození lopatek turbín (parních, spalovacích, vodních) a proudových motorů letadel, zařízení na těžbu a zpracování zemního plynu, těžbu uhlí a nerostů nebo např. při vrtání nástroji s integrovanými chladicími kanály s vysokými tlaky chladičí kapaliny [56]. Kladné využití erozivního mechanismu se využívá např. při otryskávání povrchů nebo balotínování.

### **Únavové**

K únavovému opotřebení dochází především v místech cyklického styku dvou zakřivených těles. Při tzv. kontaktní únavě na povrch tělesa působí normálové i smykové síly a dochází k vysokým kontaktním tlakům s působením třecích sil [15]. Možným důsledkem je ztráta integrity povrchu a jeho vylamování (pitting) nebo šíření povrchových i podpovrchových únavových trhlin. Tento druh poškození je typický např. pro valivá ložiska, ozubená soukolí a boky zubů ozubených kol. Kontaktní únavové poškození je z provozního hlediska velice nebezpečné, jelikož se v čase snižuje mez únavy materiálu a k porušení může dojít i při nízkých hodnotách napětí [15].

## **Kavitační**

Při kontaktu povrchu s vroucí kapalinou dochází ke kavitačnímu opotřebení, které je způsobeno dynamickými účinky vzniku a zániku bublin naplněných sytou párou [15]. Zánik parních bublin generuje sférické rázové vlny šířící se od místa zániku bubliny směrem k povrchu tělesa. Počátkem působení kavitačního opotřebení dochází ke změnám drsnosti povrchu, reliéf drsnosti se s časem prohlubuje a rozšiřuje, povrchová vrstva mění své vlastnosti a následně dochází k oddělování částic z povrchu [15]. Hlavními ovlivňujícími faktory jsou teplota a tlak kapaliny, materiálové vlastnosti určující propustnost vlny plastické deformace a časový úsek, po který je povrch namáhání vystaven.

## **Vibrační**

„Vibrační opotřebení vzniká vlivem vzájemného kmitavého pohybu o různé amplitudě, frekvenci a proměnlivém zatížení částí, které jsou v bodovém, čarovém nebo plošném styku.“ [15]. Maximální velikost amplitudy je 0,075 mm, při překročení této hodnoty přechází vibrační opotřebení v adhezní. K vibrační degradaci materiálu dochází vždy působením kombinovaných účinků adheze, abraze a oxidace [15].

### **1.6.4 Maziva, aditiva a vliv na životnost**

Jelikož tření výrazně zvyšuje opotřebení a snižuje životnost každé třecí dvojice, je pro dlouhodobou funkčnost každého stroje cílem jeho minimalizace. Použitím vhodného maziva dochází k snížení tření, zvýšení účinnosti a prodloužení životnosti, což přímo souvisí s finančními úsporami za opravy nebo výměnu stroje či jeho částí [59]. Kromě toho je benefitem maziva ochrana před korozi (chemická stálost a nízká agresivita maziva), odvod tepla, nečistot a přísun aditiv k třecí dvojici.

Nejčastěji se používá maziv s kapalným mazáním, při kterém dochází k vytvoření tenkého filmu na mezi styčnými povrchy, který má dobrou přilnavost a nízké hodnoty vnitřního tření [60]. Kapalnými mazivy jsou minerální a syntetické oleje (homogenních směsí) nebo mazací emulze či suspenze (rozptýlené částice jedné látky v druhé) [59]. Oleje jsou charakteristické velmi dobrou smáčivostí ploch, jsou schopny zatéct i do velmi úzkých štěrbin a napomáhají tak vynášení nečistot a abrazivních částic z oblasti, kde dochází ke tření [60]. V minulých dekáдах byly používány výhradně minerální mazací oleje vyráběné z ropy, avšak v dnešní době jsou však často svými vlastnostmi nevyhovující a byly nahrazeny oleji syntetickými. Ty mají lepší mazací vlastnosti a vyšší teplotní odolnost [59].

Mezi posuzované vlastnosti jednotlivých maziv patří jejich hustota, viskozita, měrná tepelná kapacita, teplotní vodivost a teplota tuhnutí.

V důsledku působení kyslíku dohází k oxidaci maziv – jejich znehodnocení a ztrátu mazacích vlastností. To je ovlivněno teplotou, chemickými vlastnostmi maziv a přítomností protioxidačních aditiv.

Z hlediska zvyšování životnosti strojů je nezbytná obnova původních vlastností maziva po určitém časovém intervalu. To je realizováno čištěním a doplňováním olejových náplní, nicméně nejefektivnější je výměna celé mazací náplně [59].

Typy maziv:

- Kapalná maziva (minerální nebo syntetický olej s aditivy)
- Plastická maziva (minerální nebo syntetický olej se zahušťovadlem a aditivy, někdy další přísady, např. grafit, excelentní přilnavost ke styčným plochám)
- Tuhá maziva (grafit, MoS<sub>2</sub>, PTFE a další, slouží jako distanční destičky mezi třecími plochami)
- Plynná maziva (vzduch, CO<sub>2</sub>, He a N<sub>2</sub>, velmi vysoké rychlosti otáčení a malá zatížení, při těsnosti zařízení)
- Ekologicky nezávadná maziva (rostlinné oleje nebo syntetické estery, ekologicky odbouratelná)

Kromě dalších speciálních lubrikačních přípravků (RVS Master, Aerotec, Militec) se využívá také excelentních kluzných a tribologických vlastností mnoha typů tenkých PVD povlaků (např.: TiN, TiCN, DLC a další), které jsou mnohem lepší alternativou klasických lubrikantů a ochraňují plochy funkčních kontaktních ploch [59].

### **Aditiva**

Každé mazivo obsahuje kromě základní olejové složky také přísady výrazně upravující jeho vlastnosti, jako např. pevnost, viskozitu, chemickou stálost, náchylnost k oxidaci, bod tuhnutí nebo pění [59].

V posledních letech je však stále častěji využíváno přísad ve formě nanočástic. Nanočástice musejí být z vhodného materiálu, který je kompatibilní s mazivem a jejich velikost se většinou pohybuje do 100 nm [61]. Velikost, tvar, tvrdost, koncentrace nanočástic, schopnost disperze a sedimentace v oleji dále stanovují jejich vhodné použití jako aditivum [61].

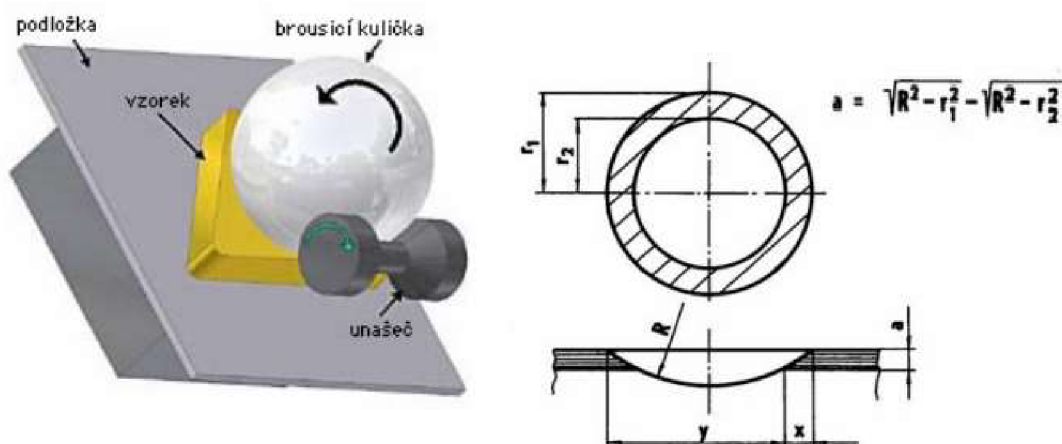
První funkcí nanočástic kulového tvaru je vyplnění prostoru mezi třecími plochami a vytvoření miniaturních ložisek. Tím se mění kluzný charakter tření na valivý [61]. Druhým typem funkce je vznik ochranné amorfnní vrstvy na konkrétních místech mezi třecími plochami. Dochází ke změně velikost kontaktních ploch a ke snížení koeficientu tření [60]. Třetím typem využití nanočástic je snížení drsnosti povrchu kontaktních ploch přímo mezi třecí dvojicí díky abrazivnímu účinku maziva s nanočásticemi. Pokud je velikost částic větší než mezery výstupků povrchu, dochází však k jejich usazování a zhoršení třecích vlastností [61].

## 1.7 Metodiky hodnocení užitečných vlastností povrchu

Vzhledem k rozsáhlosti detailního popisu všech hodnoticích metod využívaných k určování vlastností tenkých povlaků byly vybrány metody zmiňované nebo použité během experimentální části této práce.

### 1.7.1 Tloušťka povlaku

Tloušťka tenkých povlaků je měřena metodou Kalotest (Obr. 10). Princip metody sestává z vybroušení povlaku pomocí rotující kalené ocelové koule o minimálním průměru 20 mm za přítomnosti brusné diamantové pasty [62]. Po vybroušení povlaku až na substrát je vzorek pozorován pod optickým mikroskopem, kde je patrné mezikruží výbrusu. Následně je matematicky stanovena tloušťka povlaku z odečtených průmětů a průměru kuličky. Kalotestem lze měřit tloušťky povlaku od 1 do 100  $\mu\text{m}$  s přesností 2–4 % a pro správnost měření musí drsnost povrchu dosahovat hodnot 0,4  $\mu\text{m}$  a menších [62]. Kalotestem lze měřit tloušťky také multivrstvých povlaků.

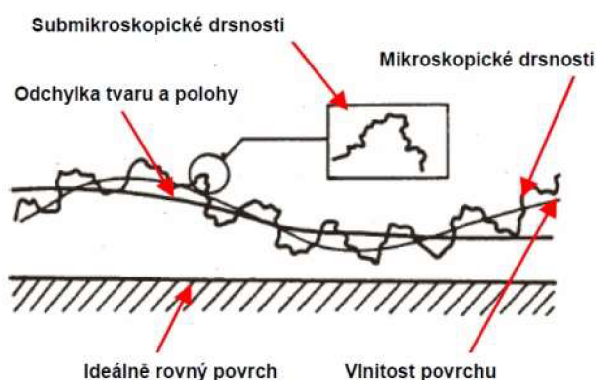


Obr. 10 Princip metody Kalotest, upraveno dle [62]

## 1.7.2 Drsnost povrchu

Drsností povrchu vztaheno k tenkým povlakům se rozumí nerovnost povrchu povlaku, která vznikla při jeho nanášení. To je ovlivněno danou technologií a parametry depozice. Geometrické vlastnosti povrchů jsou pro tenké vrstvy velmi důležité, jelikož přímo ovlivňují jejich vlastnosti. Např. koeficient tření a množství generovaného tepla při kontaktu třecí dvojice nebo odolnost proti únavě. Drsnost povrchu má tedy přímý vliv na rychlost opotřebení a životnost součástí. Žádný povrch není dokonale rovný a obsahuje geometrické odchylky tvaru i polohy, výstupky a prohlubně různých velikostí (Obr. 11). Drsnost povrchu se popisuje mnoha parametry, nejpoužívanějším z nich je průměrná aritmetická odchylka profilu drsnosti povrchu  $R_a$  [ $\mu\text{m}$ ],  $S_a$  [ $\mu\text{m}$ ] nebo největší výška profilu  $R_z$  [ $\mu\text{m}$ ],  $S_z$  [ $\mu\text{m}$ ] [64].

Pro depozici VPD povlaků TiN a ZrN je charakteristickým znakem výskyt povrchových mikročástic zvyšující drsnost povrchu [64].



Obr. 11 Geometrie povrchu [64]

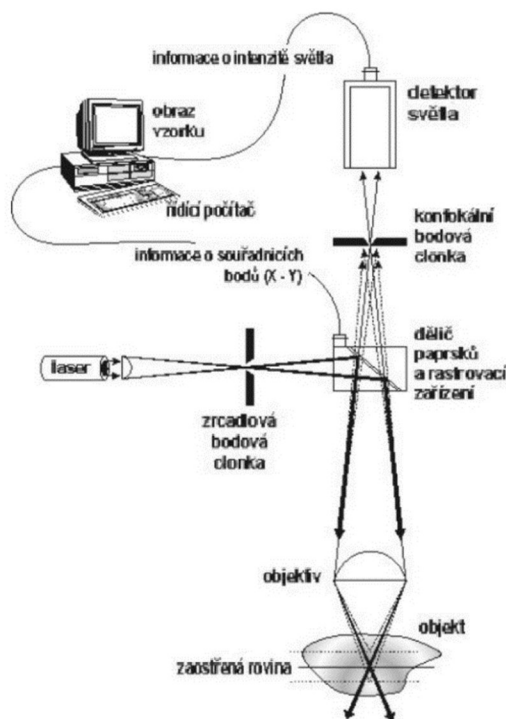
Drsnost povrchu lze měřit kontaktními nebo optickými profilometry. Pro tenké povlaky se běžně využívá konfokálních rastrovacích mikroskopů.

### Konfokální rastrovací mikroskop

Je jedním z typů optického mikroskopu, který neutváří obraz vcelku, ale bod po bodu pomocí rastrování. Z tohoto důvodu bývá pro stabilní přenos obrazu do vybavení mikroskopu zahrnut také antivibrační stůl. Princip přístroje je znázorněn na Obr. 12. Zdroj světla zajišťuje laserový paprsek, který prochází skrze zrcadlovou bodovou clonku a děličem paprsků, dále objektivem a dopadá na zaostřenou rovinu pozorovaného objektu. Od objektu se paprsky odrážejí zpět do totožného objektivu a dále procházejí na konfokální bodovou clonku. Body ležící mimo zaostřenou rovinu jsou jí odstíněny, neprocházejí ke světelnému detektoru a nejsou zobrazeny. Objektiv a clonka mikroskopu mají vždy shodné ohnisko, a proto jsou snímány obrazy vždy ostré [65].



Optické body jsou snímány v rovině XY a přesným posuvem v ose Z vznikají jednotlivé optické řezy, které jsou následně skládány do výsledného 3-D obrazu o vysoké ostrosti, který je následně počítačově zpracován. Pomocí softwaru s vhodnými nástroji lze dále na 3-D obrazu provádět měření a vyhodnocovat tak např. drsnost povrchu nebo zjišťovat velikost a hloubku opotřebení v řádech mikrometrů a nanometrů. Dále se konfokální mikroskopy využívají pro rozměrovou kontrolu součástí drobných rozměrů s malými výrobními tolerancemi, výpočet ploch a objemů nebo pro analýzu vad [65].



Obr. 12 Princip konfokálního mikroskopu, upraveno dle [65]

### 1.7.3 Vrypová zkouška (scratch test)

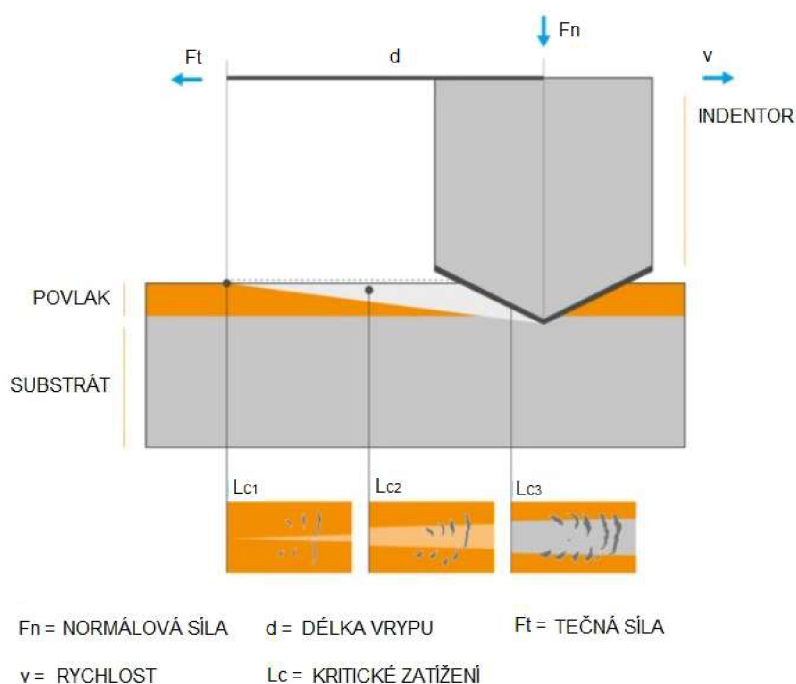
Spolu s odtrhací a smykovou zkouškou se scratch test používá k vyhodnocování adhezně-kohezních vlastností tenkých povlaků. Všechny tyto metody jsou založeny na principu vnikání nebo rytí do povrchu tenkého povlaku, porušení vazebných sil mezi povlakem a substrátem a odtržení části povlaku [62].

Principem vrypové zkoušky (Obr. 13) je plynulé, konstantně narůstající zatěžování hrotu, který se pohybuje po povrchu povlaku a vytváří rýhu. Hrot působí pnutí mezi substrátem a povlakem a při dosažení kritické hodnoty napětí dojde k odtržení povlaku. Toto napětí se nazývá kritické zatížení, značí se  $L_C$  [N] a vyjadřuje míru adheze povlaku. Kritických hodnot zatížení se vyhodnocuje několik druhů.

Scratch tester zaznamenává průběh normálové síly a tangenciální síly, které působí na hrot, koeficient tření ( $\mu$ ) jako podíl tangenciální a normálové síly a dále hodnoty akustické

emise (porušováním materiálu dochází k jeho akustickému praskání) [62]. Ze záznamu těchto hodnot spolu s rychlostí zatěžování a posuvu je celé měření snímáno také optickým mikroskopem. Z těchto informací se určují různé typy kritických zatížení.

Místo, kde došlo k prvnímu porušení povlaku, udává první hodnotu kritického zatížení  $L_{C1}$  [N]. Počátek rozsáhlejšího porušení povlaku stanovuje druhou kritickou hodnotu  $L_{C2}$  [N] a místo, kde dochází k obnažení substrátu značí třetí kritickou hodnotu zatížení  $L_{C3}$  [N].



Obr. 13 Princip metody Scratch test, upraveno dle [66]

Vyhodnocování jednotlivých druhů porušení, křehké či houževnaté deformační chování povlaků je značně závislé na znalostech obsluhy v oblastech materiálů. Všeobecně však platí, že tvrdé povlaky mají tendenci se porušovat křehce a vylamovat se, zatímco houževnaté povlaky vykazují před porušením značné známky plastické deformace [62].

Standardně používané parametry Scratch testu jsou následující. Indentorem je Rockwellův diamantový kužel s vrcholovým úhlem  $120^\circ$  a poloměrem zaoblení hrotu  $200\ \mu\text{m}$  [62]. Vzdálenost mezi dvěma sousedními vrypy musí být min. 1 mm a vzdálenost od okraje vzorku alespoň 2 mm. Maximální délka vrypu je 20 mm, hloubka 1 mm a hodnota normálové síly slze nastavit od 0 do 200 N [62].

#### 1.7.4 Nanotvrdość

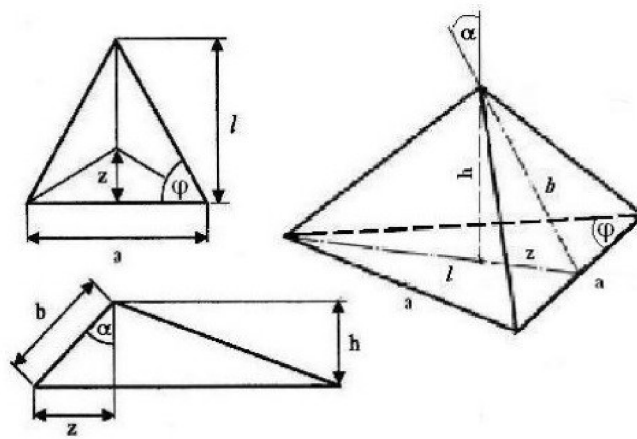
Tvrdość je charakterizována jako jeho odpor proti vnikání cizího tělesa do materiálu a pro její měření se využívá mnoha metod rozdělovaných dle způsobu porušení povrchu na statické a dynamické [67]. Při dynamických metodách indentor proniká do povrchu materiálu kolmým rázem (metoda Shore, Poldiho kladívko – orientační měření). Statické zkoušky se dále rozdělují na vrypové a vnikací. Pro měření tvrdosti je využíváno statických indentačních zkoušek dle Brinella, Vickerse, Rockwella, Knoop, Berkoviche. K Měření mikro-tvrdości se využívá metod dle Vickerse, Knoop a Berkoviche.

Měření tvrdosti tenkých povlaků probíhá při velmi malých hodnotách zatížení (mN) a povrchové vtisky dosahují velikostí desítek až stovek nanometrů [67]. Hovoříme tedy o měření nanotvrdości. Pro tento typ měření byly vyvinuty velmi přesné a citlivé měřicí přístroje, které jsou schopny měřit hloubku vtisku a zároveň zaznamenávají průběh zatěžování a odlehčování indentoru (viz indentační křivka pro měření nanotvrdości na Obr. 32). Z naměřených údajů je kromě tvrdosti materiálu možno stanovit také jeho modul pružnosti a mez kluzu nebo koeficient deformačního zpevnění.

Při měření nanotvrdości tenkých vrstev je nezbytné zamezení vlivu substrátu na měření povlaku. Toho je dosaženo volbou hloubky indentace do maximální hodnoty 1/10 z tloušťky povlaku [67].

Z důvodu vyšší dosahované přesnosti měření byl zaveden nový indentor typu Berkovich, jehož geometrie řešila výrobní komplikace Vickersova indentoru ve tvaru čtyřbokého jehlanu a problematické dodržení sbíhavosti jeho hran v jednom bodě [67]. Při výrobě třístěnného jehlanu tato komplikace nenastává.

Berkovichův nanoindentor je tvaru tříbokého jehlanu (Obr. 14), jehož výška svírá se stěnou úhel  $65,27^\circ$ . Tato geometrie zaručuje stejný poměr projekční plochy ku hloubce vtisku jako má Vickersův jehlan. Průběh metody měření je shodný s Vickersovou zkouškou a vzhledem ke shodným geometrickým vlastnostem indentorů je možno hodnotu tvrdosti H [GPa] po přepočtu udávat ve Vickersově stupnici tvrdosti HV [67].



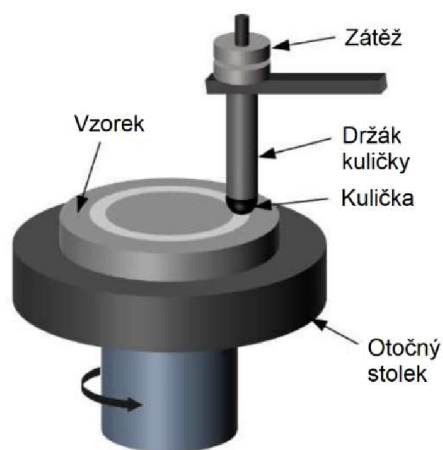
Obr. 14 Indentor Berkovich – pravidelný třiboký jehlan [67]

### 1.7.5 Tribologické vlastnosti

Tribologické zkoušky se provádějí na speciálních přístrojích – tribometrech a zkoumají proces tření mezi dvěma povrchy za určitých podmínek. Tribometry jsou schopny simulovat trajektorii pohybu většiny funkčních součástí (lineární, rotační) a vyhodnocují primárně hodnotu koeficientu tření a jeho průběh (tření za sucha nebo s lubrikací). V současnosti je samostatná hodnota koeficientu tření většinou nedostačující a vyhodnocuje se také míra opotřebení povrchu zkoumaného materiálu a třecího tělesa (analýza na konfokálním nebo elektronovém mikroskopu) [68]. Využívá se dvou tribologických metod – Pin-on-Disc a Ball-on-Disc, obě je možno měřit na jednom zařízení.

Principem metody Ball-on-Disc je vlačování kuličky do povrchu otáčejícího se vzorku. Vzorek je pevně upnut k rotačnímu stolku přístroje, kulička je umístěna do speciálního držáku a zatížena konstantní silou. Stůl se vzorkem vykonává přesný počet otáček stanovenou rychlostí a kulička na povrchu vzorku vytváří tribologickou stopu [68]. Výsledky jsou závislé na volitelných parametrech metody: zatěžující síle, průměru kuličky, počtu cyklů, teplotě, mazání, drsnosti povrchu a materiálových vlastnostech vzorku i kuličky [68].

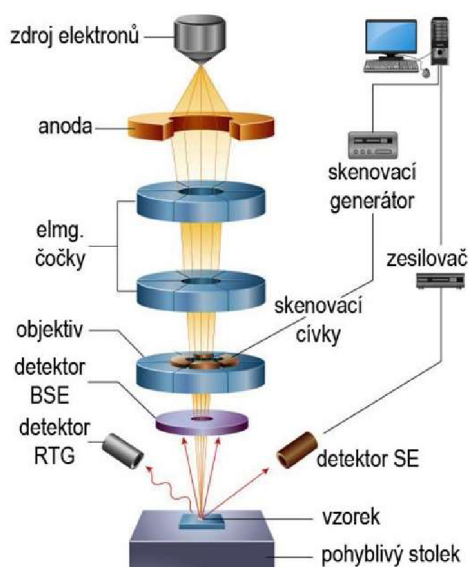
Metoda Pin-on-Disc je velmi podobná metodě Ball-on-Disc. Jediným rozdílem je pevné uchycení protitělesa (válečku, čepu) do držáku bez možnosti jeho pohybu kolem vlastní osy.



Obr. 15 Princip metody Ball-on-Disc, upraveno dle [69]

### 1.7.6 Skenovací elektronová mikroskopie – SEM

Skenovací elektronová mikroskopie snímá povrch vzorku pomocí pohybujícího se elektronového svazku a zobrazuje 3-D povrch vzorku s velikou rozlišovací schopností (0,1 nm) a ostrotí obrazu při zvětšeních až  $10^6$  [70]. Velkou výhodou elektronového mikroskopu je kromě pozorování topografie povrchu také určení jeho chemickém složení. Pozorovaný vzorek musí být elektricky vodivý a bez nečistot, jelikož elektronový svazek je k jeho povrchu urychlován pomocí urychlovacího napětí (až 30 kV) [70]. Pozorování probíhá ve vakuové komoře. Princip skenovacího elektronového mikroskopu je znázorněn na Obr. 16. Primární elektrony jsou uvolňovány z autoemisní wolframové katody a procházejí několika elektromagnetickými čočkami, které zaostřují elektronový svazek dopadající na povrch vzorku [71]. Při dopadu elektronů dochází k jejich interakci s povrchem a uvolňování různých druhů signálů, které jsou následně snímány jejich specifickými detektory.



Obr. 16 Princip skenovacího elektronového mikroskopu s detektory [72]

Topografický obraz povrchu je získáván detektorem sekundárních elektronů (SE), které se uvolňují z tenké povrchové vrstvy vzorku po dopadu elektronů primárních. Dopadající elektrony mají vysokou energii a při srážce s valenčními elektrony atomu dochází k jejich vyrazení z orbitalu [71]. Tyto vyražené elektrony se nazývají sekundární. Pro zaplnění volného místa v energetické hladině atomu musí vnější elektron uvolnit energii. Právě tato energie je detekována a různými emisemi sekundárních elektronů dochází k vytvoření obrazu povrchu vzorku [70].

Chemické složení se zjišťuje detektorem zpětně odražených elektronů (BSE, AsB). Dochází k průchodu primárního elektronu v blízkosti jádra atomu vzorku, ke změně jeho dráhy pohybu (zpětný odraz ze vzorku), nikoliv však ke změně jeho energie [73]. Jelikož má každý chemický prvek specifické atomové jádro o rozdílné velikosti (rozdílné atomové číslo), je možno podle počtu zpětně odražených elektronů zjistit o který chemický prvek se jedná [73]. Čím větší jádro prvku je, tím větší počet zpětně odražených elektronů od něj bude detekován [73]. Podle toho lze určit chemické složení prvků v povrchu vzorku a lze také hodnotit místní materiálové změny.

Dalším způsobem pro určení chemického složení materiálů je energeticky disperzní rentgenová analýza (EDX, EDS, EDAX). Po vyrazení sekundárního elektronu z atomového orbitalu vzniká prázdné místo – vakance. Pro zaplnění vakance volným elektronem na specifické energetické hladině je nezbytné snížení jeho energie [74]. To je realizováno emisí rentgenového záření o specifické vlnové délce pro konkrétní chemický prvek RTG záření je zaznamenáno EDX detektorem [74]. Tato metoda slouží k určení chemického složení plochy vzorku o velikosti pouze několika mikrometrů (např. stanovení chemického složení tenkého povlaku z metalografického výbrusu) [74].

Kromě výše zmíněných metod pozorování a analýzy se využívá ještě detekce Auglerových elektronů (chemická analýza lehkých prvků), katodoluminiscence (analýza elektronového stavu) a další, které nebyly použity v experimentální části diplomové práce [74].

## 2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část se zabývá hodnocením užitečných vlastností tenkých multivrstvých povlaků TiN/ZrN. Cílem naplánovaných experimentů je dosažení lepších povrchových vlastností a zvýšení odolnosti proti opotřebení. Jako substrát byla použita nástrojová ocel ČSN 19 830.

### 2.1 Charakteristika oceli ČSN 19 830

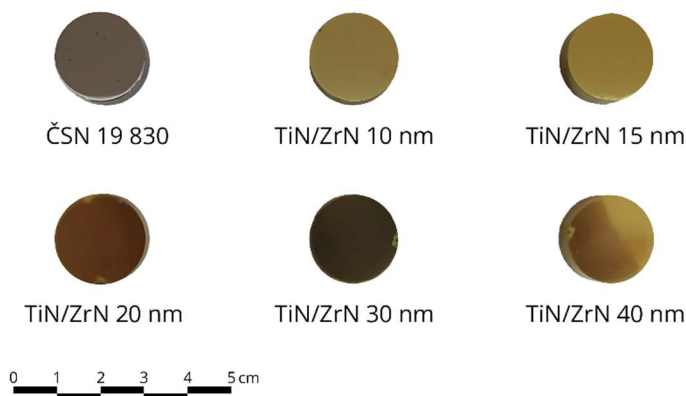
Rychlořezná nástrojová ocel ČSN 19 830 (další označení HS6-5-2C, 1.3343) se vyznačuje vysokou pevností při vysokých teplotách, dobrou houževnatostí a ořezavostí. Používá se pro výkonné řezné nástroje jako jsou frézy, soustružnické nože, vrtáky, závitníky a další nebo pro tvářecí a stříhací nástroje. Materiál se vyznačuje dobrým poměrem mezi tvrdostí a houževnatostí. Konkrétní chemické složení je uvedeno v Tab. 2.

Tab. 2 Chemické složení použité oceli ČSN 19 830, hodnoty [hm. %]

C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	W	V	Co
0,9	0,31	0,34	0,026	0,0005	4,43	4,78	5,93	1,79	0,65

### 2.2 Příprava vzorků

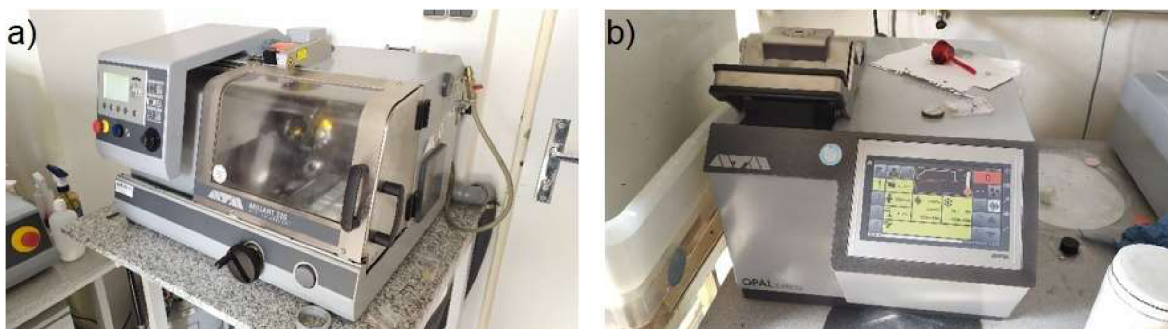
Základní materiál a vzorky byly připraveny katedrou materiálů KMT na Technické univerzitě v Liberci. Z nástrojové oceli ČSN 19 830 bylo zhotoveno šest shodných kruhových disků o průměru 20 mm a tloušťce 5 mm. Tyto disky byly metalograficky vybroušeny na drsnost povrchu  $R_a = 0,01 \mu\text{m}$  a dále upraveny na tvrdost 64–65 HRC. Následně byl depozován tenký povlak TiN/ZrN s různými tloušťkami jednotlivých vrstev (Obr. 17).



Obr. 17 Vzorky s nanesenými povlaky

Pro elektronovou mikroskopii (SEM) a pozorování vrstev v povlaku byly z každého vzorku s deponovaným povlakem zhotoveny metalografické výbrusy.

Vzorky byly nejprve rozříznuty na metalografické rozbrušovací kotoučové pile QATM Brillant 220 (Obr. 18a) s řeznými parametry 1800 ot·min<sup>-1</sup> a rychlostí řezu 0,06 mm·s<sup>-1</sup>. Následně byl proveden oplach vzorků ethanolem, osušení a vložení do modulárního metalografického lisu QATM OPAL X-PRESS (Obr. 18b) s lisovací komorou o průměru 30 mm. Rozříznutý vzorek byl v komoře lisu zasypán 1 odměrkou pryskyřice Struers PolyFast pro zalévání za tepla. Pryskyřice obsahuje uhlíkové plnivo, které zajišťuje dobrou elektrickou vodivost pro pozorování na elektronovém mikroskopu. Lisování probíhalo po dobu 5,5 minuty při tlaku 250 barů a teplotě 180 °C s ohřívací a ochlazovací fází na začátku a konci celého procesu. Ihned po zalisování byly vzorky na zadní straně popsány pomocí ručního gravírovacího pera.



Obr. 18 a) Kotoučová pila Brillant 220, b) metalografický lis OPAL X-PRESS

Jako další krok následovalo broušení vzorků v automatické metalografické brusce a leštícíce QATM SAPHIR 550 (Obr. 19a). Na Obr. 19b jsou vidět vzorky v revolverové brusné hlavě přístroje. Celý proces byl rozdělen do 4 kroků podle zrnitosti použitých brusných kotoučů. Parametry broušení jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3 Parametry broušení metalografických vzorků

Krok č.	Zrnitost brusného kotouče [-]	Čas broušení [min]	Přítlačná síla [N]	Otáčky brus. kotouče [ot·min <sup>-1</sup> ]	Otáčky hlavy se vzorky [ot·min <sup>-1</sup> ]
1	500	4	20	300	150
2	1200	4	20	300	150
3	2000	4	15	300	150
4	Plátno + diamant. suspenze 1 μm	3	10	150	75

Následně byly vzorky omyty ethanolem, osušeny a uloženy do plastových uzavíratelných sáčků.



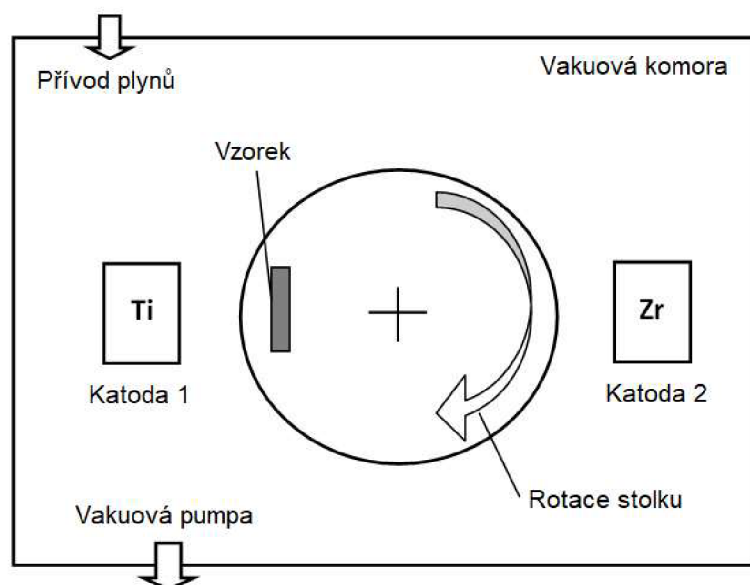


Obr. 19 a) Metalografická bruska SAPHIR 550, b) vzorky v revolverovém držáku brusné hlavy

### 2.3 Depozice vrstev

Nanesení tenkých vrstev bylo provedeno Centrální laboratoří aplikované fyziky na Bulharské akademii věd v Plovdivu. Multivrstvé povlaky TiN/ZrN s rozdílnou periodou modulační byly deponovány na substrát pomocí fyzikální metody katodového napařování Arc-PVD při teplotě 320 °C (Obr. 20). Byly použity dva protilehlé targety z titanu a zirkonu o čistotě 99,99 %, oba zapojeny jako katoda. Vzorky byly uchyceny na otočný karuselový stolek umístěný mezi katodami. Modulační perioda povlaků je definována rychlostí rotace karuselového stolku. Další parametry depozice:

- elektrický proud oblouku pro titan  $I = 110$  A, pro zinek  $I = 120$  A
- záporné předpětí  $U = 80$  V
- tlak dusíku ve vakuové komoře  $p = 0,33$  Pa
- čistota dusíku 99,9999 %



Obr. 20 Schématické zobrazení procesu depozice povlaku TiN/ZrN

Před samotnou depozicí povlaku bylo učiněno několik kroků pro zlepšení adheze povlaku. Substráty byly po dobu pěti minut čištěny ultrazvukem v alkalické lázni, následně

opláchnuty demineralizovanou vodou a sušeny vroucím ethanolem a horkým vzduchem. Ihned poté došlo k přesunu do vakuové komory a uchycení do držáků na otočném stolku. Dále bylo provedeno iontové čištění pro odstranění zbytkových nečistot povrchu pomocí titanových iontů při záporném napětí 1000 V a tlaku argonové atmosféry v komoře 0,2 Pa. Pro zlepšení adhezní pevnosti mezi povlakem a ocelovým substrátem byly před každou multivrstvou nanесeny kontaktní mezivrstvy Ti a přechodového TiN filmu.

Jeden vzorek byl ponechán bez povrchové úpravy. Na pět vzorků byl následně nanесen tenký povlak TiN/ZrN o jednotné tloušťce 4,5  $\mu\text{m}$ . Tloušťka povlaků byla měřena pomocí metody Kalotest s ocelovou kuličkou o průměru 40 mm za přítomnosti diamantové pasty s monokrystalickými zrny o velikosti 0,1  $\mu\text{m}$ .

Každý z pěti vzorků byl zhotoven s odlišnými tloušťkami jednotlivých střídajících se vrstev TiN a ZrN, a to 10 nm, 15 nm, 20 nm, 30 nm a 40 nm. Všechny vzorky byly umístěny do uzavíratelných plastových sáčků z důvodu ochrany proti znečištění povrchu. Označování vzorků je v celé experimentální části práce jednotné dle Tab. 4.

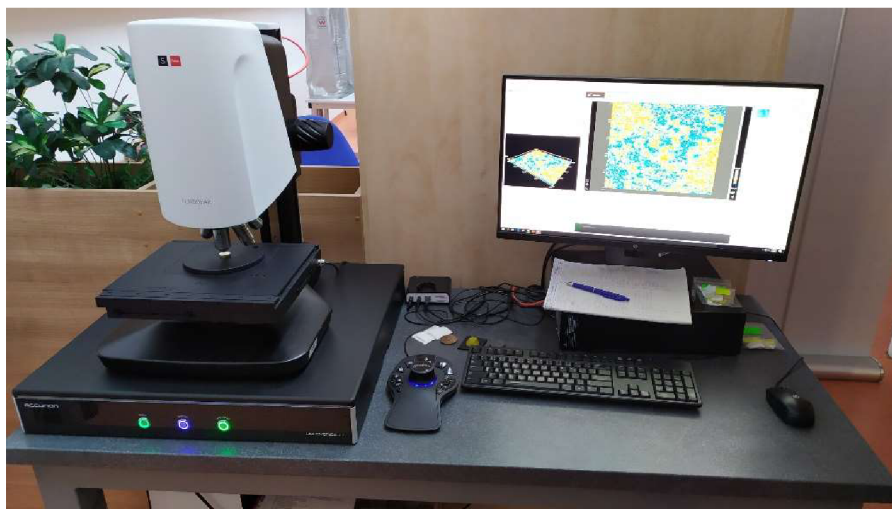
Tab. 4 Parametry nanášení povlaků

Typ povlaku	Rychlost otáčení stolu [ $\text{ot} \cdot \text{min}^{-1}$ ]	Počet dvojvrstev [-]	Tloušťka povlaku [ $\mu\text{m}$ ]	Modulační perioda $\Lambda$ [nm]
TiN/ZrN 10	8,57	450	4,5	10
TiN/ZrN 15	5,66	300	4,5	15
TiN/ZrN 20	4,29	225	4,5	20
TiN/ZrN 30	2,86	150	4,5	30
TiN/ZrN 40	2,14	112	4,5	40

## 2.4 Drsnost povrchu

Drsnost povrchu byla měřena na konfokálním mikroskopu SENSOFAR S Neox (Obr. 21) vybaveným antivibračním stolem. Zařízení disponuje motorizovaným posuvným stolem ve vodorovném směru pro správné umístění vzorku pod mikroskop. Svislý posuv je zajištěn přístrojem automaticky při rastrování a snímání povrchu vzorku. Konfokální mikroskop umožňuje tvorbu 3-D obrazu a vyhodnocení geometrického profilu nasnímaného povrchu vzorku ve vysokém rozlišení pomocí metrologického softwaru SensoSCAN (Obr. 22). Parametry měření jsou uvedeny v Tab. 5.

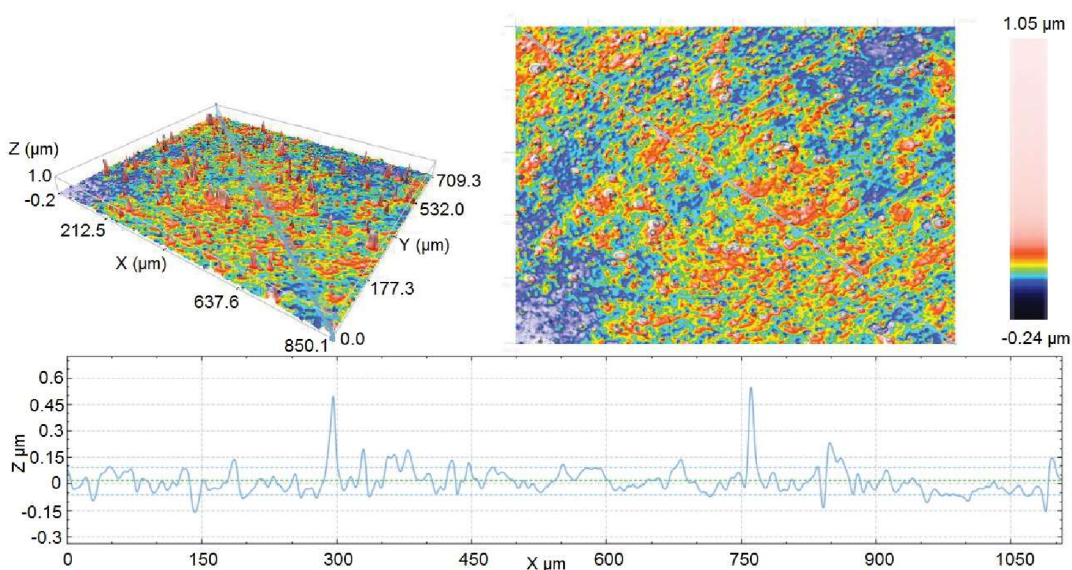
Měřený parametr  $S_a$  udává průměrnou aritmetickou výšku profilu (tzn. průměrnou drsnost povrchu), parametr  $S_z$  udává největší výšku profilu (tzn. rozdíl mezi nevyšším výstupkem a nejnižší prohlubní) a parametr  $S_{ku}$  charakterizuje špičatost profilu. Snímek geometrického profilu substrátu je na Obr. 23, geometrický profil jednotlivých povlaků je zobrazen na Obr. 24 až Obr. 28. Na každém vzorku bylo provedeno pět měření v libovolných místech a hodnoty statisticky vyhodnoceny do Tab. 6.



Obr. 21 Konfokální mikroskop SENSOFAR S Neox

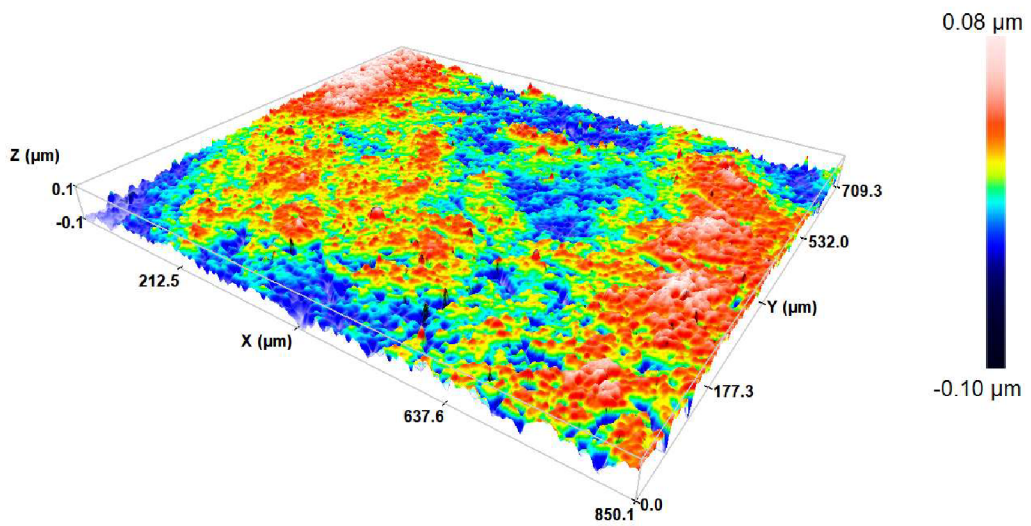
Tab. 5 Parametry měření drsnosti povrchu

Topografie	1232 x 1028 pixelů
Oblast pozorování	850,08 x 709,32 $\mu\text{m}$
Objektiv	20x
Zvětšení	700x
Velikost pixelu	0,69 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

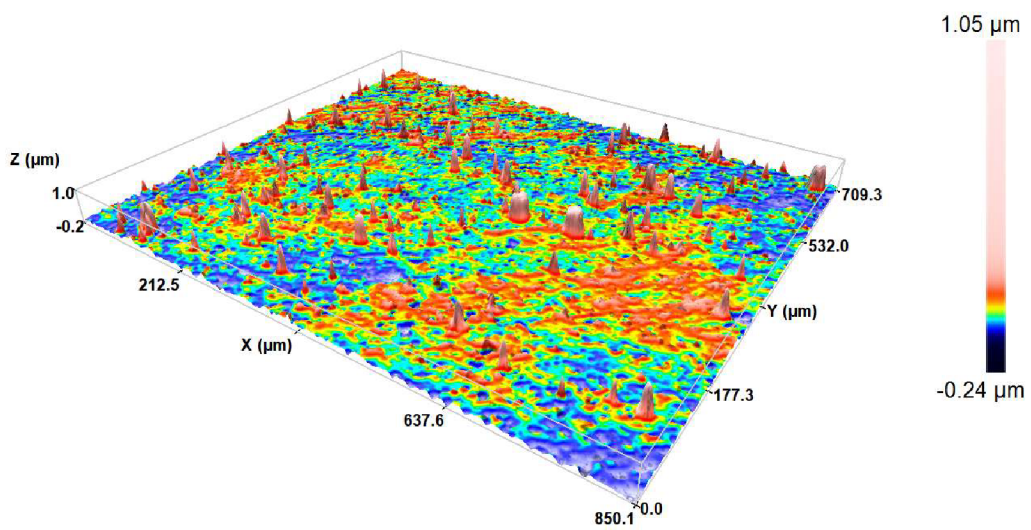


Obr. 22 Ukázka liniové analýzy při měření drsnosti povrchu u vzorku TiN/ZrN 30

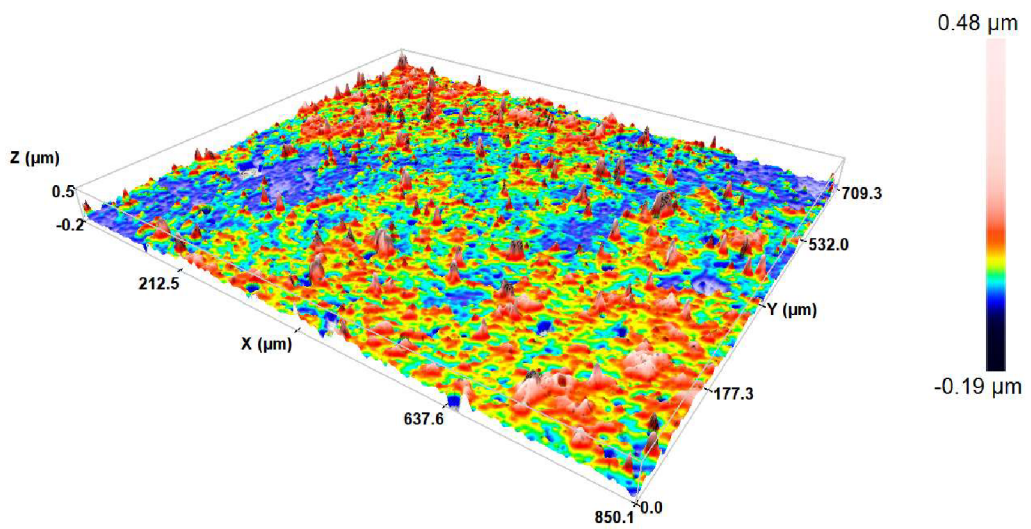




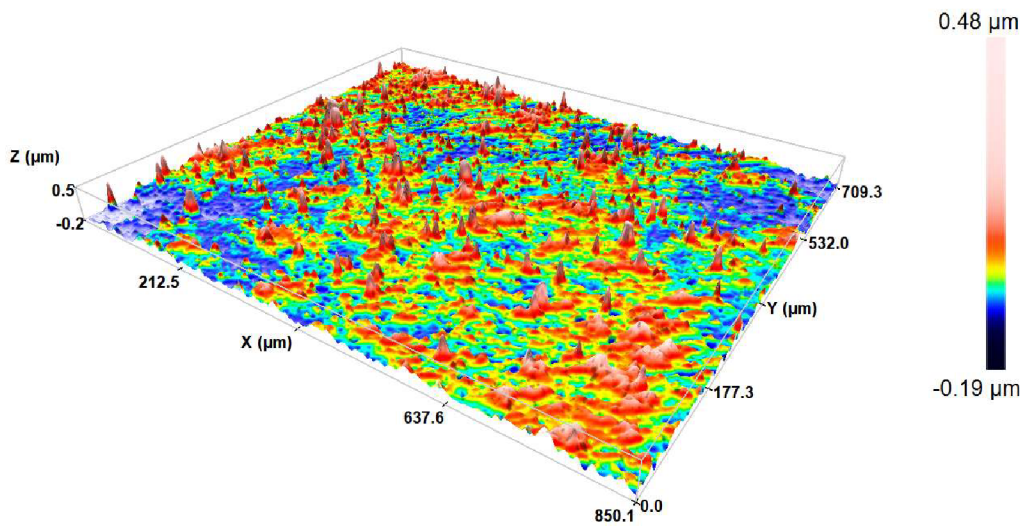
Obr. 23 Geometrický profil povrchu – substrát ČSN 19 830



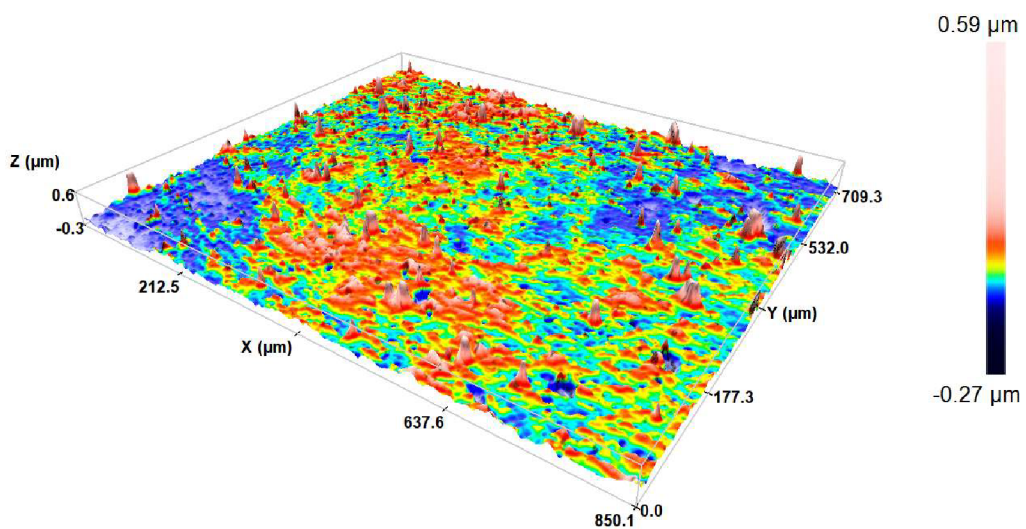
Obr. 24 Geometrický profil povrchu – povlak TiN/ZrN 10



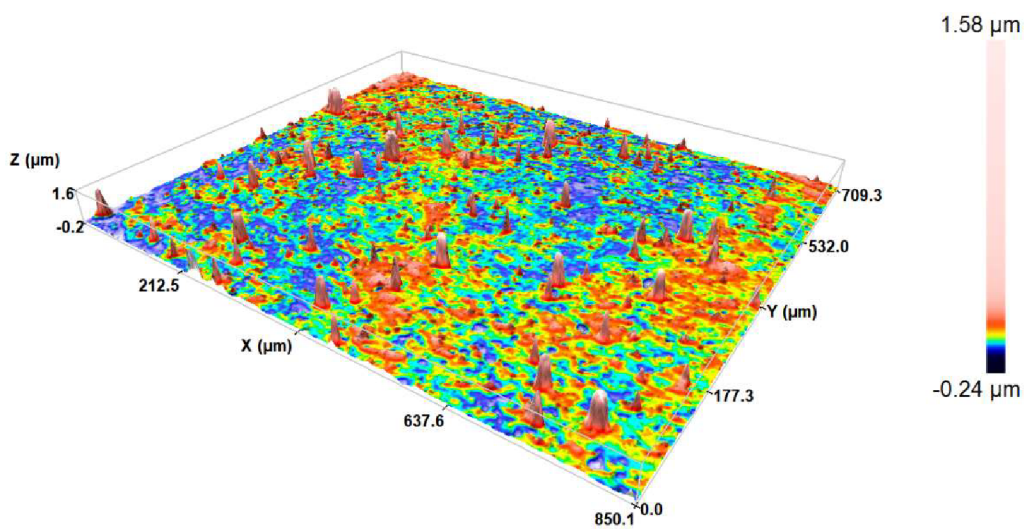
Obr. 25 Geometrický profil povrchu – povlak TiN/ZrN 15



Obr. 26 Geometrický profil povrchu – povlak TiN/ZrN 20



Obr. 27 Geometrický profil povrchu – povlak TiN/ZrN 30



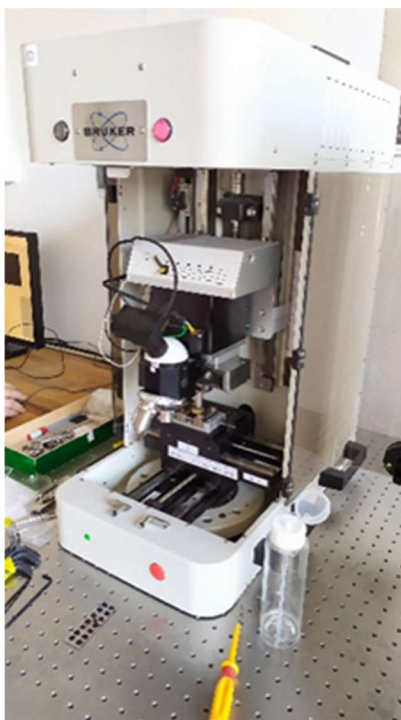
Obr. 28 Geometrický profil povrchu – povlak TiN/ZrN 40

Tab. 6 Přehled parametrů drsnosti povrchu vzorků

Vzorek	$S_a$ – prům. aritm. výška		$S_z$ – největší výška		$S_{ku}$ – špičatost	
	Průměrná hodnota [ $\mu\text{m}$ ]	Směr. Odch.	Průměrná hodnota [ $\mu\text{m}$ ]	Směr. Odch.	Průměrná hodnota [ $\mu\text{m}$ ]	Směr. Odch.
ČSN 19 830	0,031	0,006	0,231	0,025	3,265	0,214
TiN/ZrN 10	0,061	0,004	1,621	0,276	51,754	9,567
TiN/ZrN 15	0,044	0,001	0,627	0,073	9,487	2,605
TiN/ZrN 20	0,050	0,003	0,662	0,083	8,483	2,012
TiN/ZrN 30	0,047	0,006	0,588	0,133	9,136	4,079
TiN/ZrN 40	0,057	0,004	1,272	0,337	36,895	17,284

## 2.5 Vrypová zkouška

Vrypová zkouška (Scratch test) se používá pro vyhodnocení adheze povlaku k substrátu. Ta je stanovena hodnotou zatížení hrotu vrývaného do povrchu součásti, při kterém dochází k odtržení povlaku od substrátu. Měření bylo provedeno na zařízení Scratch tester UMT Multi-Specimen Test System od firmy BRUKER (Obr. 29) s hrotem typu Rockwell C. Hrot byl při průběhu vrypové zkoušky zatěžován normálovou silou v rozmezí 2–140 N. Kompletní parametry měření jsou uvedeny v Tab. 7. Na každém vzorku byly provedeny 3 měření a hodnoty statisticky zpracovány do Tab. 8.



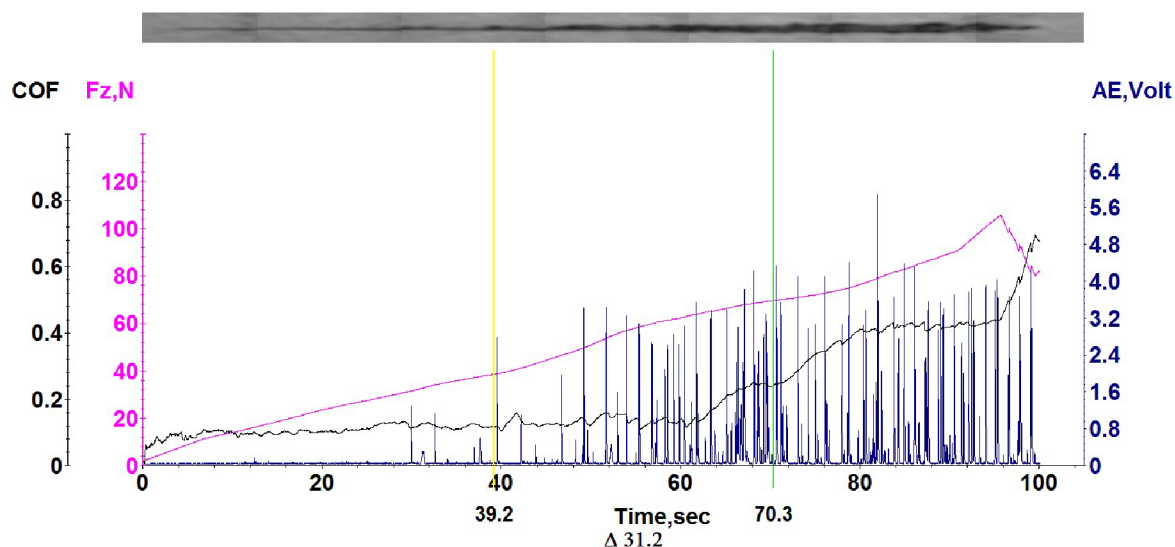
Obr. 29 Scratch test UMT Multi-Specimen Test System – BRUKER



Tab. 7 Parametry vrypové zkoušky

Trasa	lineární
Zatížení	lineárně vzrůstající
Rozsah zatížení	2-140 N
Rychlost zatížení	0,2 mm·s <sup>-1</sup>
Délka trasy	5 mm
Typ hrotu	Rockwellův kužel
Materiál hrotu	diamant
Poloměr zaoblení hrotu	200 μm

Kvůli vysoké tloušťce povlaku nebylo možno zaostřit optický mikroskop na oblast vrypu (Obr. 30), ani změřit koeficient tření a akustickou emisi. Z tohoto důvodu nebylo možno stanovit druhou kritickou hodnotu  $L_{C2}$  (zatížení, při kterém je v optice mikroskopu viditelné poškození povrchové vrstvy s 50 % povlaku a 50 % substrátu). Adheze byla vyhodnocena pomocí průběhu normálové síly a byla stanovena první kritická hodnota  $L_{C1}$  (zatížení, kdy povlak začíná praskat) a třetí kritická hodnota  $L_{C3}$  (zatížení, při kterém již vnikací hrot přístroje prošel celým povlakem a dále se pohybuje pouze po povrchu substrátu). Povlak dobře odolává opotřebení, pokud kritická hodnota  $L_{C1}$  dosahuje hodnot alespoň 20–25 N.



Obr. 30 Ukázka záznamu měření ze Scratch testu pro povlak TiN/ZrN 15

Tab. 8 Naměřené hodnoty adheze povlaků TiN/ZrN

Vzorek	Adheze $L_{C1}$		Adheze $L_{C3}$	
	Průměrná hodnota [N]	Směr. Odch.	Průměrná hodnota [N]	Směr. Odch.
TiN/ZrN 10	35,8	0,7	66,0	1,7
TiN/ZrN 15	34,1	3,8	75,2	5,0
TiN/ZrN 20	40,3	4,6	71,8	3,8
TiN/ZrN 30	37,0	1,3	80,7	5,9
TiN/ZrN 40	39,8	4,8	78,4	3,4

## 2.6 Nanotvrdost

Pro měření nanotvrdosti byl použit mikrotvrdoměr od firmy CSM Instruments (Obr. 31), který je vybaven mikroindentorem typu Vickers s rozsahem zatěžování do 10 N. Na přístroj je dále integrován modul pro měření nanotvrdosti metodou Berkovich, který byl použit při měření. Modul umožňuje měření v rozsahu zatížení 1–500 mN. Zařízení je schopno měřit také dynamickou odezvu materiálu při zatěžování i odlehčování a z měření je tak možno získat Youngův modul pružnosti. V Tab. 9 jsou uvedeny parametry měření nanotvrdosti a na Obr. 32 je znázorněn typický grafický záznam z průběhu zkoušky.



Obr. 31 Mikro a nanotvrdoměr firmy CSM Instruments



Tab. 9 Parametry měření nanotvrdosti

Odezva	10 Hz
Zatížení	Lineární
Maximální hloubka indentace	0,4 $\mu\text{m}$
Rychlost zatěžování	1 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$
Rychlost odlehčování	1 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$
Prodleva	10 s
Přibližovací vzdálenost	2 $\mu\text{m}$
Přibližovací rychlost	1 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$
Odstupy indentací	2 $\mu\text{m}$
Typ indentoru	Berkovich
Materiál indentoru	Diamant
Rozsah zatížení	1-500 mN

Na každém vzorku bylo provedeno 10 měření. Hloubka indentace byla stanovena na 0,4  $\mu\text{m}$ , tedy méně než 10 % z celkové tloušťky povlaku 4,5  $\mu\text{m}$ . To zamezuje ovlivnění měřených hodnot tvrdosti substrátem.

Z 10 naměřených hodnot se u každého typu povlaku 5-7 měření odlišovalo rozdílem o více či méně než 50 % od ostatních výsledků (někdy i o řád) a byly proto ze statistického zpracování vyřazeny. U vzorku TiN/ZrN 30 a TiN/ZrN 40 muselo být provedeno dalších 10 indentací pro získání relevantních dat k vyhodnocení. Ke komplikacím při měření nanotvrdosti docházelo z důvodu přítomnosti tzv. dropletů – shluků mikročástic na povrchu povlaku, které jsou typické pro depozici povlaků pomocí obloukového PVD napařování. Při měření nanotvrdosti povlaku tak indentor může vnikat v místě s vyloučenými velmi tvrdými částicemi nebo v místě defektu povlaku. Místa výskytu jsou nahodilá a nelze tak provádět indentaci mimo ně.

Zpracovaná měření byla statisticky vyhodnocena a průměrné výsledky jsou uvedeny v Tab. 10, kde  $H_{IT}$ ,  $H_{VIT}$  – hodnoty nanotvrdosti,  $E_{IT}$  – Youngův modul pružnosti,  $E^*$  – redukovaný Youngův modul pružnosti.

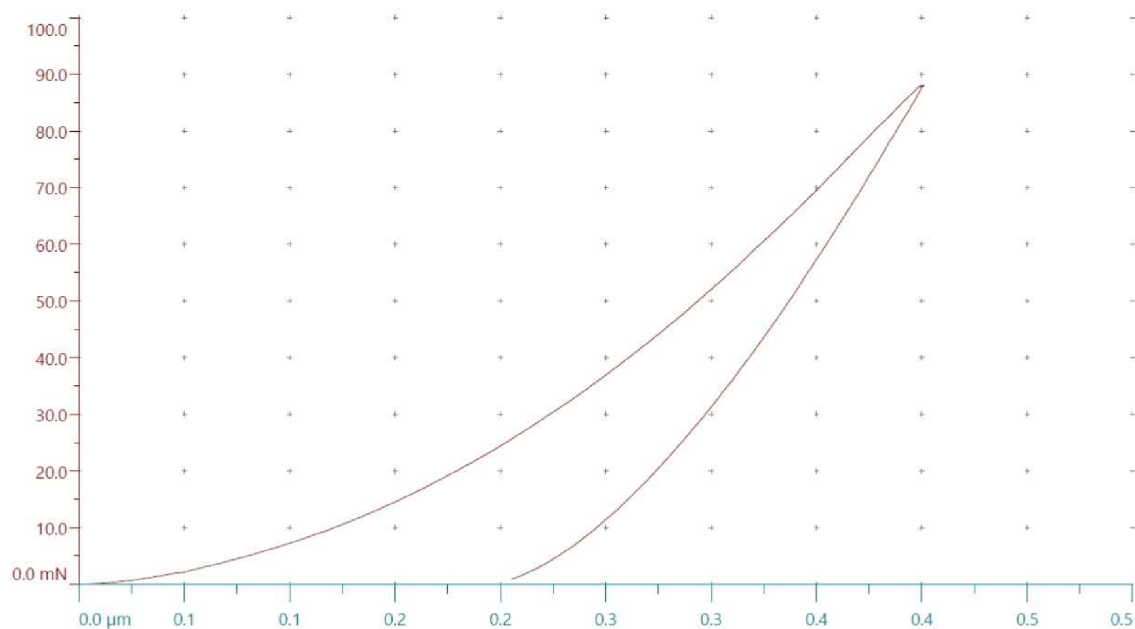
Tab. 10 Naměření hodnoty nanotvrdosti

Vzorek	$H_{IT}$ [GPa]	Směr. Odch.	$H_{VIT}$ [HV]	Směr. Odch.	$E_{IT}$ [GPa]	Směr. Odch.	$E^*$ [GPa]	Směr. Odch.
ČSN 19 830	10,4	0,8	959,2	71,3	249,6	11,2	274,2	12,3
TiN/ZrN 10	29,6	2,1	2743,9	196,0	397,9	28,1	437,2	30,9
TiN/ZrN 15	29,7	2,0	2749,1	184,3	424,5	47,8	466,5	52,6
TiN/ZrN 20	24,8	0,6	2293,2	60,1	371,5	9,3	408,2	10,3
TiN/ZrN 30	26,5	0,1	2458,6	11,3	405,4	15,0	445,5	16,5
TiN/ZrN 40	27,1	0,5	2507,8	44,0	368,5	10,5	404,9	11,5

Výpočtem byl dále určen index plasticity a odolnost proti plastické deformaci. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 11.

Tab. 11 Vypočtený index plasticity a odolnosti proti plastické deformaci

Vzorek	Index plasticity [-]	Směr. Odch.	Odolnost proti Plast. deformaci [GPa]	Směr. Odch.
ČSN 19 830	0,038	0,002	0,015	0,003
TiN/ZrN 10	0,068	0,000	0,136	0,010
TiN/ZrN 15	0,064	0,003	0,121	0,003
TiN/ZrN 20	0,061	0,001	0,091	0,005
TiN/ZrN 30	0,060	0,002	0,095	0,008
TiN/ZrN 40	0,067	0,003	0,122	0,013



Obr. 32 Ukázka průběhu zatěžující síly v závislosti na hloubce indentace – vzorek TiN/ZrN 10

## 2.7 Chemické složení, morfologie povrchu a homogenita vrstev

Vzorky substrátu a jednotlivých povlaků byly pozorovány na skenovacím elektronovém mikroskopu Carl Zeiss ULTRA Plus (Obr. 33) a pořízené snímky následně podrobeny analýze v systému OXFORD Instruments nebo AzTec. Plošná analýza chemického složení byla provedena za pomoci detektoru EDS Oxford X-Max20 využívající rentgenové záření. Pro pozorování morfologie povrchu vzorků byl použit detektor sekundárních elektronů SE, pro pozorování vrstev na metalografických výbrusech pak detektor InLens nebo úhlově selektivní detektor zpětně odražených elektronů AsB. Pro liniovou analýzu a určení hloubkového

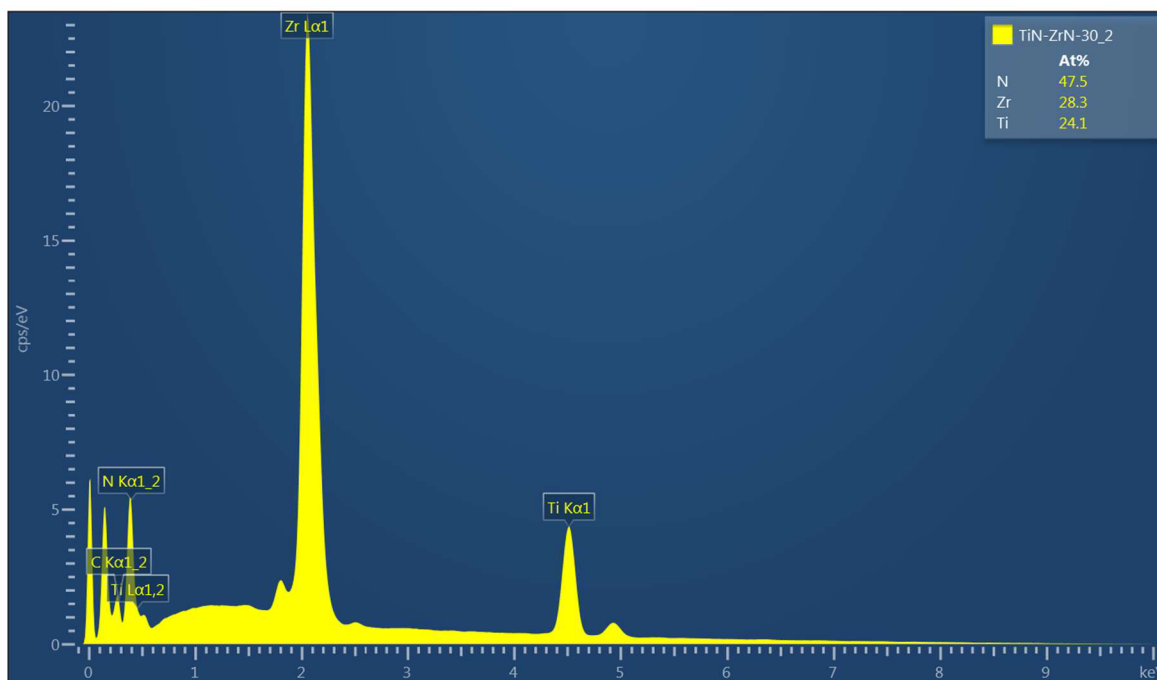
profilu s koncentracemi jednotlivých chemických prvků v závislosti na vzdálenosti od povrchu povlaku byl použit detektor energeticky disperzní rentgenové spektroskopie (EDX).



Obr. 33 Skenovací elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus

### Chemické složení

Při analýze chemického složení povrchu byla provedena dvě měření u každého vzorku s velmi podobnými výsledky. Ukázka vyhodnocení chemického složení povlaku TiN/ZrN 30 ze softwaru AzTec je znázorněno na obrázku Obr. 34. Naměřené hodnoty substrátu jsou uvedeny v Tab. 12. Chemické složení jednotlivých povlaků zobrazuje Tab. 13.



Obr. 34 Ukázka vyhodnocení chemického složení u vzorku TiN/ZrN 30

Tab. 12 Naměřené hodnoty chemického složení oceli ČSN 19 830 [at. %]

Chemický prvek	Průměrná hodnota [at. %]	Směr. Odch.
Fe	78,5	0,6
O	4,0	0,1
V	1,6	0,2
Cr	4,1	0,2
Mo	5,0	0,1
W	6,4	0,3
Si	0,4	0,1

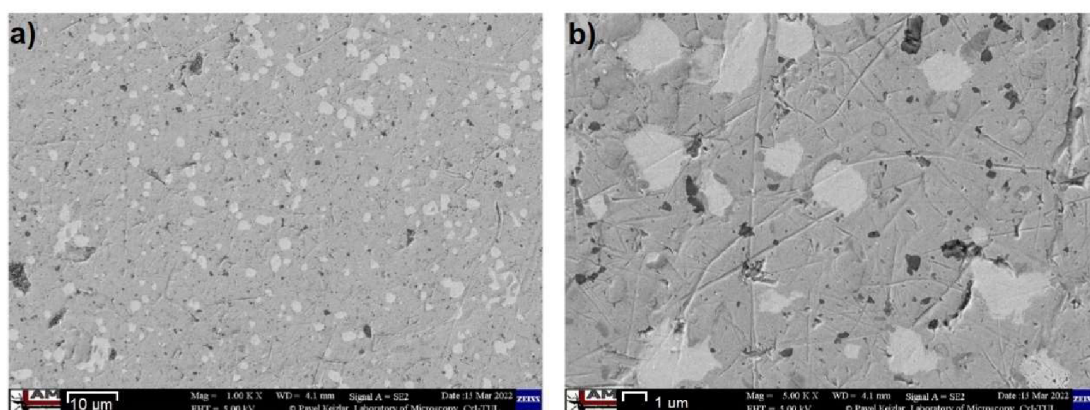
Procentuální zastoupení uhlíku nebylo zjišťováno. Vzhledem k oplachu povrchu vzorků ethanolem došlo k jeho kontaminaci a měření by bylo neprůkazné.

Tab. 13 Naměřené chemické složení jednotlivých povlaků [at. %]

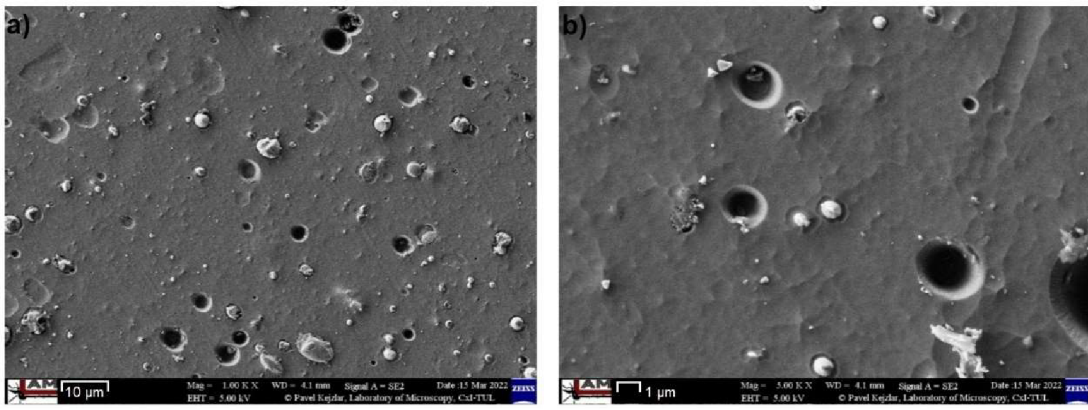
Chem. prvek	TiN/ZrN 10		TiN/ZrN 15		TiN/ZrN 20		TiN/ZrN 30		TiN/ZrN 40	
	Prům. hod.	Směr. Odch.	Prům. hod.	Směr. Odch.	Prům. hod.	Směr. Odch.	Prům. hod.	Směr. Odch.	Prům. hod.	Směr. Odch.
N	47,4	0,1	47,9	0,1	47,9	0,1	47,0	0,6	49,3	0,1
Ti	26,7	0,2	24,1	0,0	24,8	0,1	24,4	0,3	26,7	0,2
Zr	26,0	0,3	28,1	0,1	27,4	0,0	28,7	0,4	23,7	0,1

### Morfologie povrchu

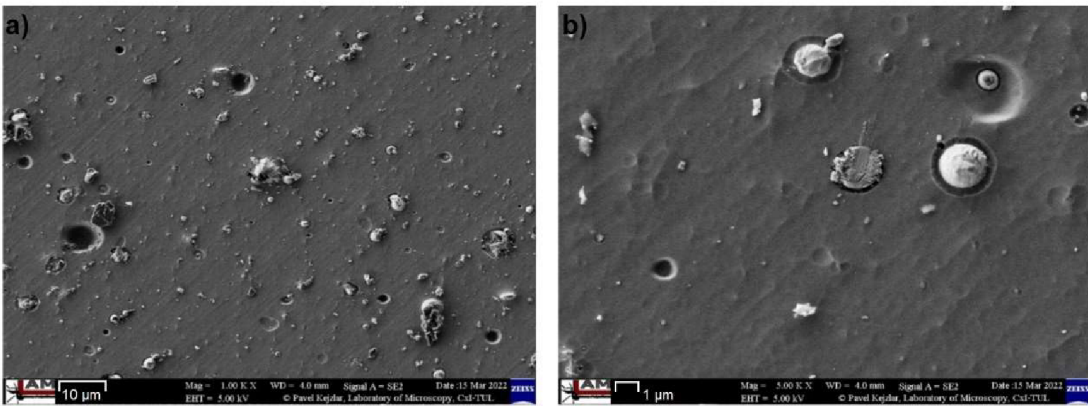
Morfologie povrchu byla pozorována pomocí detektoru sekundárních elektronů (SE) při stejných podmínkách pro všechny povlaky při zvětšení 1000x a 5000x a urychlovacím napětím 5 keV (Obr. 35 až Obr. 40).



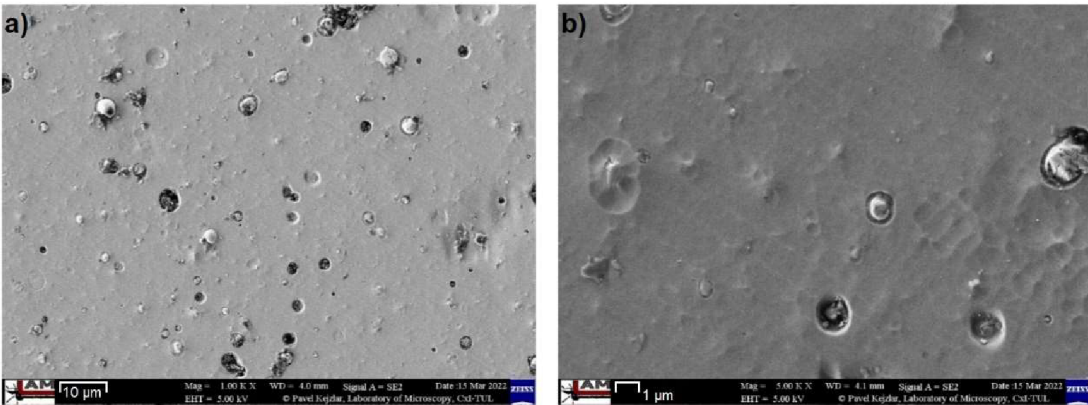
Obr. 35 Povrch oceli ČSN 19 830, zvětšení a) 1000x b) 5000x



*Obr. 36 Povrch povlaku TiN/ZrN 10, zvětšení a) 1000x b) 5000x*

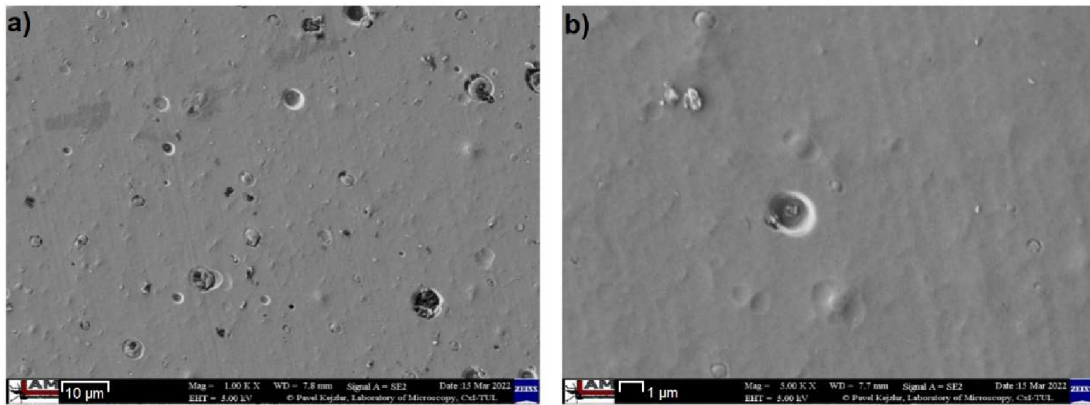


*Obr. 37 Povrch povlaku TiN/ZrN 15, zvětšení a) 1000x b) 5000x*

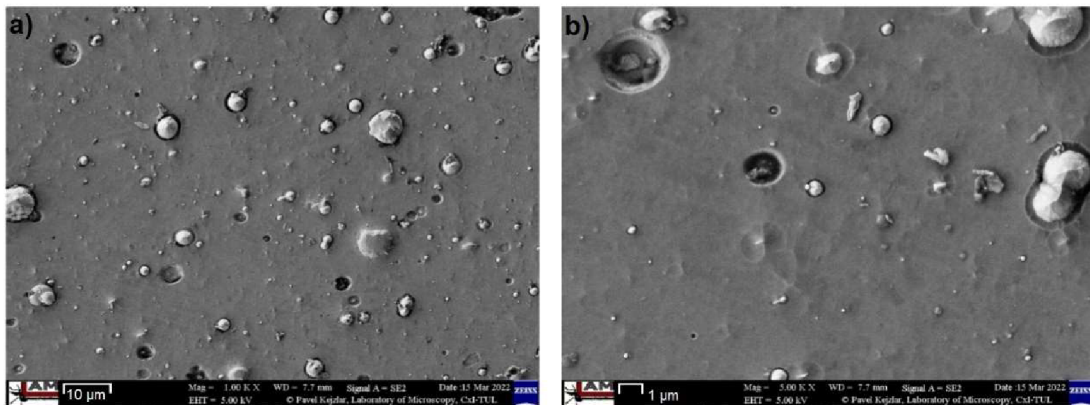


*Obr. 38 Povrch povlaku TiN/ZrN 20, zvětšení a) 1000x b) 5000x*





Obr. 39 Povrch povlaku TiN/ZrN 30, zvětšení a) 1000x b) 5000x

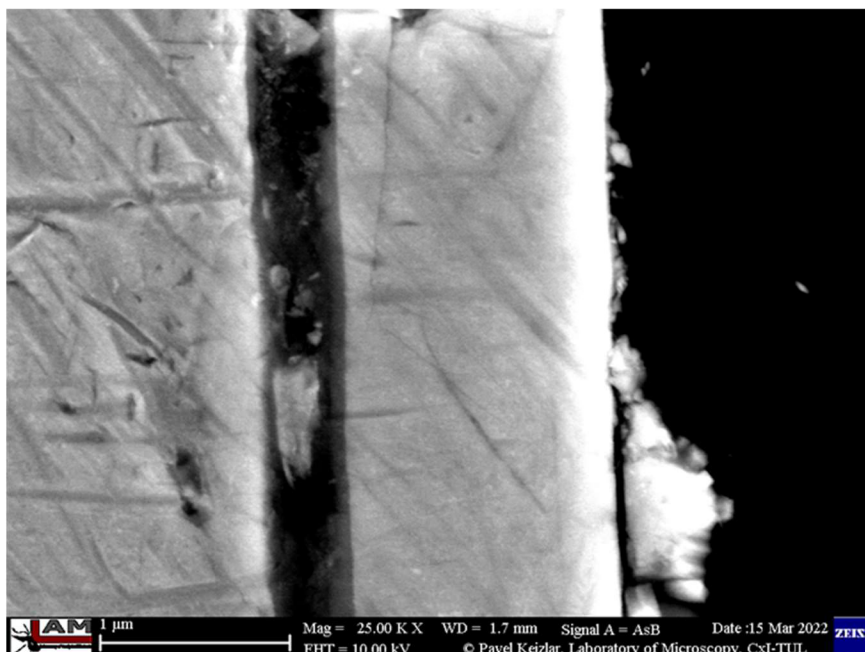


Obr. 40 Povrch povlaku TiN/ZrN 40, zvětšení a) 1000x b) 5000x

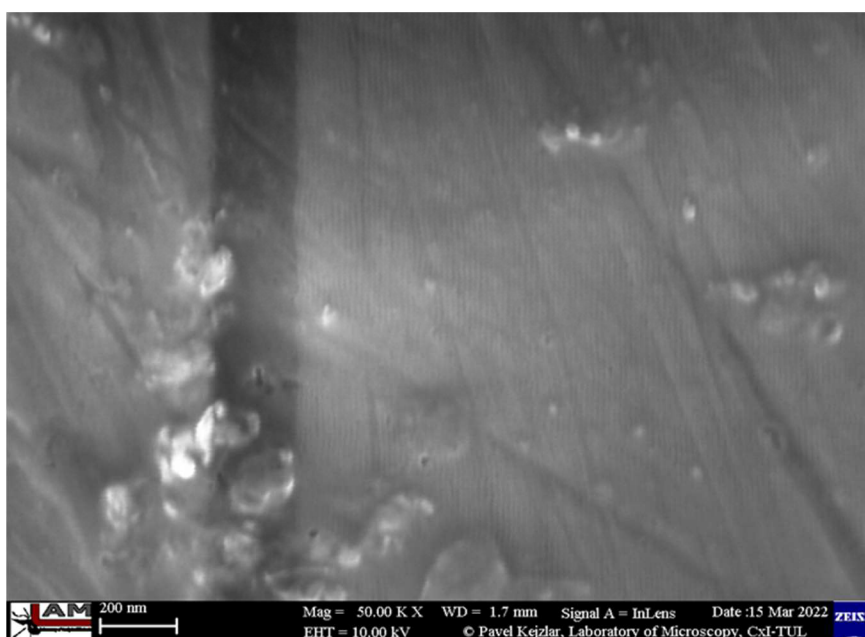
Morfologie povrchu je typická pro depozici povlaků pomocí technologie obloukového PVD napařování. Na každém z povrchů jsou viditelné mikročástice – droplety. Povrchové defekty ve formě kráterů vznikly vylomením mikročástic nebo jejich částí z povrchu, případně lokální zhoršenou depozicí způsobenou zhoršenými vlastnostmi katodového oblouku. Jiné povrchové defekty nebyly při pozorování zřejmé, všechny vrstvy jsou homogenní, bez viditelných vad a trhlin.

### Homogenita

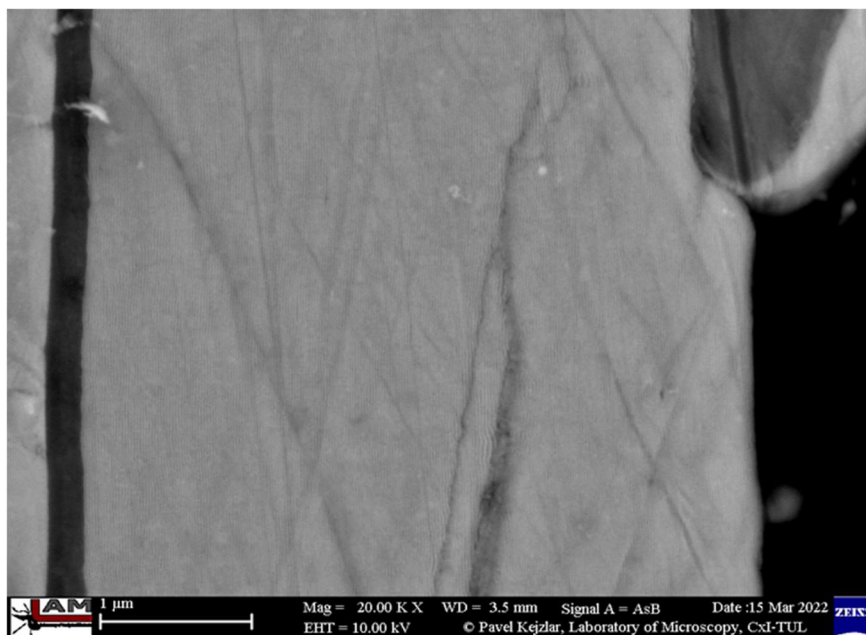
Z hlediska hodnocení homogenity povlaků (Obr. 41 až Obr. 45) byl na elektronovém mikroskopu použit úhlově selektivní detektor zpětně odražených elektronů (AsB), eventuálně bylo pozorováno v poli objektivu (InLens). Výsledky pozorování jsou uvedeny v kapitole 3.4.



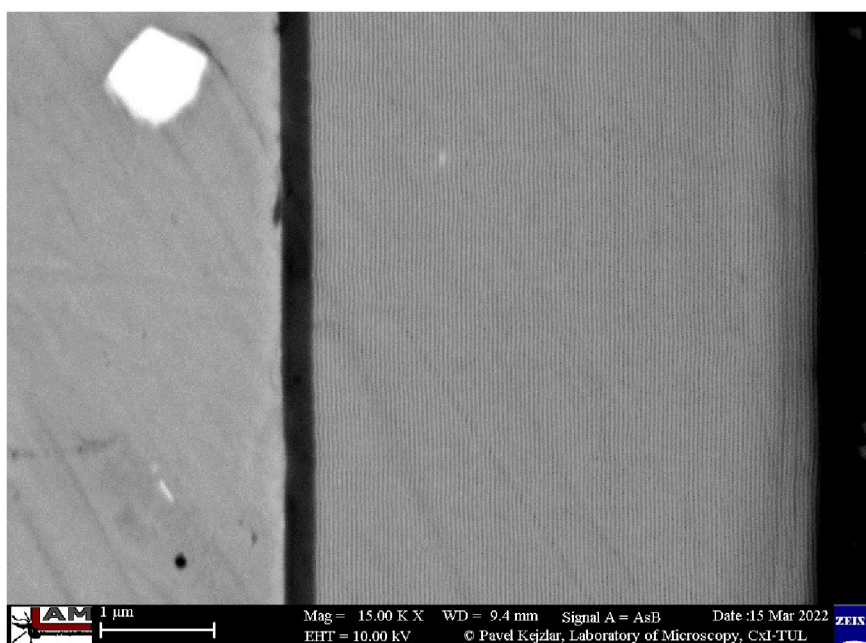
*Obr. 41 Homogenita povlaku TiN/ZrN 10, zvětšení 25 000x*



*Obr. 42 Homogenita povlaku TiN/ZrN 15, zvětšení 50 000x*

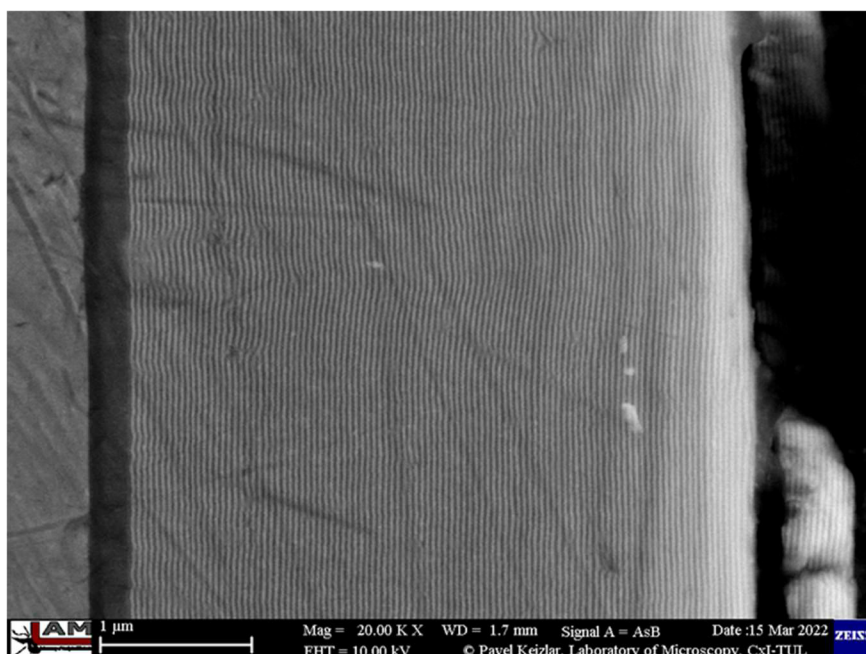


*Obr. 43 Homogenita povlaku TiN/ZrN 20, zvětšení 20 000x*



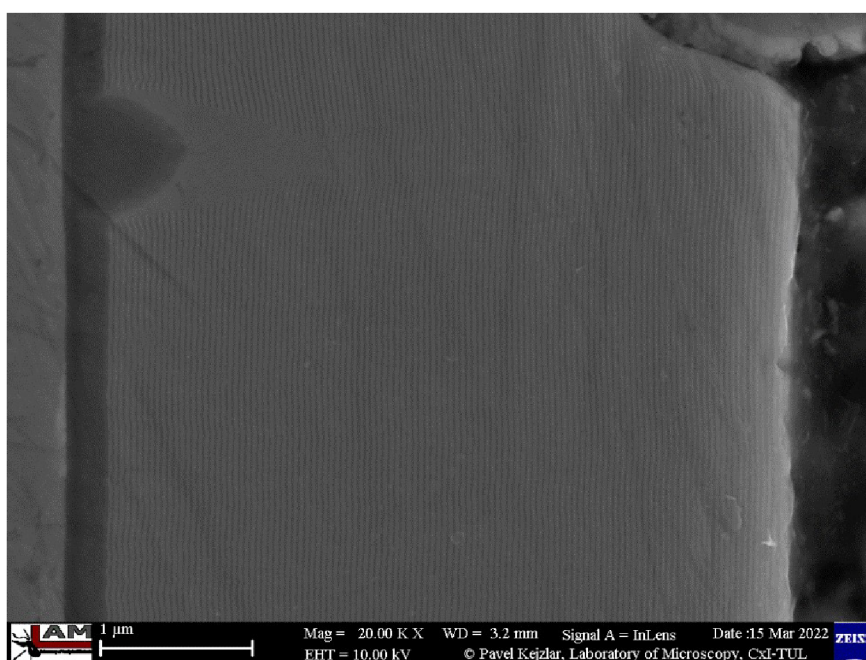
*Obr. 44 Homogenita povlaku TiN/ZrN 30, zvětšení 15 000x*





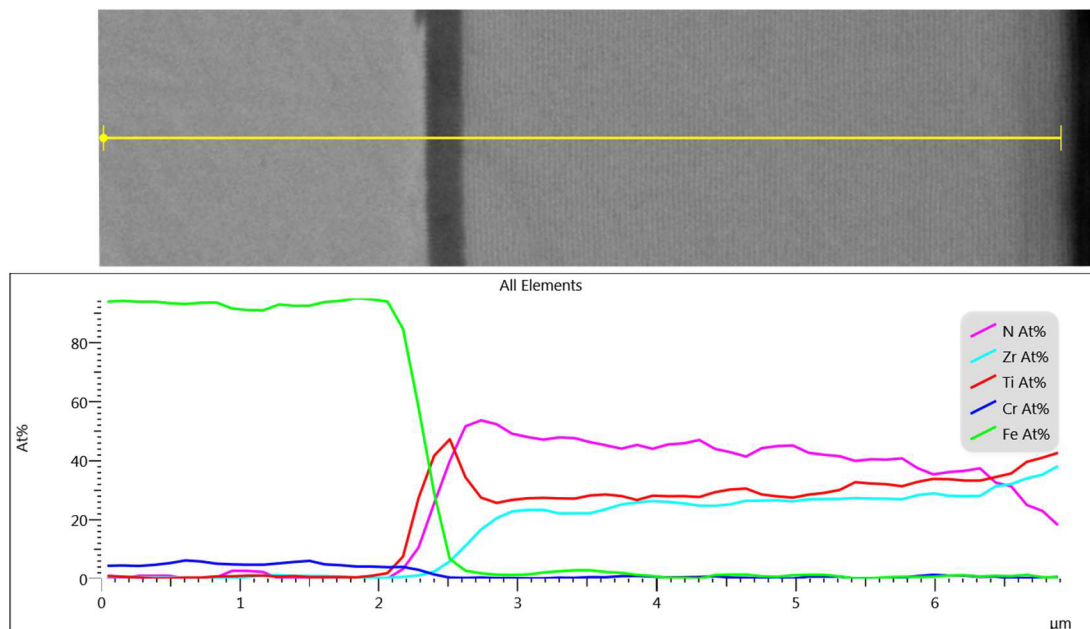
*Obr. 45 Homogenita povlaku TiN/ZrN 40, zvětšení 20 000x*

Za povšimnutí stojí tvorba defektu v počátečních vrstvách povlaku TiN/ZrN 40 (Obr. 46) a změna uspořádání kolem vady s postupem nanášení vrstev. Defekt se v průběhu depozice povlaku zcela vyrovná a jednotlivé vrstvy se na sebe naváží tak, že na povrchu není hlubinná vada zřetelná. To vypovídá o vysoké soudržnosti povlaku a vzájemné adhezi multivrstev. U povrchu povlaku je viditelný detail zasazení makročástice, která v povrchu velmi špatně drží a dojde k jejímu uvolnění. Skladba povrchových vrstev povlaku v těsné blízkosti dropletu opět potvrzuje homogenitu a soudržnost v celé tloušťce, jelikož vrstvy kopírují defekt bez známek poškození. Uvolněním mikročástice nedojde k porušení povrchových vrstev.



*Obr. 46 Hlubinný defekt povlaku TiN/ZrN 40 a uspořádání vrstev v průběhu*

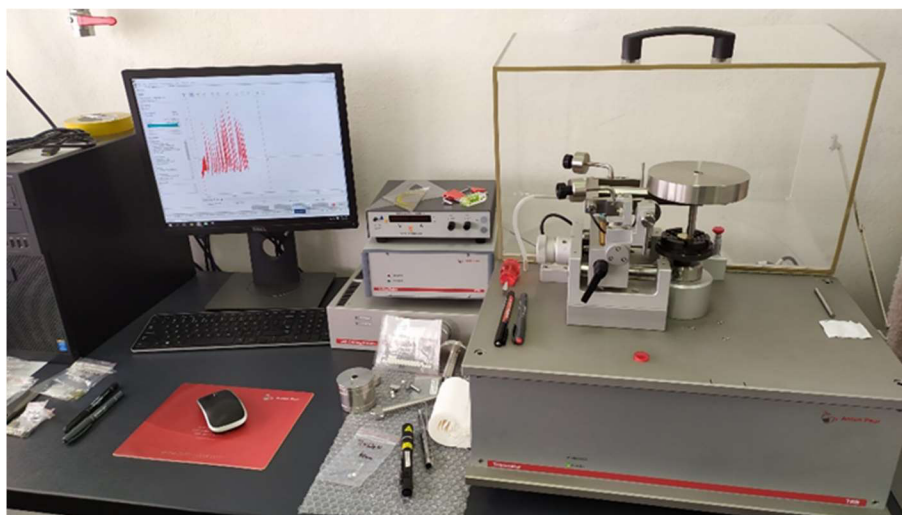
U povlaku TiN/ZrN 40 byla provedena také liniová analýza (Obr. 47) mapující zastoupení chemických prvků od substrátu až k povrchu povlaku. U substrátu převládá přítomnost Fe s minoritním zastoupením Cr (další prvky nejsou zobrazeny). Na povrchu základního materiálu je zratelná tmavě šedá tenká vrstva TiN, která zvyšuje adhezní vlastnosti povrchu substrátu. Dále již následuje plynulý přechod do multivrstvého povlaku TiN/ZrN 40, což potvrzuje zastoupení prvků N, Ti a Zr z liniové analýzy.



Obr. 47 Liniová EDX analýza povlaku TiN/ZrN 40

## 2.8 Tribologické vlastnosti

Měření tribologických vlastností bylo realizováno na tribometru firmy Anton Paar vhodném pro kapalné i suché tření za použití metody Ball-on-Disc (Obr. 48). Každý vzorek byl pevně uchycen k rotujícím stolku přístroje a zatížen specifickou silou působící na keramickou kuličku ve statickém držáku. Konstantním otáčením vzorku pod zatížením docházelo k opotřebení povrchu vzorku i kuličky. Toto opotřebení bylo zaznamenáváno tribometrem ve formě dynamických odezev, ze kterých byl následně vyhodnocen koeficient tření a jeho změny.



Obr. 48 Použitý tribometr firmy Anton Paar

Vzorky byly nejprve ultrazvukově čištěny při 60 °C v lázni etylalkoholu po dobu 15 minut. Konkrétní vzorek byl následně zafixován na otočný stolek tribometru a v průběhu měření byl v kontaktu s kuličkou z materiálu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o tvrdosti 2100 HV. Zatěžovací síla kuličky během měření byla 20 N a rychlost otáčení stolku nastavena na  $60 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ . Po uražení vzdálenosti o délce 100 m bylo měření pozastaveno a vyhodnocena hloubka i šířka opotřebení tenkého povlaku na konfokálním mikroskopu SENSO FAR S Neox. To bylo měřeno ve 4 pozicích  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  a  $270^\circ$ . Poté bylo proměřeno také opotřebení kuličky. Souhrnné parametry experimentu jsou uvedeny v Tab. 14.

Následně byl vzorek opět upnut na otočný stolek tribometru a celý proces byl opakován se stejnými parametry experimentu na totožné dráze s novou keramickou kuličkou. Měření bylo opakováno po 100 m intervalech, dokud nedošlo k postupnému poškození povlaku.

Tab. 14 Kompletní parametry tribologického měření

Materiál kuličky	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Průměr kuličky	6 mm
Zatížení	20 N
Rádus tribologické stopy	6 mm
Rychlost rotace	$60 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$
Teplota okolí	$26 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
Vlhkost	$32 \pm 2 \%$
Doba experimentu	44 min., 100 m
Mód	jednosměrný

Pro povlaky TiN/ZrN 10, TiN/ZrN 20 a TiN/ZrN 40 byly tribologické vlastnosti sledovány do vzdálenosti 2000 m. Z důvodu veliké časové náročnosti měření bylo opotřebení

povlaků TiN/ZrN 15 a TiN/ZrN 30 měřeno pouze do vzdálenosti 1000 m. Pro výsledné porovnání tribologických vlastností jsou uvedeny hodnoty všech povlaků do vzdálenosti 1000 m (Tab. 15). Ukázka opotřebení tenkého povlaku a kuličky nasnímaného na konfokálním mikroskopu je zobrazena na Obr. 49 a Obr. 50.

Tab. 15 Výsledky hloubky a šířky opotřebení povlaků po 1000 m

Vzorek	Šířka opotřebení po 1000 m [μm]		Hloubka opotřebení po 1000 m [μm]	
	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka
TiN/ZrN 10	408,66	17,35	1,18	0,17
TiN/ZrN 15	387,98	3,26	2,55	0,19
TiN/ZrN 20	438,64	4,39	1,51	0,13
TiN/ZrN 30	445,60	15,89	2,85	0,36
TiN/ZrN 40	324,67	11,40	1,39	0,10

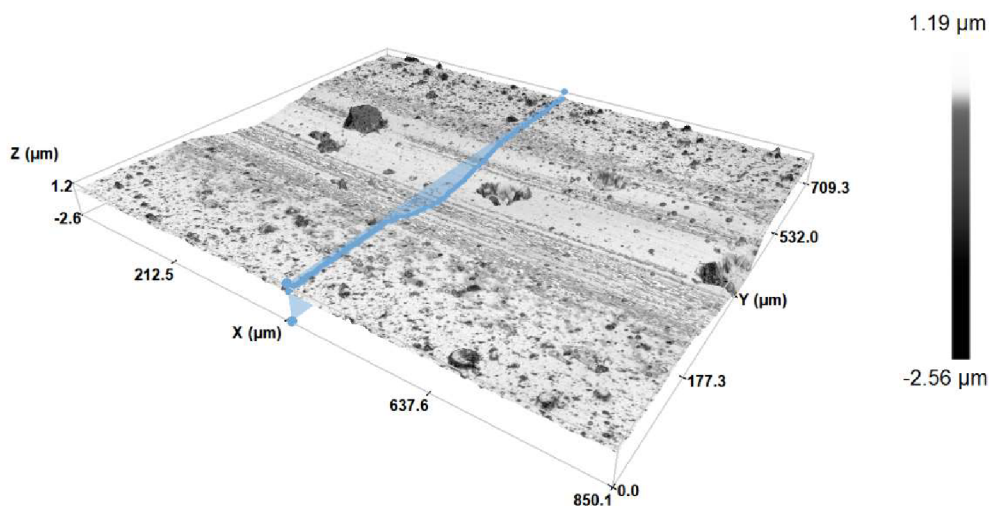
Koeficient tření byl zaznamenáván pouze pro prvních 100 m tribologické zkoušky. Při kontaktu třecí dvojice na počátku zkoušky dochází k násobně většímu opotřebení z důvodu přítomnosti mikročástic v povrchu všech vrstev. Během první etapy zkoušky Ball-on-Disc dochází však k jejich vylámaní a v průběhu následujících fází se již hodnoty opotřebení snižují a stabilizují. Hodnoty koeficientu tření jsou uvedeny pro úplnost měření, mají však pouze informativní charakter (Tab. 16).

Tab. 16 Koeficient tření po prvních 100 m

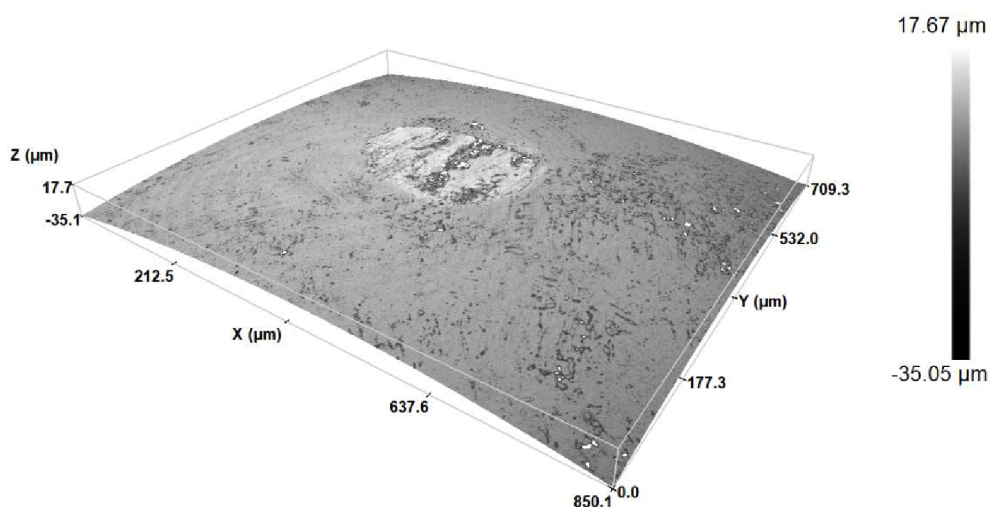
Vzorek	Koeficient tření $\mu$ po prvních 100 m [-]	
	Průměrná hodnota	Směrodatná odchylka
TiN/ZrN 10	0,39	0,09
TiN/ZrN 15	0,36	0,18
TiN/ZrN 20	0,31	0,08
TiN/ZrN 30	0,33	0,15
TiN/ZrN 40	0,34	0,05

Objem odebraného materiálu z povrchu kuličky a opotřebení tenkého povlaku se následně stanovuje výpočtem dle normy ČSN EN 1071-13. Opotřebení keramické kuličky je hodnoceno pomocí konfokálního mikroskopu, kde jsou měřeny hodnoty opotřebení kulového vrchlíku. Opotřebení profilu bylo popsáno výše.





Obr. 49 Opotřebení povlaku vzorku TiN/ZrN 10 po vzdálenosti 1 700 m



Obr. 50 Opotřebení kuličky po tribologickém měření vzorku TiN/ZrN 10 a vzdálenosti 1 700 m

## 2.9 Antibakteriální vlastnosti

Pro antibakteriální testování vzorků jako jedné z možných alternativ využití tenkých povlaků TiN/ZrN byly zvoleny dva kmeny bakterií s běžným výskytem na lidské pokožce horních končetin. Bakterie byly přeneseny z otisků prstů na krevní agar a kultivovány po dobu 48 hodin při 37 °C. Dva zvolené bakteriální kmeny (*Micrococcus luteus*, *Staphylococcus* spp.) byly testovány společně. Příprava bakteriálního inokula (bakterie ve fyziologickém roztoku) probíhala dle norem ČSN 11737-1 a ISO 22196:2011.

Stanovení populace mikroorganismů na výrobcích metodou stěrů dle ČSN 11737-1 bylo provedeno s následujícím postupem. Povrch vzorku byl očištěn ethanolem, osušen na vzduchu a následně sterilizován UV zářením po dobu 15 minut. Do bakteriálního inokula o koncentraci  $2,4 \cdot 10^9$ – $2,7 \cdot 10^9$  KTJ·ml<sup>-1</sup> (kolonie tvořících jednotek na mililitr) byla ponořena sterilní

tyčinka po dobu 5 s a povrch testovaného vzorku s ní byl potírán po dobu 30 s při teplotě 37 °C a relativní vlhkosti min. 90 %. Následně byl kontaminovaný povrch vzorku čištěn sterilní tyčinkou namočenou do fyziologického roztoku po dobu 30 s a tyčinka vložena do fyziologického roztoku. Po dobu 10 min probíhalo vytřásání bakterií při 230 ot·min<sup>-1</sup> a 37 °C, následovalo ultrazvukové čištění po dobu 3 min a teplotě 22 °C a vortexování při 22 °C. Bylo realizováno 8 měření, ve kterých byl vyhodnocován počet životaschopných bakterií po přelití 200 µl média živnou půdou.

Hodnocení antibakteriální aktivity bylo provedeno také dle normy ISO 22196:2011. Povrch vzorku byl očištěn etanolem, osušen na vzduchu a na jeho povrch bylo nanášeno bakteriální inokulum o koncentraci 10<sup>5</sup>–10<sup>6</sup> KTJ·ml<sup>-1</sup> o objemu vypočteném z plochy povrchu vzorku. Pro maximální rozptýlení bakterií a pro jejich přimáčknutí k povrchu byl vzorek překryt krycím sklíčkem. Inkubace bakterií probíhala po dobu 24 hodin při teplotě 35 °C a relativní vlhkosti min. 90 %. Následně byl vzorek a sklíčko rozděleny, přemístěny do zkušavky a po dobu min. 10 minut vytřepávány. Bylo realizováno 8 měření s vyhodnocením životaschopných bakterií po přelití 200 µl média živnou půdou.




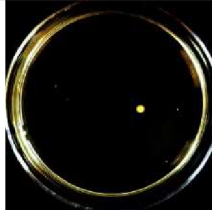

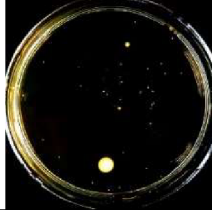






Pro hodnocení bakteriálních kolonií přítomných na agaru v Petriho misce byl využit program v matematickém softwaru Matlab (The Mathworks, Inc., vytvořila Ing. Lucie Svobodová, Ph.D.). Výsledky antibakteriálního testování jsou uvedeny v Tab. 17.

Pořízené fotografie byly pro názornost upraveny tak, že kolonie tvořící jednotky (KTJ) se zobrazují bíle nebo žlutě na černém podkladu. Na každé fotografii je hodnocen počet bakteriálních kolonií, přičemž z 1 buňky lze namnožit 1 kolonii (viz Tab. 18).

Tab. 17 Výsledky antibakteriálního testování

Vzorek	Metoda ČSN		Metoda ISO	
	Počet nalezených KTJ [-]	Směr. Odch.	Počet nalezených KTJ [-]	Směr. Odch.
SiO <sub>2</sub>	1314	56	282	68
TiN/ZrN 10	397	45	6	4
TiN/ZrN 15	529	237	56	17
TiN/ZrN 20	957	171	65	17
TiN/ZrN 30	933	174	67	21
TiN/ZrN 40	1025	239	90	42

Tab. 18 Počet bakteriálních kolonií na jednotlivých vzorcích dle normy ČSN a ISO

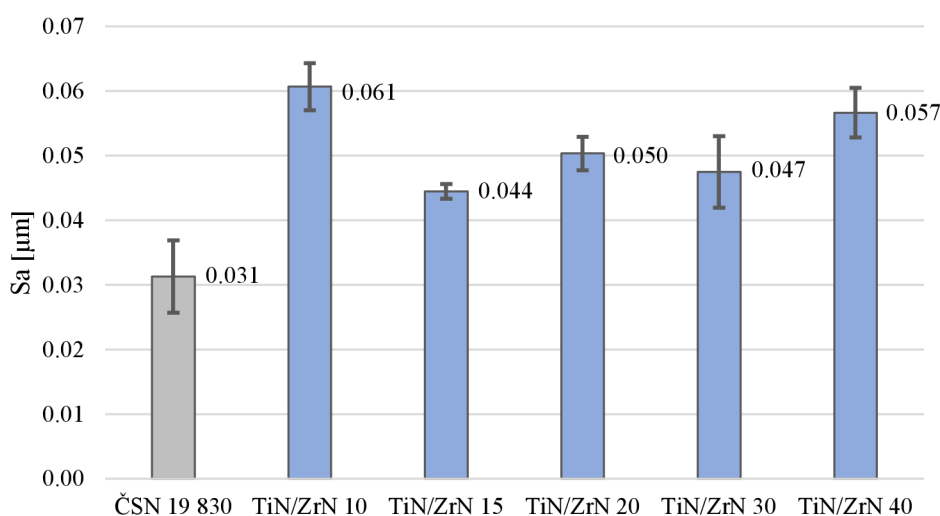
Vzorek	Metoda ČSN	Metoda ISO
SiO <sub>2</sub>		
TiN/ZrN 10		
TiN/ZrN 15		
TiN/ZrN 20		
TiN/ZrN 30		
TiN/ZrN 40		

### 3 DISKUZE A SHRUTÍ VÝSLEDKŮ

Experimentální část diplomové práce je zaměřena především na výzkum mechanických vlastností, tribologického chování a životnosti tenkých multivrstvých povlaků TiN/ZrN. Vzorky o jednotné tloušťce povlaku byly připraveny pomocí metody fyzikálního napařování katodickým obloukem (Arc-PVD) s rozdílnou tloušťkou jednotlivých vrstev (10, 15, 20, 30 a 40 nm). Na zkoumaných površích byla provedena řada měření, která dávají informace o mechanických a tribologických vlastnostech sledovaných tenkých vrstev.

#### 3.1 Drsnost povrchu

Pomocí konfokálního mikroskopu byla provedena analýza vybraných výškových parametrů drsnosti povrchu (Tab. 6) s následujícími závěry. Průměrná drsnost povrchu ( $S_a$ ) povlaků TiN/ZrN dosahuje vyšších hodnot než drsnost substrátu, což potvrzuje také výzkum od C.J. Tavarese a kolektivu [77]. Z Graf 1 je patrné, že povlak TiN/ZrN 10 má o 97 % vyšší drsnost povrchu než substrát. Povlak TiN/ZrN 15, TiN/ZrN 20 a TiN/ZrN 30 vykazují oproti povlaku TiN/ZrN 10 podobné hodnoty, nižší o 18–28 %. Drsnost povrchu povlaku TiN/ZrN 40 je pouze o 7 % nižší než u TiN/ZrN 10.



Graf 1 Porovnání průměrné drsnosti povrchu povlaků

Na podobný trend hodnot ukazuje také analýza největší výšky profilu povlaků ( $S_z$ ) graficky znázorněna v Graf 2 a porovnání špičatosti profilu ( $S_{ku}$ ) zobrazené v Graf 3.

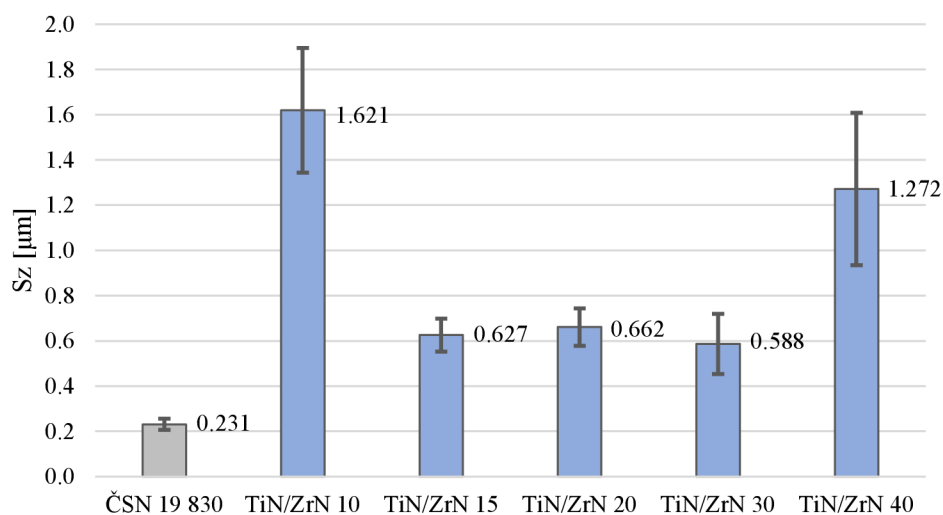
Výsledky měření drsnosti povrchu potvrzuje také pozorování povlaků na konfokálním mikroskopu (viz Obr. 35 až Obr. 40). Výskyt povrchových mikročástic (dropletů) a kráterů



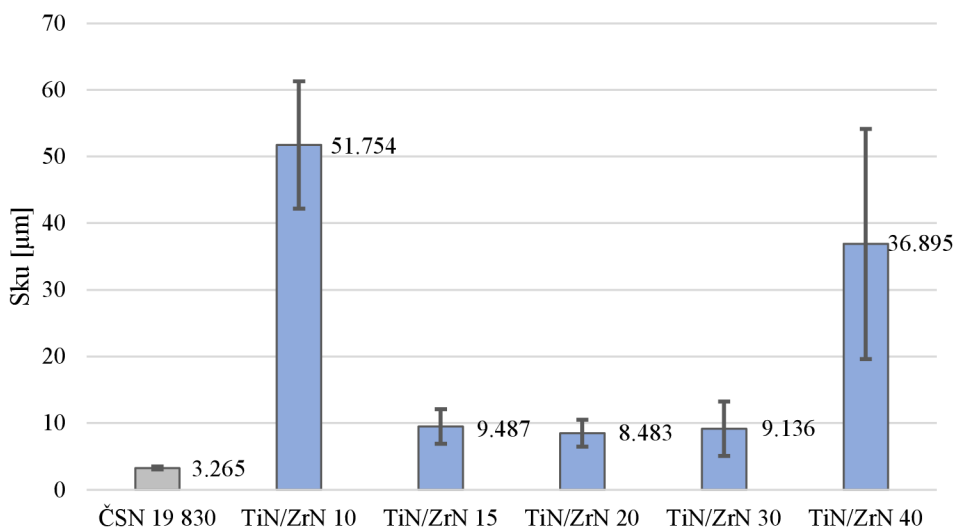
vzniklých jejich uvolněním je charakteristický pro metodu nanášení povlaků pomocí obloukového PVD napařování. Drsnost povrchu má významný vliv na tribologické chování styčných ploch třecí dvojice.

Předmětem dalšího výzkumu povlaků TiN/ZrN by mohlo být sledování parametrů drsnosti povrchu při depozici tlustších multivrstev nebo jiným způsobem nanášení povlaků, než byly předmětem experimentu této práce. Z dosavadních výsledků není jasné, proč drsnost povrchu povlaku TiN/ZrN 40 skokově roste po vyvážených hodnotách povlaků TiN/ZrN 15, TiN/ZrN 20 a TiN/ZrN 30.

Výsledky jednoznačně ukazují, že modifikace povrchu oceli ČSN 19 830 tenkými vrstvami TiN/ZrN deponovaných obloukovým PVD napařováním vedou ke zvýšení sledované hodnoty drsnosti povrchu.



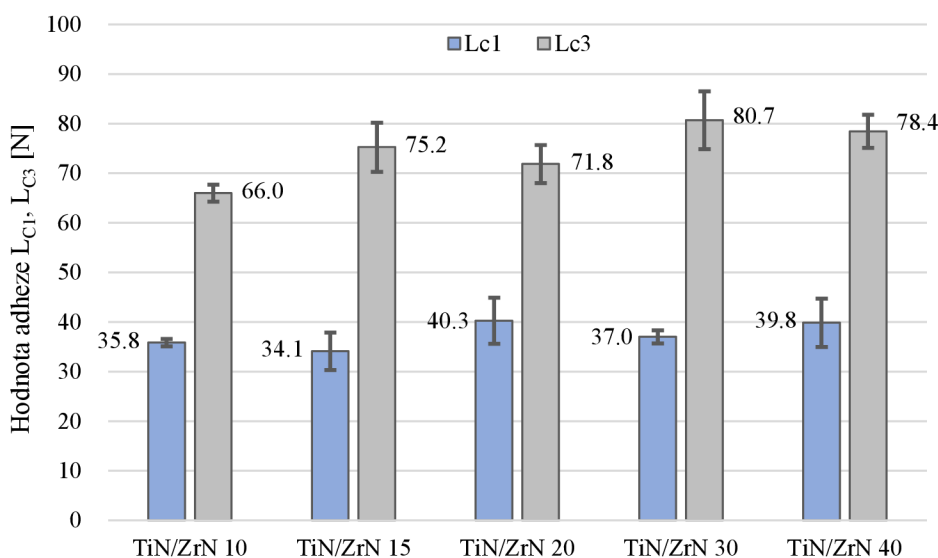
Graf 2 Porovnání největší výšky profilu povrchu povlaků



Graf 3 Porovnání špičatosti povrchu povlaků

### 3.2 Adhezní vlastnosti

Adhezní vlastnosti určují soudržnost povlaku a jeho přilnavost k substrátu a tím i možnou míru zatížení, kterému je daná soustava substrát-povlak schopna odolat. Hodnocení bylo provedeno dle normy ČSN [78]. Adheze multivrstvých povlaků byla hodnocena pomocí metody scratch test (Tab. 8), která zkoumá velikost kritického zatížení způsobující první porušení povlaku ( $L_{C1}$ ) a porušení v celém rozsahu jeho tloušťky ( $L_{C3}$ ). Povlaky, u kterých kritická síla  $L_{C1}$  dosahuje hodnot 20–25 N se považují za dobře adhezní vrstvy odolné proti opotřebení a dokážou odolávat zatížení i náročným podmínkám při obráběcích procesech. Z Graf 4 je patrné, že všechny povlaky TiN/ZrN dosahují vysokých hodnot  $L_{C1} = 34,1–40,3$  N. Nejodolnějším povlakem k počátečnímu porušení je TiN/ZrN 20, nejméně odolným pak TiN/ZrN 15. Kritické hodnoty  $L_{C3}$  se pohybují v rozmezí 66,0–80,7 N. Nejvyšší hodnota byla naměřena u povlaku TiN/ZrN 30, nejmenší u TiN/ZrN 10. Naměřené hodnoty potvrzuje také vědecký výzkum Yu-Wei Lina a kolektivu [79] Yan Pei, Deng Jianxin a kolektiv ve své práci [80] uvádějí, že kritická hodnoty adheze  $L_{C3}$  pro povlaky (Zr,Ti)N dosahuje hodnot přes 80 N. K těmto hodnotám se blíží všechny zkoumané povlaky TiN/ZrN kromě TiN/ZrN 10.



Graf 4 Porovnání hodnot adheze jednotlivých povlaků

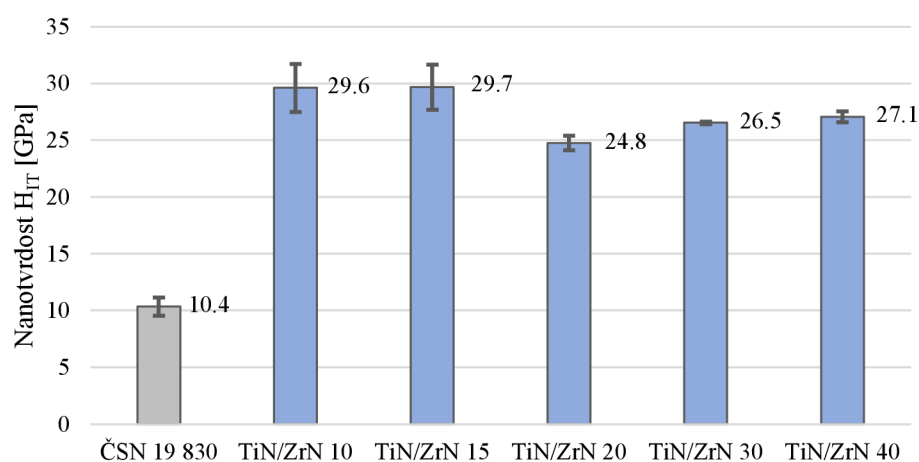
Z Graf 4 lze také vyčíst vzestupný trend obou kritických hodnot. Adheze se zvyšuje s narůstající tloušťkou multivrstev v povlaku (od 10 nm do 40 nm).

### 3.3 Mechanické vlastnosti

Mechanické hodnoty jsou u tenkých povlaků definovány jejich tvrdostí a modulem pružnosti. Obě tyto vlastnosti byly analyzovány pomocí nanoindentace (Tab. 10). Všechny povlaky TiN/ZrN dosahují vysokých hodnot nanotvrdosti pohybující se v rozmezí 24,8–29,7 GPa (Graf 5). Nejvyšších hodnot nanotvrdosti dosahují povlaky TiN/ZrN 10 (29,6 GPa) a TiN/ZrN 15 (29,7 GPa), nejnižší nanotvrdost má povlak TiN/ZrN 20 (24,8 GPa). Yan Pei, Deng Jianxin a kolektiv při svém výzkumu [80] došli k hodnotám tvrdosti až 32 GPa. To může být dáno odlišnými parametry depozice nebo tloušťkami povlaků. Tvrdost multivrstvých povlaků kolem 30 GPa ve své práci uvádějí také J.M Gonzáles-Carmona a kolektiv [81].

Rychlořezná nástrojová ocel ČSN 19 830 použitá jako substrát dosahuje po tepelném zpracování povrchové tvrdosti 10,4 GPa. Následnou depozicí povlaku dochází k navýšení povrchové tvrdosti substrátu o 138–185 %.

Jelikož tvrdost výrazně ovlivňuje odolnost povrchu proti opotřebení, její více než 130 % nárůst u všech typů povlaků TiN/ZrN vede k výraznému navýšení odolnosti a životnosti takto povlakovaných součástí.



Graf 5 Porovnání nanotvrdosti povlaků

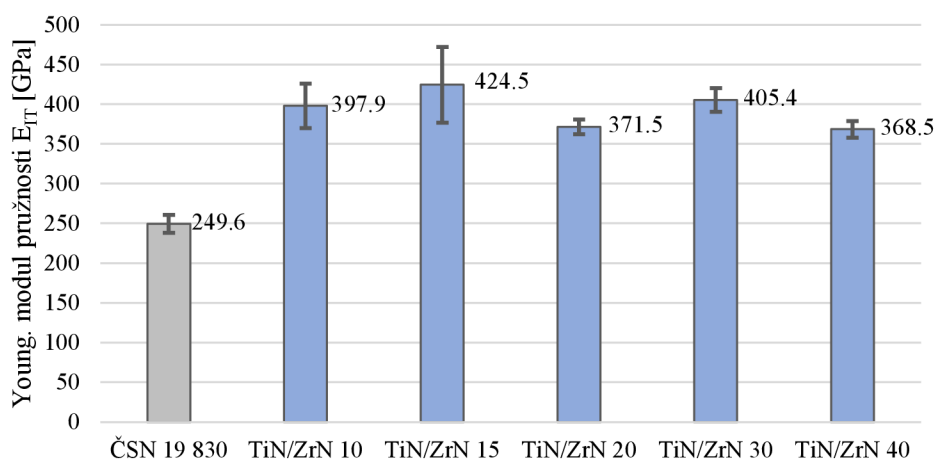
E.J. Herrera-Jimenez a kol. ve svém výzkumu udávají hodnoty tvrdosti povlaku TiN ( $21 \pm 2$  GPa) a ZrN ( $16 \pm 2$  GPa) [82]. Porovnáním s multivrstvými povlaky TiN/ZrN lze prohlásit, že multivrstvy dosahují vyšší tvrdost o 18–41 % oproti TiN a o 55–85 % oproti ZrN.

Elastické vlastnosti povlaků popisuje Youngův modul pružnosti. Porovnání jednotlivých povlaků dle modulu pružnosti je zpracováno v Graf 6. Povlak TiN/ZrN 15 dosahoval nejvyšších hodnot modulu pružnosti (424,5 GPa), povlak TiN/ZrN 20 nejnižších hodnot (371,5

GPa). Velmi podobných výsledků modulu pružnosti experimentálně dosáhl J.M González-Carmona a kolektiv [81].

Nižší hodnoty modulu pružnosti byly naměřeny C.J. Tavaresem a spol., kteří ve své práci [77] udávají dosažené hodnoty v rozmezí 230–370 GPa. Důvodem by mohla být nižší tloušťka testovaných povlaků.

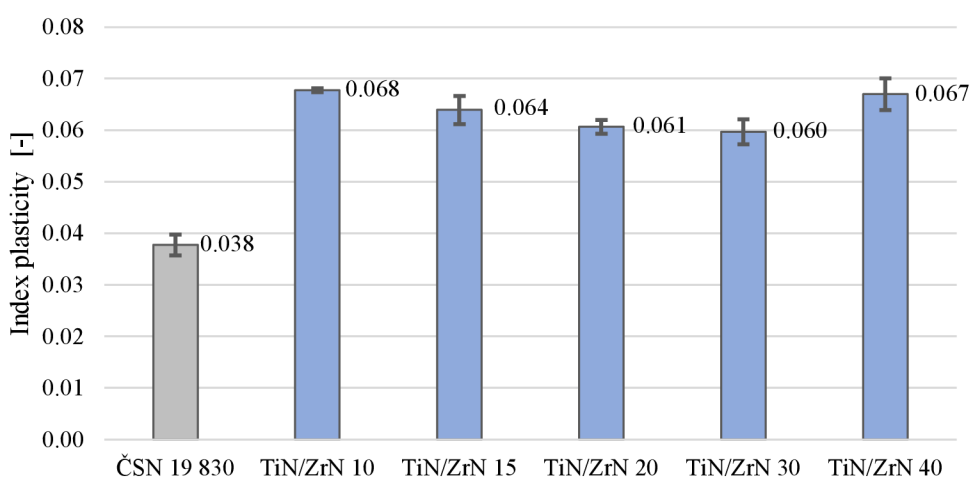
Vůči substrátu dochází nanesením multivrstvých povlaků TiN/ZrN k navýšení modulu pružnosti povrchové vrstvy o 49–70 %.



Graf 6 Porovnání Youngova modulu pružnosti povlaků

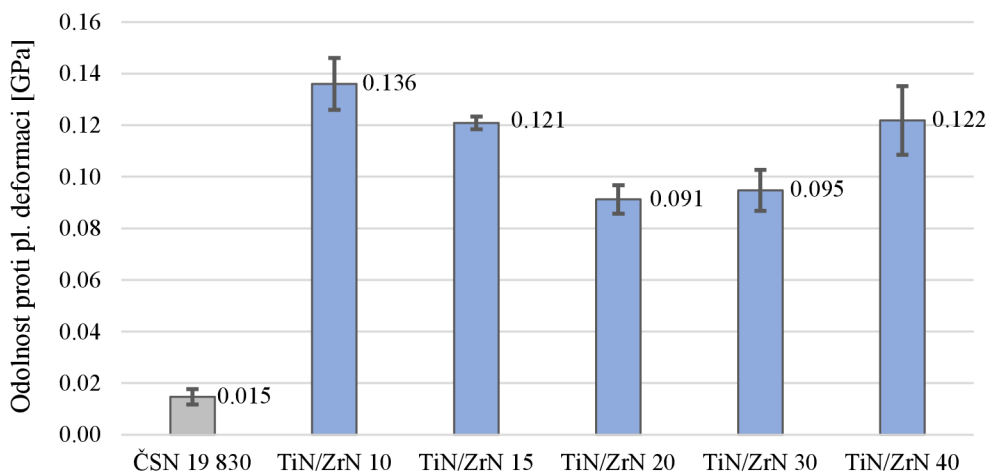
Z experimentálně naměřených hodnot nanotvrdosti a Youngova modulu pružnosti se dále stanovuje index plasticity určující odolnost materiálu vůči elastické deformaci (Graf 7). Čím vyšší jsou hodnoty tohoto indexu, tím lépe materiál odolává opotřebení a po odlehčení se vrací do původního stavu. Index plasticity se pohybuje v intervalu od 0,060 (TiN/ZrN 30) do 0,068 (TiN/ZrN 10).

Povlaky TiN/ZrN zvyšují odolnost substrátu proti opotřebení o 58–79 %.



Graf 7 Porovnání povlaků z hlediska indexu plasticity

Druhým materiálovým ukazatelem je odolnost proti plastické deformaci charakterizující odpor materiálu proti šíření trhlin (Graf 8). Nejnižší odpor proti šíření trhlin vykazuje povlak TiN/ZrN 20 (odolnost 0,091), nejvyšší pak povlak TiN/ZrN 10 (odolnost 0,136). Povlaky TiN/ZrN zvyšují odolnost substrátu proti šíření trhlin o 507–807 %. Nejvyšší hodnoty indexu plasticity a odolnosti proti plastické deformaci pro povlak TiN/ZrN s tloušťkou vrstev 10 nm uvádí ve svém výzkumu také E.J. Herrera-Jimenez a kol. [82].



Graf 8 Porovnání povlaků z hlediska odolnosti proti plastické deformaci

### 3.4 Chemické složení, morfologie, homogenita (struktura)

Chemické složení, morfologie a homogenita povlaků byly analyzovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu za použití vhodných detektorů. Pro hodnocení homogenity povlaků byly zhotoveny metalografické výbrusy vzorků.

#### Chemické složení

Experimentálně analyzované chemické složení substrátu – oceli ČSN 19 830 (Tab. 12) se při porovnání obsahu hlavních legujících prvků výrazně neliší od udávaných hodnot (Tab. 2). Přítomnost manganu, fosforu, síry a kobaltu nebyla při měření zachycena. Výskyt kyslíku je přisuzován znečištění povrchu substrátu vzdušným kyslíkem. Pro jeho odstranění by bylo nutné ponechat vzorek ve vakuové komoře po dobu cca 24 hodin.

Chemické složení všech povlaků je velmi podobné (viz Tab. 13). Procentuální zastoupení dusíku, titanu i zirkonu v povlacích je vyvážené, jelikož se z chemického hlediska jedná o totožný typ povlaku odlišný pouze tloušťkami multivrstev. Obsah chemických prvků v povlacích TiN/ZrN se pohybuje v rozmezích: dusík 47–49,3 at.%, titan 24,1–26,7 at.%,

zirkonium 23,7–28,1 at.%. Povlaky jsou stechiometrické, a proto se dají očekávat dobré mechanické vlastnosti.

### **Morfologie**

V povrchu substrátu (Obr. 35a) jsou rovnoměrně rozloženy tvrdé fáze karbidů zobrazeny bíle. Povrchové rýhy viditelné na Obr. 35b byly způsobeny leštěním při metalografické přípravě vzorků.

U všech povlaků (Obr. 36 až Obr. 40) je patrný výskyt povrchových mikročástic (dropletů) o velikosti 1–4  $\mu\text{m}$ , rozměrnější částice o velikosti 5–10  $\mu\text{m}$  byly pozorovány s mnohem nižší četností. Velké částice jsou viditelné převážně u povlaků TiN/ZrN 10, TiN/ZrN 15 a TiN/ZrN 40. V povlacích převažují mikročástice nepravidelného, ale kulovitého tvaru. Výjimečný je výskyt roztřepených a ostrých útvarů.

Na všech povlacích je zřetelný také výskyt povrchových kráterů. K jejich vzniku dochází z důvodu koncentrace povrchového napětí v oblastech výskytu mikročástic, což vede k jejich úplnému nebo částečnému uvolnění z povrchu povlaku. Velikost kráterů je podmíněna velikostí mikročástic a běžně dosahuje velikosti do 5  $\mu\text{m}$ . Ojedinele jsou viditelné větší krátery, nepřesahují však hodnoty 10  $\mu\text{m}$ .

Ze subjektivní analýzy pozorováním vychází následující. Povlak TiN/ZrN 10 (Obr. 36) má podobnou velikost a četnost výskytu makročástic jako povlak TiN/ZrN 40 (Obr. 40). U povlaku TiN/ZrN 15 (Obr. 37) a TiN/ZrN 20 (Obr. 38) klesá počet dropletů i kráterů, povrch povlaku TiN/ZrN 30 (Obr. 39) se jeví jako nejhladší s ojedinělým výskytem mikročástic a kráterů do velikosti 5  $\mu\text{m}$ . Tato tvrzení potvrzuje také měření parametrů drsnosti povrchu.

Pro detailnější analýzu morfologie povrchu se nabízí využití grafického softwaru pro zpracování obrazu a výpočet plochy homogenního povrchu a plochy defektů. To by mohlo být předmětem dalšího výzkumu.

### **Homogenita (struktura)**

Homogenita povlaků byla analyzována na zhotovených metalografických výbrusech. Na snímcích je u všech vzorků patrná tenká adhezivní mezivrstva TiN (černé rozhraní mezi substrátem a povlakem). U žádného z povlaků nebyly pozorovány defekty na rozhraní substrát–povlak. Vrstvy všech povlaků TiN/ZrN jsou gradientní s plynulým přechodem.

U povlaku TiN/ZrN 10 (Obr. 41) bylo vzhledem k velmi malé tloušťce multivrstev nemožné jednotlivé vrstvy rozlišit. Povlak se pod mikroskopem jeví jako jednolitý i při velkých hodnotách zvětšení. Shodné pozorování potvrzuje také E.J. Herrera-Jimenez a kolektiv [83] který uvádí nemožnost rozlišení vrstev s tloušťkou 10 nm a méně.

Ve vrstvě jsou patrné delaminace povlaku způsobené pravděpodobně přípravou metalografického výbrusu a viditelné stopy od abrazivních účinků diamantové pasty. Na snímku jsou viditelné povrchové mikročástice. Pro podrobnější a rozsáhlejší zkoumání tohoto povlaku by bylo vhodné zhotovit nové metalografické výbrusy o odpovídající kvalitě.

Na snímcích povlaku TiN/ZrN 15 (Obr. 42) jsou již viditelné tenké multivrstvy TiN (tmavý) a ZrN (světlý). Povlak se jeví velmi homogenní bez přítomnosti hrubých vad. Rýhy na povrchu výbrusu jsou způsobeny metalografickou přípravou vzorku. Spojení substrátu a povlaku je bez defektů.

Povlak TiN/ZrN 20 (Obr. 43) je velmi homogenní, bez vad mezi jednotlivými multivrstvami. Spojení povlaku se substrátem je bez poškození. Na povrchu je viditelný droplet – mikročástice zasahující do struktury multivrstev, které viditelně kopírují jeho tvar.

U povlaku TiN/ZrN 30 (Obr. 44) nejsou pozorovány žádné nehomogenity, vrstvy na sebe velmi dobře doléhají a vzhledem nejvyšší čistotě povrchu ze všech deponovaných povlaků nejsou na snímku patrné povrchové mikročástice ani jiné vady.

Povlak s největší tloušťkou multivrstev TiN/ZrN 40 (Obr. 45) kopíruje homogenitu povlaku TiN/ZrN 30. Soudržnost vrstev je bez defektů s dobrou adhezí k substrátu. Na povrchu povlaku je opět patrná zvýšená přítomnost mikročástic, což potvrzují také snímky morfologie povrchu a měření drsnosti povrchu. Na Obr. 46 je zobrazen detail hlubinného defektu – mikročástice TiN vyloučená v prvních vrstvách povlaku a detail povrchového defektu. U obou vad je patrný růst a uspořádání vrstev v jejich okolí a princip utváření povlaku.

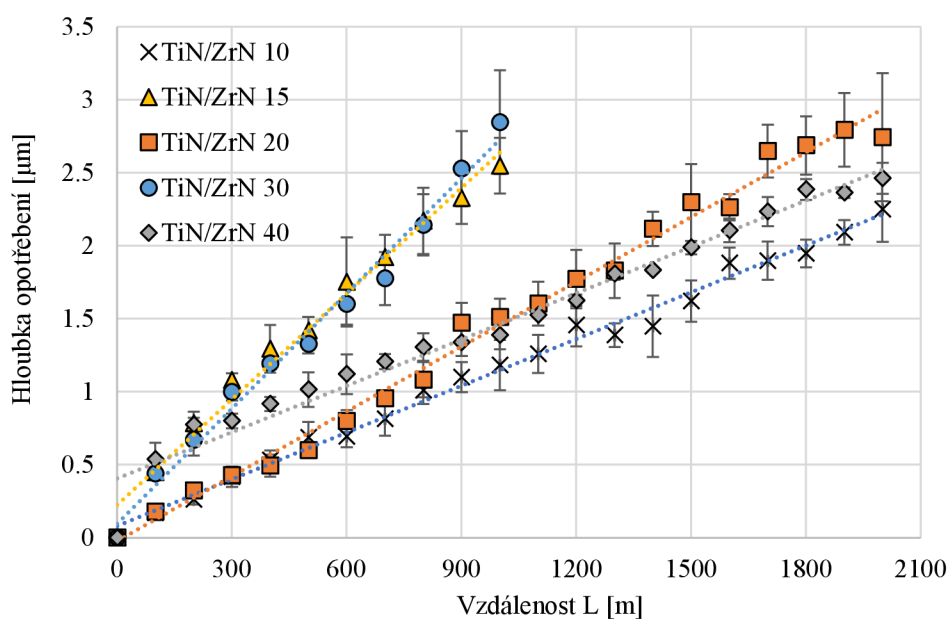
U povlaku TiN/ZrN 40 byla pro zajímavost provedena také liniová EDX analýza chemického složení (Obr. 47), která ověřuje gradientní charakter a vyváženou stechiometrii všech typů povlaků TiN/ZrN.

### **3.5 Tribologické vlastnosti**

Tribologické vlastnosti tenkých povlaků byly zjišťovány na tribometru pomocí metody Ball-on-Disc. Třecí dvojicí byl vždy měřený povlak a keramická kulička bez přítomnosti lubrikantu. Sledované parametry opotřebení – hloubka a šířka brusné stopy (Tab. 15) i opotřebení kuličky byly vyhodnocovány na konfokálním mikroskopu. Koeficient tření byl sledován pouze na počátku tribologického procesu (Tab. 16), jelikož při primárním kontaktu

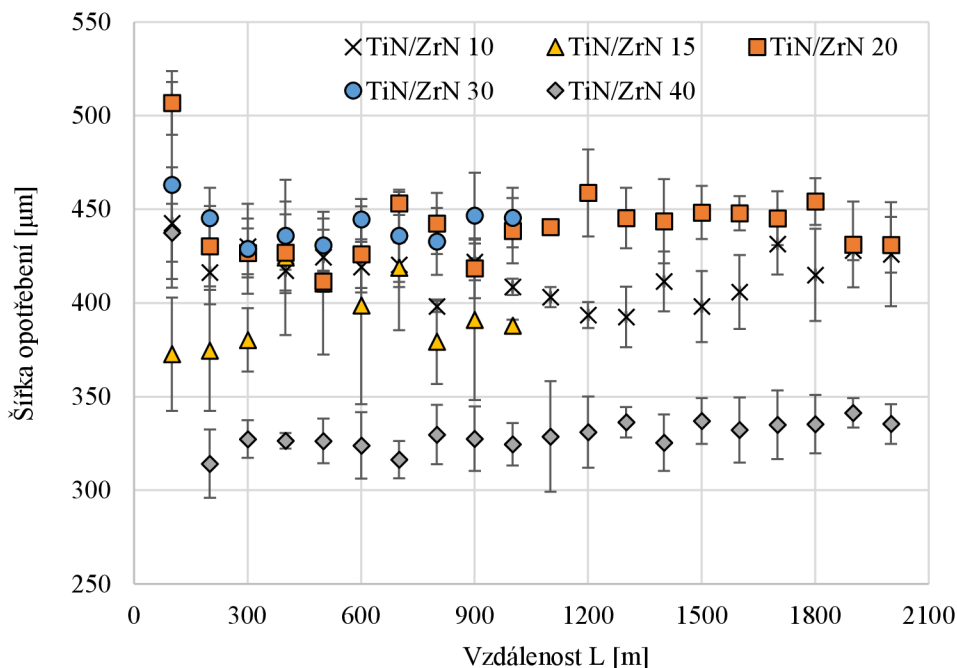
třecí dvojice nabývá vysokých hodnot z důvodu drsnosti a morfologie povrchu povlaků. Toto potvrzují také hodnoty opotřebení kuličky z počátku tribologického měření.

Hloubka a šířka opotřebení jsou znázorněny v Graf 9 a Graf 10. Nejvyšší hloubky opotřebení bylo dosaženo u povlaků TiN/ZrN 15 a TiN/ZrN 30, které při 1000 m na tribometru dosahují podobných nebo vyšších hodnot než ostatní povlaky po 2000 m. Nejnižší hloubky opotřebení dosahuje povlak TiN/ZrN 10. Nejvyšší šířku opotřebení vykazuje povlak TiN/ZrN 20 a TiN/ZrN 30, nejmenší šířku pak TiN/ZrN 40. Celkově se hodnoty opotřebení povlaků po 1000 m pohybují v rozmezích: hloubka 1,18–2,85  $\mu\text{m}$  a šířka 324,67–445,60  $\mu\text{m}$ . Výsledky vypovídají o vysoké odolnosti proti opotřebení.



Graf 9 Porovnání hloubky opotřebení povlaků

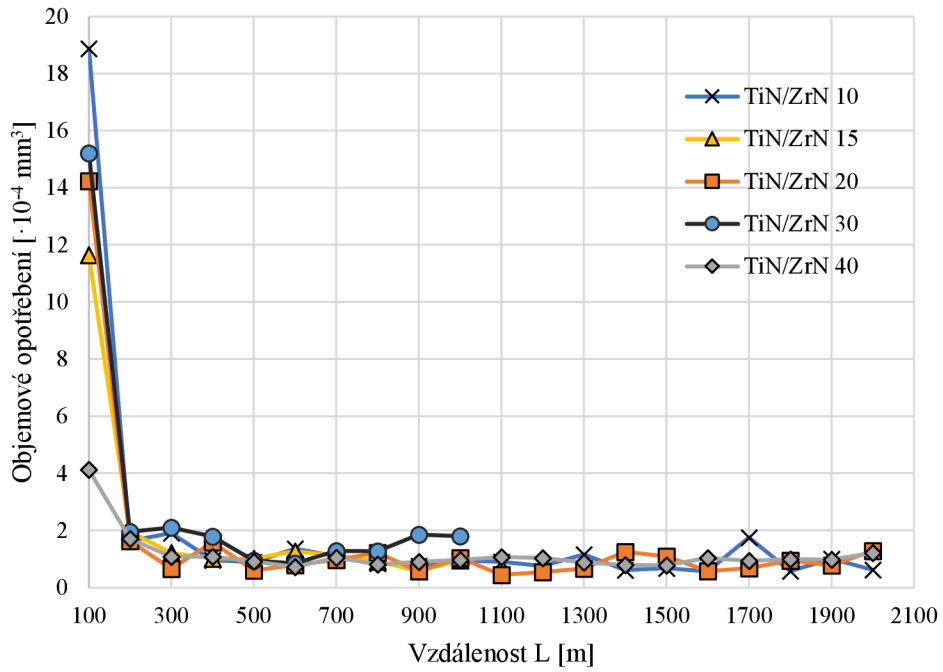




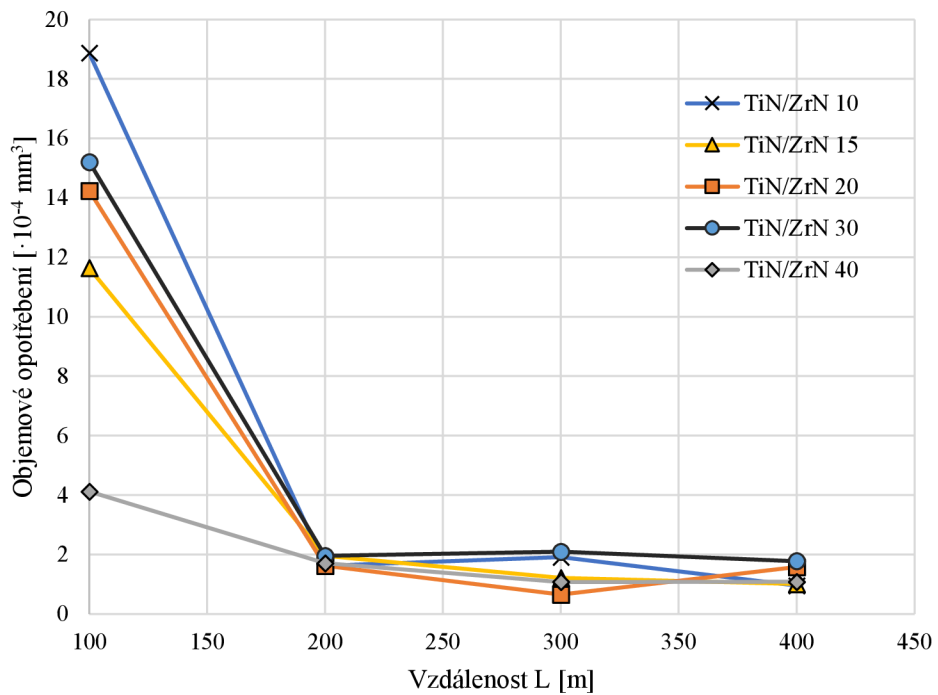
Graf 10 Porovnání šířky opotřebení povlaků

Opotřebení kuličky je zobrazeno v Graf 11 (detail Graf 12), ze kterého jsou patrné vysoké hodnoty opotřebení a koeficientu tření (Tab. 16) na počátku tribologického procesu. Po krátké vzdálenosti však došlo k výraznému poklesu a stabilizaci hodnot opotřebení po zbytek experimentu. To je přisuzováno uvolnění a vylámaní tvrdých mikročástic z povrchu povlaků v počátečních fázích kontaktu třecí dvojice. Ke stejným závěrům došel při svém výzkumu také J.M González-Carmona a kolektiv [81]. Tyto částice mohou během tření působit abrazivním účinkem anebo může dojít k jejich zalísování do brusné stopy v místě kontaktu, kde následně způsobují nadměrné opotřebení především na povrchu protitělesa.

K nejvyššímu počátečnímu opotřebení kuličky došlo u povlaku TiN/ZrN 10 ( $18,87 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$ ), u povlaků TiN/ZrN 20 a TiN/ZrN 30 bylo opotřebení o 19,5 % a 24,5 % nižší. Nejméně opotřebována (o 78 %) byla kulička u povlaku TiN/ZrN 40.



Graf 11 Porovnaní opotrebení kuličky z kompletného tribologického měření

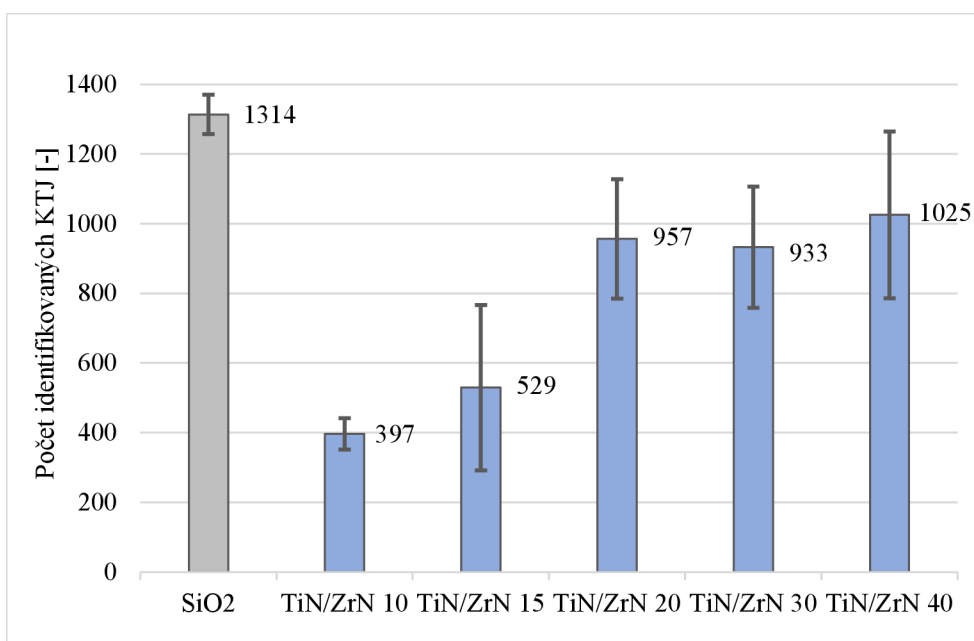


Graf 12 Porovnaní opotrebení kuličky na počátku tribologického procesu

### 3.6 Antibakteriální vlastnosti

Z důvodu možné aplikace multivrstvých povlaků TiN/ZrN v medicíně byly povlaky testovány také na jejich antibakterialitu. Antibakteriální vlastnosti byly analyzovány pro dva kmeny bakterií běžně se vyskytující na lidské pokožce. Testování probíhalo podle norem ČSN 11 737-1 a ISO 22 196:2011 a výsledky jsou vyhodnoceny do Tab. 17.

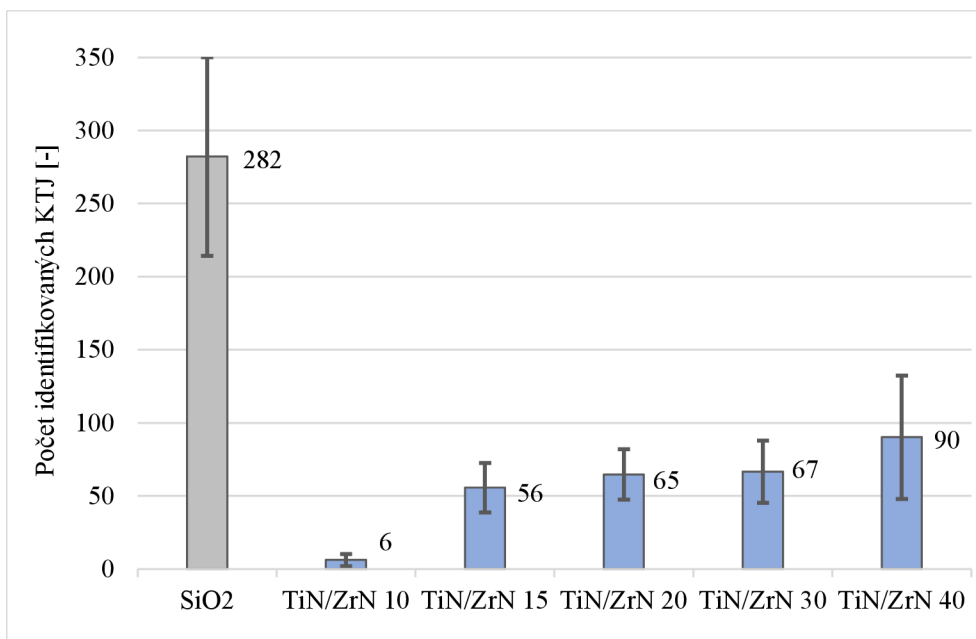
Podle normy ČSN (Graf 13) vykazuje multivrstva TiN/ZrN 10 zlepšení antibakteriálních vlastností o 70 %, TiN/ZrN 15 o 60 % a ostatní povlaky zlepšují antibakterialitu povrchu o 22–27 %.



Graf 13 Porovnání růstu KTJ dle normy ČSN

Antibakteriální účinky testované dle normy ISO (Graf 14) kopírují trend výsledků normy ČSN. Povlak TiN/ZrN 10 zlepšuje antibakteriální účinky povrchu o 98 %, TiN/ZrN 15 o 80 % a ostatní povlaky o 68–73 %.

Všeobecně lze prohlásit, že dle normy ČSN i ISO vykazují všechny povlaky dobré antibakteriální účinky. Čím menší je tloušťka multivrstev v povlaku, tím lepší antibakteriální účinky povlak má.



Graf 14 Porovnání růstu KTJ dle normy ISO

## ZÁVĚR

Stanovené cíle diplomové práce byly v průběhu jejího řešení splněny a vypracování proběhlo dle zadání. Předkládaná diplomová práce se skládá z teoretické a experimentální části. Jako podklad pro experimentální část diplomové práci byla vypracována odborná rešerše zaměřená na téma tenkých povlaků, jejich druhy, význam a možné aplikace napříč různými odvětvími průmyslu. Následně byly popsány metody depozice povlaků a jejich důležité vlastnosti. Závěrem rešerše byla rozebrána problematika opotřebení povlaků a metodiky pro hodnocení jejich užitečných vlastností.

V experimentální části byla provedena analýza mechanických, tribologických a antibakteriálních vlastností s ohledem na velikost opotřebení a životnost multivrstvých povlaků TiN/ZrN s rozdílnou tloušťkou vrstev. Povlaky byly nanášeny na substrát z nástrojové rychlořezné oceli ČSN 19 830 pomocí metody obloukového PVD napařování (Arc-PVD). Po vyhodnocení výsledků následovala diskuze, která přináší následující závěry:

- Nanosení multivrstvých povlaků TiN/ZrN na ocelový substrát vede ke zvýšení drsnosti povrchu o 42–97 %. Povlaky s tloušťkou multivrstev 15–30 nm dosahují nejnižší drsnosti povrchu.
- Na povrchu multivrstev jsou přítomny mikročástice a krátery s rozdílnou četností a velikostí do 10  $\mu\text{m}$ , které zvyšují drsnost povrchu a výrazně ovlivňují jeho kvalitu.
- Vysoká adheze (přilnavost) mezi povlaky a základním materiálem zajišťuje dobré mechanické vlastnosti. Tloušťka multivrstev nemá podstatný vliv na adhezi povlaků k substrátu.
- Všechny povlaky mají oproti oceli ČSN 19 830 vyšší tvrdost o 138–186 % a modul pružnosti o 48–70 % a zvyšují tak odolnost modifikovaného povrchu proti opotřebení, elastické deformaci a šíření trhlin.
- Lze konstatovat pokles tvrdosti povlaků s růstem tloušťky multivrstev, což je i logickým důsledkem nižší tuhosti rozhraní mezi jednotlivými vrstvami.
- Při porovnání hodnot tvrdosti monopovlaků TiN a ZrN s multipovlakem TiN/ZrN lze prohlásit, že multipovlaky dosahují o 18–41% vyšší tvrdost než TiN a o 55–85 % vyšší tvrdost než ZrN.

- Hodnocení chemického složení prokázalo, že povlaky TiN/ZrN jsou stechiometrické.
- Všechny povlaky mají homogenní strukturu, bez delaminací a vad mezi vrstvami, gradientní přechod k substrátu podporuje vysokou přilnavost a dobré mechanické vlastnosti.
- TiN/ZrN 10, TiN/ZrN 20 a TiN/ZrN 40 vykazují vysokou odolnost proti opotřebení při suchém tření a lze je doporučit pro použití v abrazivním prostředí.
- Povlaky TiN/ZrN 15 a TiN/ZrN 30 mají o 116 % a 142 % nižší odolnost proti opotřebení než povlak TiN/ZrN 10.
- Na počátku tribologického procesu byly pozorovány vysoké hodnoty opotřebení protitělesa při kontaktu s povlaky. Následné naměřené hodnoty opotřebení byly podobné.
- Hodnocení třecích koeficientů ukázalo na hodnoty v rozmezí 0,31–0,39.
- Povlaky prokázaly dobré antibakteriální vlastnosti, které jsou ovlivněny tloušťkou multivrstev. S klesající tloušťkou multivrstev rostou antibakteriální účinky povlaku.

Vzhledem k dosaženým hodnotám mechanických vlastností a odolnosti proti opotřebení by mohly být povlaky TiN/ZrN uvažovány jako možná náhrada dosud konvenčně používaných tenkých vrstev TiN, Ti(C,N) a dalších pro modifikaci povrchu řezných nástrojů s porovnáním řezných parametrů, mechanických a tribologických vlastností, ekonomického a ekologického hlediska nanášení povlaků.

Jako další možná aplikace se nabízí využití multivrstevých TiN/ZrN povlaků v medicíně prostředí z hlediska antibakteriálních účinků, a to na předměty a povrchy přicházející do častého kontaktu s velkým počtem lidí jako jsou např. kliky a madla dveří a oken, vypínače, tlačítka výtahů apod.

Budoucí experimentální výzkum tenkých vrstev TiN/ZrN by mohl být zaměřen na:

- vliv parametrů depozice na kvalitu a strukturu finálního povrchu
- důvod a princip vzniku povrchových a podpovrchových defektů (mikročástic) a snahu o jejich odstranění

Před uvedením testovaných povlaků do reálných provozních podmínek by měla být provedena řada důležitých zkoušek a rozsáhlejší výzkum. Analýza mechanických a tribologických vlastností tenkých multivrstevých povlaků TiN/ZrN zpracovaná v experimentální části této práce je uchopitelným podkladem pro tento výzkum.

## Seznam tabulek

Tab. 1 Použití typických povlaků pro biomedicínské aplikace .....	10
Tab. 2 Chemické složení použité oceli ČSN 19 830, hodnoty [hm. %] .....	43
Tab. 3 Parametry broušení metalografických vzorků .....	44
Tab. 4 Parametry nanášení povlaků .....	46
Tab. 5 Parametry měření drsnosti povrchu .....	47
Tab. 6 Přehled parametrů drsnosti povrchu vzorků .....	50
Tab. 7 Parametry vrypové zkoušky .....	51
Tab. 8 Naměřené hodnoty adheze povlaků TiN/ZrN .....	52
Tab. 9 Parametry měření nanotvrdosti .....	53
Tab. 10 Naměření hodnoty nanotvrdosti .....	53
Tab. 11 Vypočtený index plasticity a odolnosti proti plastické deformaci .....	54
Tab. 12 Naměřené hodnoty chemického složení oceli ČSN 19 830 [at. %] .....	56
Tab. 13 Naměřené chemické složení jednotlivých povlaků [at. %] .....	56
Tab. 14 Kompletní parametry tribologického měření .....	63
Tab. 15 Výsledky hloubky a šířky opotřebení povlaků po 1000 m .....	64
Tab. 16 Koeficient tření po prvních 100 m .....	64
Tab. 17 Výsledky antibakteriálního testování .....	66
Tab. 18 Počet bakteriálních kolonií na jednotlivých vzorcích dle normy ČSN a ISO ..	67

## Seznam grafů

Graf 1 Porovnání průměrné drsnosti povrchu povlaků .....	68
Graf 2 Porovnání největší výšky profilu povrchu povlaků .....	69
Graf 3 Porovnání špičatosti povrchu povlaků .....	69
Graf 4 Porovnání hodnot adheze jednotlivých povlaků .....	70
Graf 5 Porovnání nanotvrdosti povlaků .....	71
Graf 6 Porovnání Youngova modulu pružnosti povlaků .....	72
Graf 7 Porovnání povlaků z hlediska indexu plasticity .....	72
Graf 8 Porovnání povlaků z hlediska odolnosti proti plastické deformaci .....	73
Graf 9 Porovnání hloubky opotřebení povlaků .....	76
Graf 10 Porovnání šířky opotřebení povlaků .....	77
Graf 11 Porovnání opotřebení kuličky z kompletního tribologického měření .....	78



Graf 12 Porovnání opotřebení kuličky na počátku tribologického procesu .....	78
Graf 13 Porovnání růstu KTJ dle normy ČSN.....	79
Graf 14 Porovnání růstu KTJ dle normy ISO .....	80

## Seznam obrázků

Obr. 1 Příklady využití povlaku TiN a) řezné nástroje a ozubení, b) forma pro tlakové lití hliníku .....	13
Obr. 2 Povlak ZrN na řezných nástrojích .....	14
Obr. 3 Princip metody CVD .....	16
Obr. 4 Schéma napařování elektronovým paprskem .....	19
Obr. 5 Schéma obloukového napařování .....	20
Obr. 6 Princip napařování .....	21
Obr. 7 Princip magnetronového napařování .....	22
Obr. 8 Typy tření dle působení maziva: a) suché, b) polosuché, c) kapalinné .....	29
Obr. 9 Druhy opotřebení .....	30
Obr. 10 Princip metody Kalotest .....	35
Obr. 11 Geometrie povrchu .....	36
Obr. 12 Princip konfokálního mikroskopu .....	37
Obr. 13 Princip metody Scratch test .....	38
Obr. 14 Indentor Berkovich – pravidelný tříboký jehlan.....	40
Obr. 15 Princip metody Ball-on-Disc .....	41
Obr. 16 Princip skenovacího elektronového mikroskopu s detektory .....	41
Obr. 17 Vzorky s nanesenými povlaky.....	43
Obr. 18 a) Kotoučová pila Brillant 220, b) metalografický lis OPAL X-PRESS.....	44
Obr. 19 a) Metalografická bruska SAPHIR 550, b) vzorky v revolverovém držáku brusné hlavy.....	45
Obr. 20 Schématické zobrazení procesu depozice povlaku TiN/ZrN .....	45
Obr. 21 Konfokální mikroskop SENSOFAR S Neox.....	47
Obr. 22 Ukázka liniové analýzy při měření drsnosti povrchu u vzorku TiN/ZrN 30 ....	47
Obr. 23 Geometrický profil povrchu – substrát ČSN 19 830 .....	48
Obr. 24 Geometrický profil povrchu – povlak TiN/ZrN 10 .....	48
Obr. 25 Geometrický profil povrchu – povlak TiN/ZrN 15 .....	48
Obr. 26 Geometrický profil povrchu – povlak TiN/ZrN 20 .....	49
Obr. 27 Geometrický profil povrchu – povlak TiN/ZrN 30 .....	49

Obr. 28 Geometrický profil povrchu – povlak TiN/ZrN 40 .....	49
Obr. 29 Scratch test UMT Multi-Specimen Test System – BRUKER .....	50
Obr. 30 Ukázka záznamu měření ze Scratch testu pro povlak TiN/ZrN 15 .....	51
Obr. 31 Mikro a nanotvrdoměr firmy CSM Instruments .....	52
Obr. 32 Ukázka průběhu zatěžující síly v závislosti na hloubce indentace – vzorek TiN/ZrN 10 .....	54
Obr. 33 Skenovací elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus .....	55
Obr. 34 Ukázka vyhodnocení chemického složení u vzorku TiN/ZrN 30 .....	55
Obr. 35 Povrch oceli ČSN 19 830, zvětšení a) 1000x b) 5000x .....	56
Obr. 36 Povrch povlaku TiN/ZrN 10, zvětšení a) 1000x b) 5000x .....	57
Obr. 37 Povrch povlaku TiN/ZrN 15, zvětšení a) 1000x b) 5000x .....	57
Obr. 38 Povrch povlaku TiN/ZrN 20, zvětšení a) 1000x b) 5000x .....	57
Obr. 39 Povrch povlaku TiN/ZrN 30, zvětšení a) 1000x b) 5000x .....	58
Obr. 40 Povrch povlaku TiN/ZrN 40, zvětšení a) 1000x b) 5000x .....	58
Obr. 41 Homogenita povlaku TiN/ZrN 10, zvětšení 25 000x .....	59
Obr. 42 Homogenita povlaku TiN/ZrN 15, zvětšení 50 000x .....	59
Obr. 43 Homogenita povlaku TiN/ZrN 20, zvětšení 20 000x .....	60
Obr. 44 Homogenita povlaku TiN/ZrN 30, zvětšení 15 000x .....	60
Obr. 45 Homogenita povlaku TiN/ZrN 40, zvětšení 20 000x .....	61
Obr. 46 Hlubinný defekt povlaku TiN/ZrN 40 a uspořádání vrstev v průběhu .....	61
Obr. 47 Liniová EDX analýza povlaku TiN/ZrN 40 .....	62
Obr. 48 Použitý tribometr firmy Anton Paar .....	63
Obr. 49 Opotřebení povlaku vzorku TiN/ZrN 10 po vzdálenosti 1 700 m .....	65
Obr. 50 Opotřebení kuličky po tribologickém měření vzorku TiN/ZrN 10 a vzdálenosti 1 700 m .....	65

## Seznam použité literatury

- [1] LIBRA, Martin. Nanášení tenkých povlaků. 3pol: Třípól – časopis pro studenty [online]. Tábor: Simopt, 2014, 16. července 2014 [cit. 2022-05-14]. Dostupné z: <https://www.3pol.cz/cz/rubriky/bez-zarazeni/205-nanaseni-tenkych-povlaku>
- [2] FAJT, Josef, Ivo ŠTĚPÁNEK a Daniel BOHÁČ. Optimalizace povrchových úprav nástrojů. MM Průmyslové spektrum: Inovace ve vývoji obráběcích strojů [online]. Praha: MM PUBLISHING, 2010, 14. 12. 2010, (12) [cit. 2022-05-11]. ISSN 1212-2572. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/optimalizace-povrchovych-uprav-nastroju>
- [3] Trendy v povlakování slinutých karbidů. MM Průmyslové spektrum: Vzduchotechnika, pneumatika a kompresory [online]. Praha: MM publishing, s.r.o, 2001, 11. 07. 2001, (7,8) [cit. 2022-05-11]. ISSN 1212-2572. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/trendy-v-povlakovani-slinutych-karbidu>
- [4] KORITTA, Josef a Jaroslav PLUHAŘ. Strojírenské materiály. 2.dopl. Praha: SNTL Praha / ALFA Bratislava, 1977. ISBN 04-212-77.
- [5] LUGSCHEIDER E., KNOTEK O., BARIMANI O. a ZIMMERMAN N., Surface and Coatings Technology: Arc PVD-coated cutting tools for modern machining applications [online]. Germany: Elsevier, 1997 [cit. 2022-05-11]. ISBN 0257-8972. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897297005197>
- [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] Použití DLC povlaků (nejen) v automobilovém průmyslu. MM Průmyslové spektrum: Nové technologie a stroje v třískovém obrábění [online]. Praha: MM publishing, s.r.o, 2013, 04. 06. 2013, (6) [cit. 2022-05-14]. ISSN 1212-2572. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/pouziti-dlc-povlaku-nejen-v-automobilovem-prumyslu>
- [8] ABUŠINOV, Alexandr. DLC povlaky do Formule 1. MM Průmyslové spektrum: Automatizace výroby [online]. Praha: MM publishing, s.r.o, 2011, 16. 03. 2011, (3) [cit. 2022-05-14]. ISSN 1212-2572. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/dlc-povlaky-do-formule-1>
- [9] 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.

- [10] DAVIS, Joseph R. *Handbook of Materials for Medical Devices* [online]. Novelty, USA: ASM International, 2003 [cit. 2022-05-14]. ISBN 0-87170-790-X. Dostupné z: [chrome-extension://efaidnbnmnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.asminternational.org/documents/10192/1849770/06974G\\_Frontmatter.pdf](chrome-extension://efaidnbnmnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.asminternational.org/documents/10192/1849770/06974G_Frontmatter.pdf)
- [11] Medthin™: Coating Portfolio. Ionbond IHI Group [online]. Zürich, Švýcarsko: IHI Ionbond, 2022, 14.05.2022 [cit. 2022-05-14]. Dostupné z: <https://www.ionbond.com/coating-services/medical/coating-portfolio/>
- [12] Academia EDU: Advanced Gas Turbine Materials and Coatings [online]. Boston, Massachusetts, USA: General Electric Company, 2004 [cit. 2022-05-14]. Dostupné z: [https://www.academia.edu/4074242/Advanced\\_Gas\\_Turbine\\_Materials\\_and\\_Coatings](https://www.academia.edu/4074242/Advanced_Gas_Turbine_Materials_and_Coatings)
- [13] Povlakování skla a plastů. MM Průmyslové spektrum: Technologie zpracování plastů. Progresivní materiály ve strojírenství [online]. Praha: MM publishing, s.r.o, 2004, 04. 02. 2004, (1,2) [cit. 2022-05-14]. ISSN 1212-2572. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/povlakovani-skla-a-plastu>
- [14] Tenké vrstvy. In: Opi: Západočeská univerzita v Plzni – Oddělení povrchového inženýrství [online]. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2014 [cit. 2022-05-14]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_sma.pdf](https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf)
- [15] DAĐOUREK, K. Vybrané technologie povrchových úprav. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007, 117 s. ISBN 978-80-7372-168-8.
- [16] SEDLÁČEK, V. Povrchy a povlaky kovů. 1. vyd. Praha: České vysoké učení technické, 1992.
- [17] ŠÍMA, M. a M. JÍLEK. Vytváření ořevzdorných povlaků na nástrojích technologií PVD. Elektronická učebnice – ELUC [online]. Olomouc: Olomoucký kraj, 2012 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: [https://eluc.ikap.cz/uploads/attachments/302/Technologie\\_PVD.pdf](https://eluc.ikap.cz/uploads/attachments/302/Technologie_PVD.pdf)
- [18] HUMÁR, Antonín. Materiály pro řezné nástroje. 1. Praha: MM Publishing, 2008. ISBN 978-80-254-2250-2.
- [19] VEPŘEK, Stanislav a Eva BUZKOVÁ. Nanokompozitní supertvrde povlaky. MM Průmyslové spektrum: Ekodesign v konstrukci a následném provozu výrobních zařízení (obrábění, tváření), Ekologičnost technologie obrábění, úspora energie a zvýšení produktivity – dopad na životní prostředí [online]. Praha: MM publishing, s.r.o, 2014, 13. 11. 2014, (11) [cit. 2022-05-15]. ISSN 1212-2572. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/nanokompozitni-supertvrde-povlaky>

- [20] LOUDA, Petr a Totka BAKALOVÁ. Aplikace nanomateriálů ve strojírenství. MM Průmyslové spektrum: Inovativní výrobních technologie a materiály [online]. Praha: MM publishing, s.r.o, 2019, 10. 04. 2019, (4) [cit. 2022-05-15]. ISSN 1212-2572. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/aplikace-nanomaterialu-ve-strojirenstvi>
- [21] BIRKHOLZ, M., K.-E. EHWALD, D. WOLANSKY, et al. Surface and Coatings Technology: Corrosion-resistant metal layers from a CMOS process for bioelectronic applications [online]. 1. Amsterdam: Elsevier, 2010 [cit. 2022-05-15]. ISBN 9781483257228. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897209007889?via%3Dihub>
- [22] TiN – Titanium Nitride. In: Minitoolcoating [online]. Padova: Credits Ciellemcomunicazione Padova, 2019 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.minitoolcoating.com/en/pvd-coatings/tin-titanium-nitride/>
- [23] Coating ZrN: Zirconium Nitride (ZrN). Ivactech [online]. Cranwood Parkway, Warrensville Heights: Ion Vacuum (IVAC) Technologies, 2018 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://ivactech.com/services/coating/coating-zrn/>
- [24] PAUL, Josef. Konference STČ 2009: Struktura a mechanické vlastnosti biokompatibilní vrstvy ZrN na různých typech podložek. In: Fakulta strojní ČVUT v Praze: Konference STČ [online]. Praha: Fakulta strojní ČVUT v Praze, 2022, 2022 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://stc.fs.cvut.cz/history/2009/sbornik/Papers/pdf/PaulJosef-319684.pdf>
- [25] High-Tech Coatings – PVD coating: Hard Coating ZrN. In: Eifeler-austria [online]. Wien: Eifeler Plasma Beschichtungs [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: [https://www.eifeler-austria.com/en/pvd\\_coating/hard\\_coating\\_zrn/](https://www.eifeler-austria.com/en/pvd_coating/hard_coating_zrn/)
- [26] Petkov, N., E. Kashkarov, A. Obrosof, 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.
- [27] Povlaky: TiCN – Multivrstvový povlak Eifeler TiCN (titán karbo nitrid). In: COMMERC SERVICE, s.r.o. [online]. Prešov: Commerc Service [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.commercservice.sk/--29-101-ticn>
- [28] HOLUBÁŘ, Pavel. Počítačová simulace růstu PVD povlaků a nová řada trojvrstevých povlaků. MM Průmyslové spektrum: Vydání zaměřeno na novinky na 50. MSV a 6.

- IMT v Brně [online]. Praha: MM publishing, s.r.o, 2008, 03. 09. 2008, (9) [cit. 2022-05-15]. ISSN 1212-2572. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/casopis/2008-9>
- [29] Výkonné vrtací nástroje – vysoká produktivita obrábění. MM Průmyslové spektrum: Energetické strojírenství [online]. Praha: MM publishing, s.r.o, 2001, 12. 12. 2001, (12) [cit. 2022-05-15]. ISSN 1212-2572. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/vykonne-vrtaci-nastroje-vysoka-produktivita-obrabeni-2>
- [30] Vlastnosti a složení TiAlN. Iksvacuum [online]. Liaoning: IKS PVD Technology (Shenyang) Co. [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <http://m.cz.iksvacuum.com/info/the-properties-and-composition-of-tialn-26114354.html>
- [31] Povlaky: Sistrál TiAlSiN. Commerc Service [online]. Prešov: Commerc Service [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.commercservice.sk/--29-93-sistral-tialsinK>
- [32] SWADŹBA, L., A. MACIEJNY, B. FORMANEK, A. POZNAŃSKACKA, H. GABRIEL, P. PODOLSKI a P. LIBERSKI. Influence of coatings obtained by PVD on the properties of aircraft compressor blades. Surface and Coatings Technology [online]. 1. Amsterdam: Elsevier, 1986, s. 137-143 [cit. 2022-05-15]. ISBN 9781483257228. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0257897294024502>
- [33] SHIZHI, Li, Shi YULONG a Peng HONGRUI. Ti-Si-N films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition: Plasma Chem Plasma Process. Plasma Chemistry and Plasma Processing [online]. New York: Springer New York, 1992, September 1992, 12(3), 287–297 [cit. 2022-05-15]. ISSN 02724324, 15728986. Dostupné z: doi:BF01447027
- [34] BECHELANY, Mirna Ch., Vanessa PROUST, Christel GERVAIS, Rudy GHISLENI, Samuel BERNARD a Philippe MIELE. In Situ Controlled Growth of Titanium Nitride in Amorphous Silicon Nitride: A General Route Toward Bulk Nitride Nanocomposites with Very High Hardness. Advanced Materials [online]. Weinheim: Advanced Materials, 2014, 05.8.2014, 26(38) [cit. 2022-05-15]. ISSN 1521-4095. Dostupné z: doi:201402356
- [35] Chrome Nitride CrN. Wallwork Group [online]. Bury: Wallwork Heat Treatment, 2022 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.wallworkht.co.uk/content/crn/>
- [36] Springer Handbook of Mechanical Engineering – Springer Handbooks. GROTE, Karl-Heinrich Grote a Erik K. ANTONSSON. Springer Handbook of Mechanical Engineering – Springer Handbooks [online]. 2. Heidelberg: Springer Berlin, 2009, s. 628-629 [cit. 2022-05-15]. ISBN 9783540491323. Dostupné z: <https://books.google.cz/bo->

oks?id=9T5kd-ewRE8C&pg=PA628&lpg=PA628&dq=TiCrN+are+recom-  
mend+for+finishing&source=bl&ots=5fR2sGzjKA&sig=JrYSweJgYIxy-  
EscI26BjjEsgqA&hl=cs&sa=X&ei=7W6OUeLxBsrHsgaLwYCo-  
DA&ved=0CDAQ6AEwAA#v=onepage&q=TiCrN%20are%20recom-  
mend%20for%20finishing&f=false

- [37] Trendy v PVD a CVD povlakování. MM Průmyslové spektrum: Ekodesign v konstrukci a následném provozu výrobních zařízení (obrábění, tváření), Ekologičnost technologie obrábění, úspora energie a zvýšení produktivity – dopad na životní prostředí [online]. Praha: MM publishing, s.r.o, 2014, 13. 11. 2014, (11) [cit. 2022-05-15]. ISSN 1212-2572. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/trendy-v-pvd-a-cvd-povlakovani>
- [38] Handbook of Chemical Vapor Deposition [online]. 2. New York: Noyes Publications, William Andrew Publishing, 1999 [cit. 2022-05-15]. ISBN 0-8155-1432-8. Dostupné z: [https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=GIa4vuJ-gcUC&oi=fnd&pg=PP1&dq=\(Handbook-of-Chemical-Vapor-Deposition\)&ots=4eUn-8dZE\\_&sig=xFAFPvDqda-A7YTeiabMILG2FSw&redir\\_esc=y#v=onepage&q=\(Handbook-of-Chemical-Vapor-Deposition\)&f=false](https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=GIa4vuJ-gcUC&oi=fnd&pg=PP1&dq=(Handbook-of-Chemical-Vapor-Deposition)&ots=4eUn-8dZE_&sig=xFAFPvDqda-A7YTeiabMILG2FSw&redir_esc=y#v=onepage&q=(Handbook-of-Chemical-Vapor-Deposition)&f=false)
- [39] HUMÁR, Antonín. MATERIÁLY PRO ŘEZNÉ NÁSTROJE: Interaktivní multimediální text pro všechny studijní programy FSI. In: Ústav strojírenské technologie: Vysoké učení technické v Brně [online]. Brno: Ústav strojírenské technologie, 2006 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: [http://ust.fme.vutbr.cz/obrabeni/studijni-opory/mat\\_pro\\_rez\\_nastroje/materialy\\_pro\\_rezne\\_nastroje\\_v2.pdfK](http://ust.fme.vutbr.cz/obrabeni/studijni-opory/mat_pro_rez_nastroje/materialy_pro_rezne_nastroje_v2.pdfK)
- [40] KAFLE, Bhim P. Introduction to nanomaterials and application of UV–Visible spectroscopy for their characterization: Ion Beam Sputtering method. In: Science Direct [online]. Amsterdam: Elsevier B.V., 2020 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/ion-beam-sputtering>
- [41] Cathodic Arc Deposition. Science Direct [online]. Amsterdam: Elsevier B.V, 2022 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/cathodic-arc-deposition>
- [42] Naprašování. In: Wikiwand [online]. San Francisco: Wikiwand, 2014 [cit. 2022-05-15]. Dostupné z: <https://www.wikiwand.com/cs/Naprasovani>
- [43] Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure [online]. 2. Amsterdam: Elsevier, 2002 [cit. 2022-05-15]. ISBN 978-0-12-524975-1. Dostupné z:



<https://www.sciencedirect.com/book/9780125249751/materials-science-of-thin-films#book-info>

- [44] BUMBÁLEK, Bohumil. INTEGRITA POVRCHU A JEJÍ VÝZNAM PRO PPOSOUZENÍ VHODNOSTI DANÉ PLOCHY PRO JEJÍ FUNKCI. Kvalita a Geometrické specifikace produktů [online]. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2005, 1(4), 1-6 [cit. 2022-05-17]. ISSN 1801-5352. Dostupné z: [http://gps.fme.vutbr.cz/STAH\\_INFO/2512\\_Bumbalek.pdf](http://gps.fme.vutbr.cz/STAH_INFO/2512_Bumbalek.pdf)
- [45] KEHLER, Roman. Měření drsnosti povrchů. České Budějovice, 2014. Bakalářská práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích. Vedoucí práce Pavel Kříž.
- [46] MUSIL, J. Technologie povrchů a nátěrů. Surface and Coatings Technology [online]. Elsevier, 2000, 28.2. 000, 125(1-3), 322–330 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: doi: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00586-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00586-1)
- [47] TUYEN, Le Thi Cam, Sheng-Rui JIAN, Nguyen Thanh TIEN a Phuoc Huu LE. Nano-mechanical and Material Properties of Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Effects of F-Doping. Materials [online]. 2019, 22.5.2019, 12(10) [cit. 2022-05-17]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12101665
- [48] WITHERS, P. J. a K.D.H. BHADESHIA. Residual stress: Part 1– Measurement techniques. In: Phase Transformations & Complex Properties Research Group [online]. University of Cambridge: Materials Science & Metallurgy, University of Cambridge, 2001 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: [www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2001/mst4640a.pdf](http://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2001/mst4640a.pdf)
- [49] Adheze. Oneindustry [online]. Brno: oneindustry, 2019 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.oneindustry.cz/lexikon/adheze/>
- [50] Štěpánek I., Bláhová O., Kolega M.: Tenké vrstvy – vytváření, vlastnosti. 1. vydání, Plzeň 1994.)
- [51] RICKERBY, D.S., D.S. a S.J. BULL. A review of the methods for the evaluation of coating-substrate adhesion. Materials Science and Engineering: A [online]. Elsevier, 1991, 140, 583-592 [cit. 2022-05-17]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:0921-5093(91)90482-3
- [52] ASTM C1624: Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing pdf Download. In: ANSI Webstore [online]. ASTM, 2015 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: ASTM

- C1624: Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing
- [53] KRAUS, Václav. Povrchy a jejich úpravy, Západočeská univerzita, Fakulta strojní, Plzeň, 2000, 216 s., ISBN 80-7082-668-1.
- [54] BENEŠ, Petr a Antonín KŘÍŽ. Teplotní degradace tenkých otěruvzdorných PVD vrstev. In: Opi: Západočeská univerzita v Plzni – Oddělení povrchového inženýrství [online]. Hradec nad Moravicí: Západočeská univerzita v Plzni, 2006 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/kriz\\_metal06\\_1.pdf](https://www.opi.zcu.cz/kriz_metal06_1.pdf)
- [55] HELEBRANT, František, Jiří ZIEGLER a Daniela MARASOVÁ. Technická-diagnostika-I-Tribodiagnostika-skripta. In: Fakulta strojní: VŠB Technická univerzita Ostrava [online]. Ostrava: VŠB Technická univerzita Ostrava, 2000 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.fs.vsb.cz/export/sites/fs/340/.content/galerie-souboru/vyuka/Technicka-diagnostika-I-Tribodiagnostika-skripta.pdf>
- [56] MANG, T., BOBZIN, K., BARTELS, T. Industrial Tribology. Germany, WILEY-VCH, Verlag & Co. KGaA, 644 s. ISBN 978-3-527-32057-8
- [57] LESÁK, Tomáš. Moderní kluzná ložiska [online]. Brno, 2013 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/25899>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav automobilního a dopravního inženýrství. Vedoucí práce Ondřej Maršálek.
- [58] NOVÁK, Pavel. Koroze kovů. In: Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Koroze%20kov%C5%AF.pdf?redirected>
- [59] Snižování třecích ztrát ve strojírenství. Praha, 2019. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce Viktor Kreibich.
- [60] BORDA L., G. et al. Experimental investigation of the tribological behavior of lubricants with additive containing copper nanoparticles. Tribology International [online]. 117, 2018, 52-58. DOI: 10.1016/j.triboint.2017.08.012
- [61] SRIVYAS, P. D. and M. S. CHAROO. A Review on Tribological characterization of Lubricants with Nano Additives for Automotive Applications [online]. 2018(4), 40, 594-623. DOI:10.24874/ti.2018.40.04.08
- [62] SOSNOVÁ, Martina a Antonín KŘÍŽ. Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně-kohezivního a tribologického chování. In: Opi: Západočeská univerzita v Plzni – Oddělení povrchového inženýrství [online]. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2006

- [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: [www.opi.zcu.cz/FRVS\\_zprava\\_dalsi\\_studium\\_sosnova.pdf](http://www.opi.zcu.cz/FRVS_zprava_dalsi_studium_sosnova.pdf)
- [63] Taisho Hasegawa, Tribology research trends, Nova Science Publishers, Inc., 2008  
New York
- [64] SÝKOROVÁ, Julie. Hodnocení drsnosti povrchu po obrábění. Ostrava, 2012. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Jana Petřů.
- [65] Konfokální mikroskop. In: Ústav fyziky Stavební fakulty VUT v Brně [online]. Brno: VUT v Brně, 2007 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: [http://fyzika.fce.vutbr.cz/file/kusak/konfokalni\\_mikroskopie.pdf](http://fyzika.fce.vutbr.cz/file/kusak/konfokalni_mikroskopie.pdf)
- [66] SURFACE AND COATING SCRATCH TESTERS. In: Helmut Fischer GmbH [online]. Sindelfingen: Helmut Fischer, 2018 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://fischerinstrumentation.co.uk/privacy-policy/product-portfolio/nanoindentation-and-scratch-testing/coatings-scratch-tester/>
- [67] DUŠEK, Jiří. Tvrdost, mikrotvrdost, nanotvrdost – čisté kovy měřené metodou DSI. Brno, 2008. Disertační práce. Masarykova univerzita v Brně. Vedoucí práce Vladislav Navrátil.
- [68] KRÍŽ, Antonín. TRIBOLOGICKÁ ANALÝZA PIN-ON-DISC. In: Opi: Západočeská univerzita v Plzni – Oddělení povrchového inženýrství [online]. Hradec nad Moravicí: Západočeská univerzita v Plzni, 2004 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: [https://www.opi.zcu.cz/TRIBOLOGICKA\\_ANALYZA\\_PIN-ON-DISC.pdf](https://www.opi.zcu.cz/TRIBOLOGICKA_ANALYZA_PIN-ON-DISC.pdf)
- [69] Microstructure and Wear Behaviors of Plasma-Sprayed MoAlB Ceramic Coating. In: MDPI [online]. Basel: MDPI, 2021 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2079-6412/11/4/474/htm>
- [70] ŘÍHOVÁ, Jana. Využití elektronové mikroskopie při hodnocení kvality lékových forem. Brno, 2021. Diplomová práce. Masarykova univerzita v Brně. Vedoucí práce Sylvie Pavloková.
- [71] REICHL, Jaroslav. Interakce elektronů se vzorkem. Encyklopedie fyziky [online]. 2006 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1678-interakce-elektronu-se-vzorkem>

- [72] REICHL, Jaroslav. Skenovací elektronový mikroskop. In: Encyklopedie fyziky [online]. 2006 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main/article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>
- [73] Backscattered Electrons. Department of Materials Science and Engineering: Iowa State University of Science and Technology [online]. Iowa: Iowa State University of Science and Technology, 2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.mse.iastate.edu/research/microscopy/how-does-the-sem-work/high-school/how-the-sem-works/backscattered-electrons/>
- [74] Developments in Surface Contamination and Cleaning. KOHLI, Rajiv a Kashmiri L. MITTAL. Developments in Surface Contamination and Cleaning [online]. 1. Amsterdam: Elsevier, 2014, s. 185-212 [cit. 2022-05-17]. ISBN 9780323312714. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323299619000053>
- [75] ČSN EN ISO 4287 (014450). Geometrické požadavky na výrobky (GPS) - Struktura povrchu: Profilová metoda – Termíny, definice a parametry struktury povrchu. 03/1999. Český normalizační institut, 1999.K
- [76] DVOŘÁK, Petr. Způsoby stanovení modulu pružnosti v tahu. Praha, 2018. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce František Tatíček.
- [77] TAVARES, C.J., J. REBOUTA, M. ANDRITSCHKY a S. RAMOS. Mechanical characterisation of TiN/ZrN multi-layered coatings. Journal of Materials Processing Technology [online]. Amsterdam: Elsevier, 1999, 30.8.1999, 92–93(1), 92-93 [cit. 2022-05-22]. ISSN 1873-4774. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924013699001260>
- [78] ČSN EN 1071-3 (727570). Speciální technická keramika – Zkušební metody keramických povlaků: Část 3: Stanovení přilnavosti zkouškou vrypem. 02/2006. Český normalizační institut, 2006.
- [79] LIN, Yu-Wei, Jia-Hong HUANG, Wei JENCHENG a Ge PINGYUB. Effect of Ti interlayer on mechanical properties of TiZrN coatings on D2 steel. Surface and Coatings Technology [online]. Amsterdam: Elsevier, 2018, 25.9.2018, 350(1), 754 [cit. 2022-05-22]. ISSN 0257-8972. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0257897218304535>
- [80] PEI, Yan, Deng JIANXIN, Wu ZE, Li SHIPENG, Xing YOUQIANG a Zhao JUN. Friction and wear behavior of the PVD (Zr,Ti)N coated cemented carbide against 40Cr hardened steel. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials [online].

- Amsterdam: Elsevier, 2012, 35(1), 213-220 [cit. 2022-05-22]. ISSN 0263-4368. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0263436812001199>
- [81] GONZÁLEZ-CARMONA, J.M. a et. all. Wear mechanisms identification using Kelvin probe force microscopy in TiN, ZrN and TiN/ZrN hard ceramic multilayers coatings. *Ceramics International* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2020, 15.10.2020, 46(12), 24592-24604 [cit. 2022-05-22]. ISSN 0272-8842. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884220319088>
- [82] HERRERA-JIMENEZ, E.J., A. RAVEH a et. all. Solid solution hardening in nanolaminate ZrN-TiN coatings with enhanced wear resistance. *Thin Solid Films* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2019, 31.10.2019, 686 [cit. 2022-05-23]. ISSN 0040-6090. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004060901930450X#f0025>
- [83] HERRERA-JIMENEZ, E.J., A. RAVEH a et. all. Solid solution hardening in nanolaminate ZrN-TiN coatings with enhanced wear resistance. *Thin Solid Films* [online]. Amsterdam: Elsevier, 2019, 31.10.2019 [cit. 2022-05-23]. ISSN 0040-6090. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004060901930450X>
- [84] 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.