

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ



KATEDRA MATERIÁLU

BARIÉRNÍ VRSTVY
BARRIER COATINGS

Ing. Štěpánka Tůmová

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLU

STUDIJNÍ PROGRAM: 3911V011 - MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ
STUDIJNÍ OBOR: P2301 – STROJNÍ INŽENÝRSTVÍ

VEDOUCÍ DISERTAČNÍ PRÁCE:
prof. Ing. Petr LOUDA, CSc.

Rozsah práce a příloh

Počet stran:	116
Počet obrázků:	46
Počet grafů:	9
Počet tabulek:	24
Počet příloh:	12 (165 stran)

V Liberci dne 15. srpna 2007

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu disertační práce Prof. Ing. Petru Loudovi, CSc. za odbornou pomoc, cenné rady, připomínky a vedení během celého doktorandského studia. Současně chci poděkovat celému kolektivu Centre of Excellence NANODIAM Instytutu Inżynierii Materialowej Politechniki Łódzkiej v jejichž laboratořích byla realizována převážná část experimentů prováděných v rámci této práce. Děkuji Doc. Ing. Olze Bláhové, Ph.D. a Ing. Pavlu Zubkovi z laboratoře analýz nanoindentačních a tribologických měření ve Výzkumném centru Nové technologie v Plzni za testy tvrdosti nanoindentační metodou. Srdečně děkuji také kolektivu Katedry materiálu Fakulty strojní, Technické univerzity v Liberci. Za pomoc při analýzách na optickém profilometru patří dík Ing. Jiřimu Cermanovi z výzkumného centra NANOPIN MŠMT 1M0577.

Dále bych chtěla poděkovat za podporu a trpělivost nejen při tvorbě této práce své rodině a všem dalším, kteří mi byli při realizaci disertační práce jakkoliv nápomocní.

Čestné prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé DP a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé disertační práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své disertační práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Disertační práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím disertační práce a konzultanty.

Datum: 15. srpna 2007

Podpis:.....

Štěpánka Tůmová

Jana Palacha 1132

293 01 Mladá Boleslav

stepanka.tumova@tul.cz

Anotace

Cílem disertační práce bylo nalézt vhodnou povrchovou modifikaci (vytvořit bariérní vrstvu), která by měla jednoznačně pozitivní vliv na tribologické vlastnosti. Na zkušebních vzorcích byly vytvářeny DLC vrstvy a gradientové Ti:C vrstvy, pro porovnání byla též provedena sulfonitridace povrchu.

Pro získání veličin charakterizujících vybrané tribologické vlastnosti třecích dvojic bylo v experimentální části práce realizováno: měření tloušťky vrstev (Kalotest), měření hodnoty drsnosti substrátu R_a , nanoindentační měření tvrdosti, zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ a na závěr zhodnocení a zhotovení fotodokumentace optickou mikroskopií.

Klíčová slova

automobilový průmysl, třecí dvojice, povrchové úpravy, uhlíkové vrstvy, tribologické vlastnosti, nanoindentační měření tvrdosti, „Ball-on-Disc“

Annotation

Aim of this dissertation work was to find useful surface modification (create barrier coating), which would have definite positive effect upon tribological characteristics. On samples there were created DLC coatings and gradient Ti:C coatings, for comparing sulfonitridation of surface was made too.

For obtaining values which characterize tribological characteristics of friction couples following operations were realised in experimental part of the work: thickness measuring of coatings (Kalotest), value of substrate roughness R_a measuring, nanoindentations measuring of hardness, test of tribological characteristics „Ball-on-Disc“, and lastly evaluation and photo-documentation by optical microscopy.

Keywords

automotive industry, friction couple, surface modifications, carbon coatings, tribological characteristics, nanoindentation measurement of hardness, „Ball-on-Disc“

Obsah

1	Cíl a teze práce.....	10
2	Úvod.....	11
3	Rešeršní část	13
3.1	Použití otěruvzdorných vrstev a povlaků.....	13
3.2	Metody povrchových úprav	14
3.3	Metody vytváření vrstev	16
3.3.1	Fyzikální metody povlakování.....	18
3.3.1.1	Napařování.....	21
3.3.1.2	Naprašování	24
3.3.1.3	Iontová implantace.....	25
3.3.2	Chemické metody povlakování	26
3.3.2.1	Metoda RF PA CVD	31
3.3.2.2	Metoda MW/RF PA CVD	34
3.3.2.3	Metoda RF PACVD/DC Magnetron Sputtering	39
3.5	Tenké vrstvy	40
3.5.1	Nanostrukturní materiály	42
3.5.2	Uhlíkové vrstvy.....	46
3.5.1.1	Aplikace uhlíkových vrstev	47
3.5.1.2	Diamantový prášek v medicíně.....	50
3.6	Vybrané metody hodnocení vlastností tenkých vrstev	51
3.6.1	Měření tloušťky tenkých vrstev	52
3.6.2	Hodnocení struktury povrchu tenkých vrstev	53
3.6.3	Měření tvrdosti tenkých vrstev	55
3.6.4	Měření vybraných tribologických vlastností tenkých vrstev	57
4	Experimentální část.....	59
4.1	Použitý substrát.....	59
4.2	Substrát ČSN 41 9436.....	60
4.2.1	Měření tloušťky vrstev – Kalotest	62
4.2.2	Měření drsnosti	63
4.2.3	Vytváření vrstev metodou RF PACVD	66
4.2.4	Vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD	67
4.2.5	Hodnocení tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“	69

4.2.6	Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků po zkoušce „Ball-on-Disc“	72
4.2.7	Diskuse výsledků získaných testováním substrátu ČSN 41 9436	74
4.3	Substrát ČSN 41 5260	76
4.3.1	Vytváření vrstev metodou RF PACVD	76
4.3.2	Vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD	77
4.3.3	Hodnocení tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“	78
4.3.4	Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků po zkoušce „Ball-on-Disc“	80
4.3.5	Diskuse výsledků získaných testováním substrátu ČSN 41 5260	81
4.4	Substrát ČSN 41 2050	82
4.4.1	Měření drsnosti	83
4.4.2	Vytváření vrstev metodou RF PACVD	84
4.4.3	Vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD	85
4.4.4	Sulfonitridace	87
4.4.5	Vytváření vrstev metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering	88
4.4.6	Nanoindentační měření tvrdosti	89
4.4.7	Hodnocení tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“	93
4.4.8	Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků po zkoušce „Ball-on-Disc“	98
4.4.9	Diskuse výsledků získaných testováním substrátu ČSN 41 2050	104
5	Diskuse	106
6	Závěr	110
7	Literatura	112
8	Přílohy	116

Seznam použitých symbolů a zkratk

α	[K ⁻¹]	součinitel délkové teplotní roztažnosti
β	[-]	relativní hloubka vtisku
d	[mm]	průměr
d_1/r_1	[mm]	vnitřní průměr/poloměr kaloty
d_2/r_2	[mm]	vnější průměr/poloměr kaloty
d_k/r_k	[mm]	průměr/poloměr koule
E	[eV]	střední kinetická energie
E_i	[eV]	energie iontů
f	[Hz]	frekvence
F	[N]	působící síla
F_N	[N]	normálová síla
F_T	[N]	třecí síla
h	[mm]	hloubka vtisku
I_M	[A]	elektrický proud magnetronu
λ	[W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	tepelná vodivost
L_c	[mm]	základní délka
L_t	[mm]	vyhodnocovaná délka
p	[Pa]	tlak
P_{MW}	[W]	výkon MW-generátoru
P_{RF}	[W]	výkon RF-generátoru
Q	[sccm]	průtok pracovního plynu
Q_{Ar}	[sccm]	průtok metanu
Q_{CH_4}	[sccm]	průtok argonu
R_a	[μm]	aritmetická střední hodnota drsnosti
ρ	[g.cm ⁻³]	hustota
t	[mm]	tloušťka vrstvy
T	[°C]	teplota procesu
T_t	[°C]	teplota tání
τ	[min]	doba procesu
V_b	[V]	potenciál autopolarizace
x	[mm]	vzdálenost od středu kaloty k povrchu substrátu
y	[mm]	vzdálenost od středu kaloty k povrchu vrstvy

AP CVD	<i>ang. Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition</i>
CSM	<i>ang. Continuous Stiffness Measurement</i>
CVD	<i>ang. Chemical Vapour Deposition</i>
DC	<i>ang. Direct-Current</i>
DLC	<i>ang. Diamond-Like Carbon</i>
DPP	<i>ang. Diamond Powder Particles</i>
EA CVD	<i>ang. Electron Activated Chemical Vapour Deposition</i>
EEDF	<i>ang. Electron Energy Distribution Function</i>
H	<i>ang. Hardness</i>
H _f	tvrdost vrstvy
H _s	tvrdost substrátu
HF CVD	<i>ang. Hot Filament Chemical Vapour Deposition</i>
HRC	tvrdost podle Rockwella
HV	tvrdost podle Vickerse
IEDF	<i>ang. Ion Energy Distribution Function</i>
ISE	<i>ang. Indentation Size Effect</i>
IIT	<i>ang. Instrumented Indentation Testing</i>
L CVD	<i>ang. Laser Chemical Vapour Deposition</i>
LP CVD	<i>ang. Low Pressure Chemical Vapour Deposition</i>
MO CVD	<i>ang. Metall-Organic Chemical Vapour Deposition</i>
MW CVD	<i>ang. Microwave Plasma Chemical Vapour Deposition</i>
MW/RF CVD	<i>ang. Microwave / Radio Frequency Chemical Vapour Deposition</i>
NCD	<i>ang. Nanocrystalline Diamond</i>
PA CVD	<i>ang. Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition</i>
PVD	<i>ang. Physical Vapour Deposition</i>
RF CVD	<i>ang. Radio Frequency Chemical Vapour Deposition</i>
SEM	<i>ang. Scanning Electron Microscopy</i>
UNCD	<i>ang. UltraNanoCrystalline Diamond</i>
CoE PL	Centre of Excellence NANODIAM, Instytut Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej
KMT TUL	Katedra materiálu Technické univerzity v Liberci
NTC ZČU	Výzkumném centru Nové technologie v Plzni

1 Cíl a teze práce

Na základě poznatků získaných při psaní rešeršní části disertační práce, v průběhu působení na Katedře materiálu Technické univerzity v Liberci, i během několikaměsíční stáže v laboratořích Centre of Excellence NANODIAM na Instytucie Inzynierii Materialowej Politechniki Łódzkiej, byla zformulována teze práce:

Aplikace PA CVD metod usnadní správnou volbu třecích dvojic v průmyslu (především automobilovém), jelikož umožní i kontakt materiálů, který by byl bez jejich povrchové modifikace nevýhodný z hlediska velkého opotřebení a prodlouží životnost těchto součástí.

Na základě této teze byl stanoven cíl práce:

Cílem disertační práce je nalézt vhodnou modifikaci povrchu (bariérní vrstvu), která by měla jednoznačně pozitivní vliv na tribologické vlastnosti.

Důraz je kladen také na to, aby se jednalo o opakovatelný proces s dobrou variabilitou pro případ možné změny materiálu. Doba nutná pro optimalizaci parametrů je požadována co nejkratší. Zkoušky budou prováděny se zkušebními vzorky materiálů, ze kterých jsou zhotoveny skutečné součásti používané v automobilovém průmyslu. Parametry experimentů budou nastaveny s ohledem na skutečné hodnoty zatěžování těchto reálných součástí – dlouhé časy zatěžování a minimum (či ještě lépe úplná absence) lubrikačního média.

2 Úvod

Problém hledání materiálu nejvhodnějšího pro zhotovení nástrojů je starý jako lidstvo samo. S výjimkou našich nejbližších příbuzných – lidoopů – je výhradou člověka cílené používání a výroba pomůcek sloužících prioritně ke zlepšení efektivity získávání potravy a obrany a později i k dalším účelům, které vedly ke zlepšení konkurenceschopnosti našeho živočišného druhu a k jeho odlišení se od zvířat.

Zatímco v dávné minulosti bylo vlastnictví kvalitních nástrojů bez nadsázky otázkou života a smrti, v dnešní době je již člověk spíše konzumentem komfortu, který si dopřáváme díky cílenému využití kvalitních materiálů a na jehož vývoji se podílelo zkušenostmi nepřeborné množství generací před námi.

V poslední době si však lidstvo stále více začíná uvědomovat, že ačkoliv přírodní zdroje, které nám Země nabízí, jsou velké, nejsou nevyčerpatelné. Prudký rozvoj techniky, i když z hlediska délky existence naší planety nastal teprve nedávno, již také stihl napáchat velké škody, které není možno ignorovat, pokud svět chceme zachovat ve stávající podobě i našim potomkům.

Nové nastupující technologie by tedy měly být pokud možno ekologické a přátelské k životnímu prostředí. Strojírenství, v podobě v jaké ho známe dnes, skrývá mnoho oblastí, které příliš šetrné k životnímu prostředí nejsou. Jednou z těchto oblastí je i problematika mazacích médií používaných při výrobě, či během životnosti výrobku. A protože otázka likvidace mazacích médií je problematikou nejen ekologickou, ale i ekonomickou, stále více strojírenských podniků se zabývá jejím třeba i jen částečným řešením.

V oblasti automobilového průmyslu jsou již aplikovány povrchové modifikace namáhaných strojních součástí např. v případě obtížně dosažitelných součástí automobilu, u kterých se během životnosti motoru nepočítá ani s údržbou, ani s případným doplněním mazacího média. Existuje ale i celá řada méně důležitých a bezproblémově dosažitelných (a tím pádem i lehce vyměnitelných) součástí, jejich životnost je možno pouhou povrchovou modifikací výrazně prodloužit a zároveň tedy přitom ušetřit za materiál. Díky povrchovým úpravám je možno použít méně kvalitní (ale zato levnější a běžnější) základní materiál, použít méně robustní díly a v neposlední řadě také snížit množství lubrikačního média při samotné výrobě i během funkčního období součástí. Toto jsou však jen některé z možných výhod, které jsou schopny povrchové úpravy automobilovému průmyslu přinést.

Tato disertační práce si klade za cíl nalézt vhodnou povrchovou modifikaci (vytvořit bariérní vrstvu), která by měla jednoznačně pozitivní vliv na tribologické vlastnosti. Důraz je kladen také na to, aby se jednalo o opakovatelný proces s dobrou variabilitou pro případné střídání různých materiálů. Důležitá je také co možná nejkratší doba nutná pro optimalizaci parametrů procesu při adaptaci na nový typ materiálu. Zkoušky budou prováděny se zkušebními vzorky materiálů, ze kterých jsou zhotoveny skutečné součásti používané v automobilovém průmyslu. Parametry experimentů budou voleny tak, aby se blížily skutečným hodnotám zatěžování těchto reálných součástí – dlouhé časy zatěžování a minimum (či ještě lépe úplná absence) lubrikačního média.

V rámci řešení práce bude nutno seznámit se s problematikou povrchových modifikací, tvorby bariérních vrstev a s hodnocením jejich vybraných tribologických vlastností. Následně zvolit a provést povrchové modifikace vhodně vybraného materiálu. Zhodnocení vybraných tribologických vlastností provést metodou „Ball-on-Disc“ a vizuálně pomocí optické mikroskopie.

V teoretické části disertační práce budou nastíněny základní metody povrchových modifikací, typy tenkých vrstev, hodnocení vybraných vlastností bariérních vrstev a základní pojmy týkající se hodnocení tribologických vlastností.

Pro získání veličin charakterizujících vybrané tribologické vlastnosti třecích dvojic modifikovaný substrát - ocelová kulička budou v experimentální části práce realizovány následující zkoušky: měření tloušťky vrstev (Kalotest), měření aritmetické střední hodnoty drsnosti substrátu R_a , měření nanotvrdosti zkušebních vzorků s modifikovaným povrchem, zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ a závěrečné zhodnocení a zhotovení patřičné fotodokumentace pomocí optické mikroskopie.

Depozice vrstev a zkoušky tribologických vlastností, dokumentace pomocí optické mikroskopie a měření drsnosti budou realizovány během několikaměsíční stáže v laboratořích Centre of Excellence NANODIAM, na Instytucji Inżynierii Materialowej Politechniki Łódzkiej (pozn. dále používána pouze zkratka CoE PL). Měření tloušťky vrstev proběhne na Katedře materiálu, Technické univerzity v Liberci (pozn. dále používána pouze zkratka KMT TUL). V laboratoři analýz nanoindentačních a tribologických měření ve Výzkumném centru Nové technologie v Plzni (pozn. dále používána pouze zkratka NTC ZČU) bude provedeno nanoindentační měření tvrdosti zkušebních vzorků.

3 Rešeršní část

3.1 Použití otěruvzdorných vrstev a povlaků

S výjimkou náhlé destrukce při extrémním silovém a tepelném namáhání je proces opotřebení hlavní příčinou ukončení životnosti strojních součástí. Požadavky na zvýšení životnosti, spolehlivosti, ekonomické efektivnosti či výkonových charakteristik strojů, zařízení i nástrojů jsou omezeny použitými materiály. Možnosti zlepšování v případě standardních materiálů jsou v současné době již téměř vyčerpány a proto je pozornost do budoucna upínána ke kompozitům, které kombinují charakteristické vlastnosti kovových (houževnatost, plasticita, tepelná a elektrická vodivost), keramických (pevnost, tvrdost, tepelná stabilita) nebo polymerních materiálů (houževnatost, dobré tribologické vlastnosti, odolnost proti chemickým vlivům). Častou aplikací jsou tenké vrstvy nebo otěruvzdorné povlaky na funkčních površích součástí, kdy je výsledný efekt kombinací pevnosti a houževnatosti základního materiálu a specifických vlastností povrchové vrstvy či povlaku [1].

Jsou rozlišovány dvě základní skupiny modifikací povrchu, které pozitivně působí na tribologické vlastnosti materiálů:

1. Povrchové vrstvy a povlaky s vysokou tvrdostí

- ve styku jednotlivých nerovností se sníží rozsah plastické mikrodeformace a hloubka vniknutí hrotů a řezných hran jednotlivých částic
- vlivem zmenšení tepelného a mechanického namáhání dojde ke zmenšení intenzity degradačního procesu v místě kontaktu
- v případě třecího spoje bez maziva se zmenší rýhovací a adhezivní složky tření a dojde ke snížení koeficientu tření.

2. Měkké a houževnaté povrchové vrstvy a povlaky

- smyková deformace a porušování jsou soustředěny do tenké vrstvy s vysokou plasticitou
- pole napětí a deformací jsou modifikovány vlivem vyšší pevnosti materiálu pod povrchovou vrstvou což brání rozvoji plastické mikrodeformace a porušování materiálu do větší hloubky
- kladný gradient fyzikálně-mechanických vlastností
- uplatňují se především v případě adhezivního opotřebení součástí [1].

Modifikace povrchu, které umožňují nějakým způsobem řešit problém nízké životnosti a spolehlivosti součástí můžeme rozdělit do tří základních skupin:

1. Povrchové vrstvy

- modifikace chemického složení, struktury nebo substruktury na povrchu a v podpovrchových vrstvách základního materiálu
- vyvábí se gradient fyzikálně-mechanických a chemických vlastností bez jejich náhlé změny ve směru od povrchu do jádra

2. Povlaky

- nanáší se na substrát, většinou mají jiné chemické složení než základní materiál
- vzniká rozhraní s výraznou změnou fyzikálně-mechanických a chemických vlastností => možné problémy během vytváření i při vlastní aplikaci

3. Duplexní povlaky

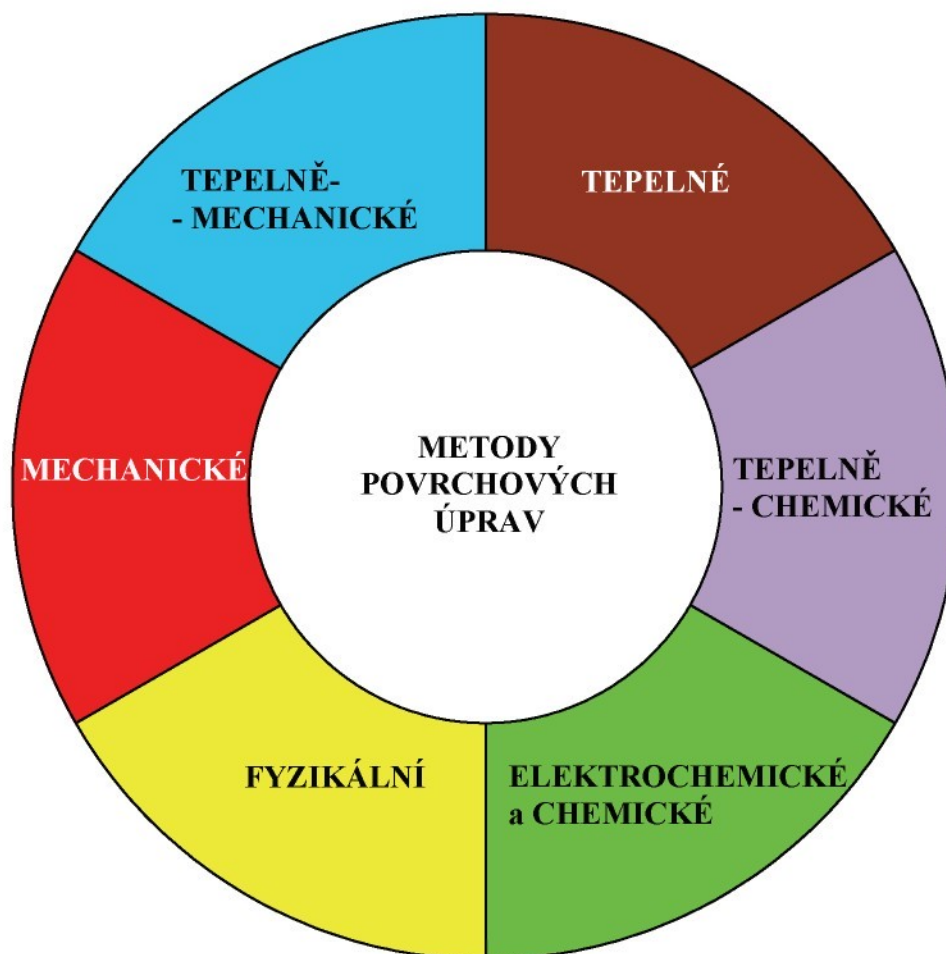
- kombinují v sobě možnosti vrstev i povlaků, tzn. zabraňují změně fyzikálně-mechanických a chemických vlastností směrem od jádra k povrchu při současném docílení požadovaných vlastností povrchu
- nevýhodou je požadavek na kombinaci dvou nebo i více technologických postupů (komplikace a zdražení výroby) [1].

3.2 Metody povrchových úprav

Povrchové inženýrství zahrnuje projektování, realizaci i kontrolu technologických procesů – jedná se o oblast vědy, která se nachází na pomezí materiálového inženýrství a konstrukce a výroby strojů. Zabývá se procesy úpravy povrchu (v souladu s normami), jevy s tímto spjatými a využitím získaných efektů. Do této sféry patří všechny vědecké i technické problémy spjaté s vytvářením vrstev pod povrchem (povrchové vrstvy) nebo na substrátu (povlaky). Prekurzor je dodáván ve formě plynu, kapaliny nebo pevné fáze. Povrchové inženýrství sdružuje vědecká a technická odvětví, mající za cíl konstruování, vytváření, zkoumání a nanášení povrchových vrstev o jiných, lepších vlastnostech nežli má substrát (převážně antikorozi, opotřebení odolné nebo dekorační vlastnosti) [2, 3].

Konečnou formu struktury a chemického složení vrstev stanoví především koncové stadium technologického procesu jejich vytváření. Jakost povrchu ovlivňují podmínky vzniku zárodků a jejich růst. To ovlivní především drsnost a funkční

vlastnosti. Avšak i vlastnosti již opracovaných ploch je možno různými způsoby dále vylepšovat a tím ovlivnit jejich budoucí využití a spolehlivost. Neustále dochází ke zdokonalování tradičních procesů s cílem zlepšit efektivitu, opakovatelnost a shodu v souladu se stále rostoucími požadavky v oblasti ekonomie a bezpečnosti práce [3, 4].



Obr. 1 Metody povrchových úprav [2]

V závislosti na druhu jevů využívaných k získání povrchových vrstev můžeme metody vytváření rozdělit do šesti skupin: mechanické, tepelně-mechanické, tepelné, tepelně-chemické, elektrochemické a chemické, fyzikální (Obr. 1). Každá z těchto skupin se dělí na více typů, přičemž jeden typ může být realizován různými způsoby, a umožňuje vytvoření definované povrchové vrstvy o dané tloušťce a predikovaných vlastnostech. Povrchové vrstvy je možno vytvářet jednou metodou (nejčastější způsob), nebo jejich kombinací [2].

V současné době je v průmyslové praxi používáno velké množství technologických postupů, jimiž je možno vytvářet otěruvzdorné povlaky. Přehled základních technologií je uveden v Tab. 1. Jednou z možností jsou tepelně-mechanické procesy jako např. plátování (naválcování, detonační plátování), termické nástřiky, odlévání (gravitační, odstředivé), tepelně-fyzikální procesy (navarování, přitavení, přislinování, procesy PVD), elektrochemické procesy (katodové, elektroforetické) a tepelně-chemické procesy (chemické niklování, metody CVD). Tepelně-mechanické procesy (s výjimkou detonačního povlakování práškovými materiály) jsou však spíše než pro výrobu otěruvzdorných zaměřeny na korozivzdorné povlaky. Při mechanických procesech je zlepšována drsnost povrchu a pevnostní charakteristiky povrchových vrstev. K tomu dochází buď pomocí plastické deformace za studena (kuličkování, válečkování, otryskání, kalibrování, detonační zpevňování) nebo speciální technologii opracování (leštění, tření za speciálních podmínek, vtírání částic, hlazení) [1].

Modifikaci povrchových vrstev lze též provést pomocí chemicko-tepelných procesů – sycením povrchu uhlíkem (cementace), dusíkem (nitridace), bórem (bórování), sírou (difúzní sírování), případně sírou a dusíkem (sulfonitridace), chromem (difúzní chromování), vanadem (vanadování) a dalšími prvky. Chemicko-tepelné zpracování se řadí k tradičním technologickým procesům, které jsou ve strojírenství aplikovány za účelem vytvoření povrchových vrstev s příznivými tribologickými vlastnostmi [1].

3.3 Metody vytváření vrstev

Všechny metody vytváření vrstev se skládají z úpravy povrchu před nanášením materiálu a z vlastního procesu. Úpravou povrchu se rozumí čištění materiálu od látek, které by bránili dobrému spojení vrstvy a základního materiálu. Čištění může probíhat mechanicky (tryskání, broušení), chemicky (moření a oplachy v různých roztocích) nebo fyzikálně (iontové odprašování). Rozhodující při výběru metod čištění jsou požadavky dalšího postupu, náročnost technologie, technické možnosti i ekonomické aspekty [4].

Existuje mnoho metod vytváření povlaků a žádná z nich není univerzální. Aspekty při výběru metody jsou obdobné jako v případě čištění povrchu, velmi důležitým kritériem jsou technické a ekonomické podmínky ale také samozřejmě i tvarová náročnost a rozměry povlakované součásti [4].

Tab. 1 Přehled základních technologií pro vytváření otěruvzdorných vrstev [1]

Technologie přípravy povrchové vrstvy	T [°C]	t [μm]	Základní materiál	Tvrdost [HV]
iontová implantace	do 150	150 – 300	kovové materiály	
povrchové kalení plamenem indukcí	> A _{C3}	do 2 500	uhlíkové oceli s 0,4 – 0,5 % C nizkolegované oceli	650
povrchové kalení laserem	> A _{C3}	do 1 500	oceli, litiny, kalitelné slitiny Al, Ti, Ni	
cementace	850 – 950 zásyp 850 – 950 plyn	do 2 000 (i více)	oceli s max. 0,3 % C	800 - 900
nitridace	500 – 560 sůl 480 – 550 plyn 450 – 550 plazma (600)	100 250 – 650 250 - 650	oceli legované Cr, Mo, Al, V	500 – 700 resp. 900 u nitrid. ocelí až 1 150
karbonitridace	540 – 560 sůl 570 – 620 plyn	20 – 50 do 50	nizkolegované oceli s 0,4 % C	1 000
nitrocementace	800 – 850 sůl 820 – 860 plyn	400 – 800	oceli legované Cr, Mo, V	800
difúzní sírování (sulfonitridace)	570 sůl 600 plyn	20 – 60	oceli, litiny	
bórování	900 zásyp	20 – 120 (do 500)	oceli	1 550 – 2000
difúzní chrómování	950 – 1050 zásyp	5 – 10 40 – 60	oceli > 0,6 % C oceli s 0,1 – 0,2 % C	2 000
vanadování	1000 – 1100 zásyp	5 – 15	oceli > 0,4 % C	2 500 – 3 000
anodizace	- 5 - +10 elektrolyt	do 100	Al a Al slitiny	400 – 500

Příprava povlaků ponořením do roztaveného kovu nebo slitiny umožňuje jejich vytvoření na libovolných tvarech a rozměrech těles. Galvanickými metodami nebo bezproudovým vylučováním kovů a slitin z vodných roztoků lze vytvářet vrstvy na součástech různých rozměrů a tvarů, ale u tvarově složitých součástí je třeba řešit rovnoměrnost vylučování povlaků. Plátování je používáno pro vytvoření zpravidla kovových povlaků na hutních výrobcích běžnou technologickou operací. Pro plátování dutých i plochých těles bylo vyvinuto plátování výbuchem, jedná se však o metodu náročnou na zajištění bezpečnosti práce. Kondenzace z par (napařování) je náročná na jakost povrchu a je tudíž vhodná pro předměty jednoduchých tvarů, kde lze tyto podmínky zajistit. Iontové napařování je zdokonalenou verzí této metody s využitím ionizace nanášené látky a urychlením ionizovaných částic k povrchu nanášeného předmětu vloženým záporným napětím. Při metodách CVD (*ang. Chemical Vapour Deposition*) je umožněna příprava vrstev i ze sloučenin - vhodné páry jsou připravovány mimo reakční prostor a sloučeniny vznikají až chemickou reakcí na povrchu ohřátého předmětu. Charakteristickým rysem PVD (*ang. Physical Vapour Deposition*) metod je převádění povlakovacího materiálu v reakční nádobě do plynné fáze pomocí elektronového děla, nízkonapětového oblouku nebo bombardováním urychlenými ionty inertního plynu. Speciálním způsobem vytváření vrstev kovů, slitin i keramických materiálů je plazmový nástrík. Nevýhodou jsou však změny struktury a složení nanášeného nastříkávaného prášku a technologická náročnost dodržení dobré přilnavosti a homogenity vrstvy. Podmínkou je vysoké vakuum nebo snížený tlak ochranné atmosféry. Stále více se začínají uplatňovat kombinace metod, jejich výhodou jsou možnosti vytváření různých povlaků postupně nebo povlaků s proměnným složením. Nevýhodou je složitost zařízení a vysoké výrobní náklady [4].

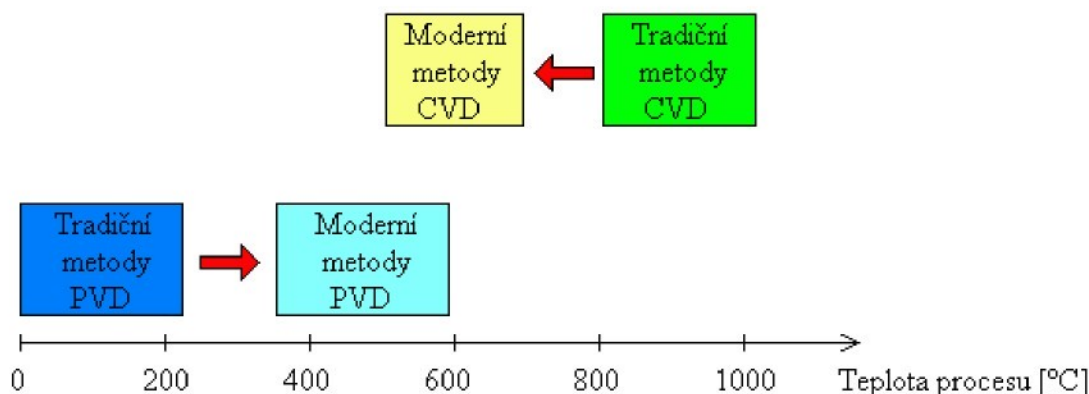
3.3.1 Fyzikální metody povlakování

Procesy fyzikálního nanášení povlaků, ve zkratce označované též PVD (*ang. Physical Vapour Deposition*), jsou spjaté s rozvojem vakuové techniky. Splnění podmínek dobré adheze povlaku s podložím u tradičních PVD metod vyžaduje velmi dobrou přípravu (čištění) povrchu, protože teplota substrátu v průběhu nanášení povlaku není příliš vysoká. Také je složité získat jednotnou tloušťku vakuově naprašovaných povlaků, obzvláště u předmětů komplikovaných tvarů, neboť dochází k jevu tzv. stínění. Neobvykle důležitým technologickým faktorem bývala také vzájemná poloha

povlakovaného předmětu a zdroje par. Tento problém je možno vyřešit statickým (použitím několika zdrojů rozmístěných v prostoru komory) nebo dynamickým způsobem (vzájemným pohybem substrátu vzhledem ke zdroji popř. opačně během procesu) [3, 4].

Evoluce a realizace tradičních PVD technik v oblasti pokročilých technologií má za cíl umožnit fyzikálními metodami vytváření povlaků o určeném chemickém složení i struktuře a v jejich důsledku s extrémně vysokou tvrdostí a odolností pro různorodé aplikace. [3].

Využití fyzikálních a chemických metod jako podpory procesu PVD je spojeno se zvýšením teploty povlakovaných předmětů neboť chemická přeměna prekurzorů a dobrá přilnavost materiálu povlaku k podloží je podmíněna dostatečně vysokou teplotou. Proto má změna teploty podloží u moderních PVD metod vzrůstající tendenci. To má za cíl optimalizaci užitečných vlastností povlaku oproti trendům moderních CVD metod, kde je teplota procesu systematicky snižována za účelem ochrany mechanických vlastností již dříve tepelně zpracovaného jádra. Aktuální trend teplot procesu moderních PVD metod a jejich porovnání s metodami CVD viz Obr. 2 [3].



Obr. 2 Porovnání teplot tradičních a moderních metod PVD a CVD [3]

V porovnání s metodami odvozenými z technologií CVD se PVD technologie vyznačují řadou předností, především:

- použití čistých kovů a plynů jako prekurzorů namísto složitých, drahých a často i toxických chemických sloučenin
- vysoká produktivita a čistota procesu a také příznivost k životnímu prostředí
- prakticky neomezené možnosti vytváření materiálů povlaků pomocí spojení libovolných prekurzorů a tím pádem i široké možnosti vytváření povlaků

s různorodými užitnými vlastnostmi (od mechanických, fyzikálních, chemických přes tribologické, antikorozi a tepelné až po dekorační)

- možnost vytváření nestabilních a nestechiometrických povlaků s odlišnými vlastnostmi
- možnost vytváření kompozitních vrstev (technologie multiplex) ve vícezdrojových zařízeních.

Výsledkem toho je dosažení takových vlastností u povlakovaných předmětů, kterých by nebylo možno dosáhnout jinými metodami. Základním nedostatkem PVD procesů jsou vysoké investiční výdaje, které jsou spojeny s pořízením a instalováním technologických zařízení a také velké výdaje na kvalifikovanou obsluhu technického zařízení, která je nezbytná pro správnou realizaci technologií. Tyto náklady se však vrací nárůstem trvanlivosti povlakovaných nástrojů a konstrukčních elementů [9].

Obecně je známo několik desítek obměn a modifikací metod PVD. Všechny mají však společné to, že jsou založeny na využití různých fyzikálních jevů, které probíhají za sníženého tlaku 10^{-5} Pa. Typický PVD proces se skládá z následujících etap:

- **získání par** kovů a slitin (pomocí eroze zdroje par odpařováním nebo rozprašováním)
- **elektrická ionizace** dodaných plynů a získaných par kovů (čím vyšší stupeň ionizace, tím lépe)
- **krystalizace** ze získané plazmy kovu nebo sloučeniny v plynném stavu (centra krystalizace mohou vzniknout ve stávajících uskupeních různých fází v plynné fázi) anebo na relativně chladném podloží
- **kondenzace** složek plazmy (částic, atomů, iontů) na relativně chladném podloží
- eventuelní fyzikální (někdy i chemická) **podpora** probíhajících procesů.

Tyto etapy se vyskytují v různých obměnách, o různé intenzitě a k některým za jistých okolností ani nedochází [2].

Vliv elektronů na pevné těleso je závislé na energii iontů E_i . Nejpoužívanější oblast energie iontů je od několika do několika desítek elektronvoltů. Jedná se o oblast energie o stejném řádu jako vazebné energie atomů k povrchu povlaku a nepřekračuje mezní energii rozprašování. Při těchto energiích se projevuje desorpce atomů znečišťujících látek, jsou odstraňovány slabě vázané ionty z meziuzlových poloh,

dochází ke vzniku povrchových defektů, které mají za následek, že na povrchu probíhají další reakce, s vysokou hustotou vznikají centra nukleace (kondenzace), začíná být patrná zvětšená povrchová pohyblivost atomů a chemická aktivita povrchu. Tyto jevy umožňují získat povlaky s dobrými fyzikálními vlastnostmi a dobrou adhezí s podložím dokonce i při nízké teplotě substrátu. Další vzrůst energie iontů má za následek zvýšené vybíjení částic nanášeného povlaku i podloží (rozprašování povrchu) a při ještě větším vzrůstu energie dochází k jejich implantaci do povrchu vsázky [2].

Páry kovů nebo sloučenin, které krystalizují z plazmy jsou nanášeny na chladné, nebo ohřáté (na $200 \div 500$ °C) podloží, což umožňuje pokrýt i substrát, který již byl kalený i popouštěný, aniž by vlivem zvýšení teploty došlo během procesu nanášení povlaku k poklesu tvrdosti. Spojení má adhezni charakter (resp. adhezně-difúzní) a je tím slabší, čím méně čistý je pokrývaný povrch. Nejčastěji používaným substrátem jsou takové materiály, které umožňují získání tvrdých a velmi tvrdých (do 4000 HV) povlaků [2].

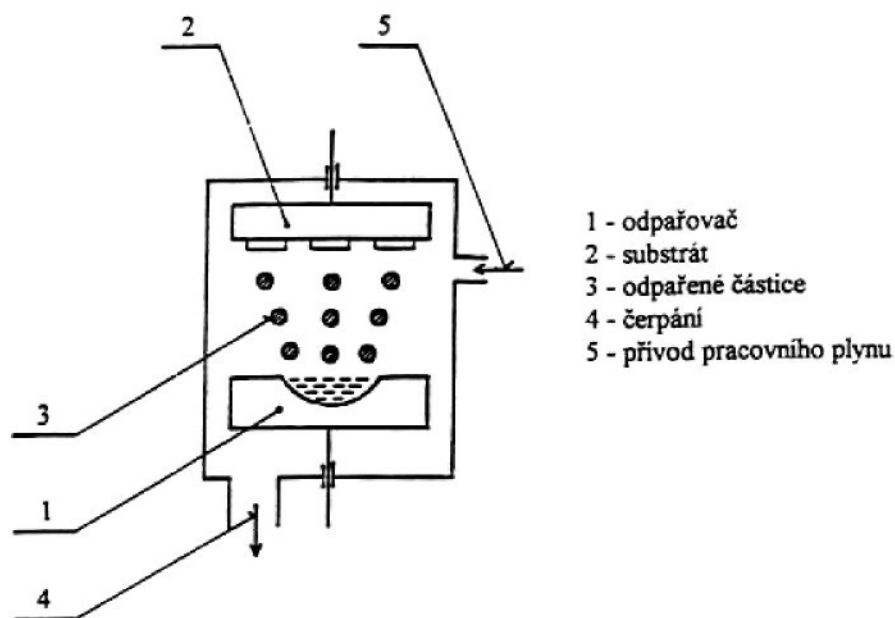
Podle použitých zdrojů tepla, ionizace, případně urychlujících reakčních látek pro tvorbu chemických sloučenin je možno rozlišit u těchto metod řadu různých kombinací a variant. Fyzikální metody povlakování materiálů ve svých tradičních verzích využívají základní metody změny skupenství materiálu povlaku – napařování, naprašování a iontovou implantaci. Typické přednosti a nedostatky základních metod reaktivní depozice povlaků (na příkladu vrstvy typu TiN) jsou shrnuty v Tab. 2 [3, 4, 6].

3.3.1.1 Napařování

Podstatou procesu je přivedení tepla ze zdroje, odpaření kovu nebo slitiny a následná kondenzace par odpařovaného materiálu na substrátu. Základní schéma je uvedeno na Obr. 3. Důvodem, proč tyto procesy probíhají ve vakuu nebo při nízkém tlaku inertních nebo jiných plynů, je docílení vyšší rychlosti odpařování a především potlačení oxidace [4, 6, 7].

Nejčastěji jsou pro odpařování materiálů používány dva navzájem odlišné způsoby: elektronový svazek nebo obloukový výboj. Při odpařování obloukovým výbojem dochází k mikroodpařování pouze v katodové skvrně, která se rychle pohybuje po povrchu katody a odpařovaný materiál není tedy roztaven. Umístění odpařovače v zařízení může být libovolné. V případě použití elektronového svazku je odpařovaný materiál v roztaveném stavu, což podmiňuje umístění odpařovače ve spodní části

zařízení. Pro odpařování je možno použít elektronový svazek buď vysokoenergetický – cca 10 kV (se žhavenou nebo studenou katodou) nebo nízkoenergetický – cca 100 V (s dutou nebo žhavenou katodou). Dochází k emisi makročástic (10^2 m.s^{-1}), elektronů, atomů a iontů velkou rychlostí ($10^3 - 10^5 \text{ m.s}^{-1}$) z prostoru katody [4, 6, 7].



Obr. 3 Základní schéma procesu napařování [6]

Napařování je proces běžný hlavně u kovů s nízkou teplotou tání a vypařování. Je možno jej s úspěchem využít i pro vytváření povlaků z materiálů o vysokém bodu tání (nitridy, karbidy,...) ovšem s tím rozdílem, že místo přímého vypařování se volí chemická reakce mezi kovem a plynem za vzniku žádané sloučeniny na podložce (tzv. reaktivní napařování) [4].

Vlastnosti vytvářených povlaků ovlivňuje hustota a energie dodaných částic, jejich ionizace, technologické parametry (tlak plynu a jeho složení, stupeň vakua, teplota podložky, velikost předpětí,...), geometrické parametry zařízení a prostorové rozložení vsázky [4].

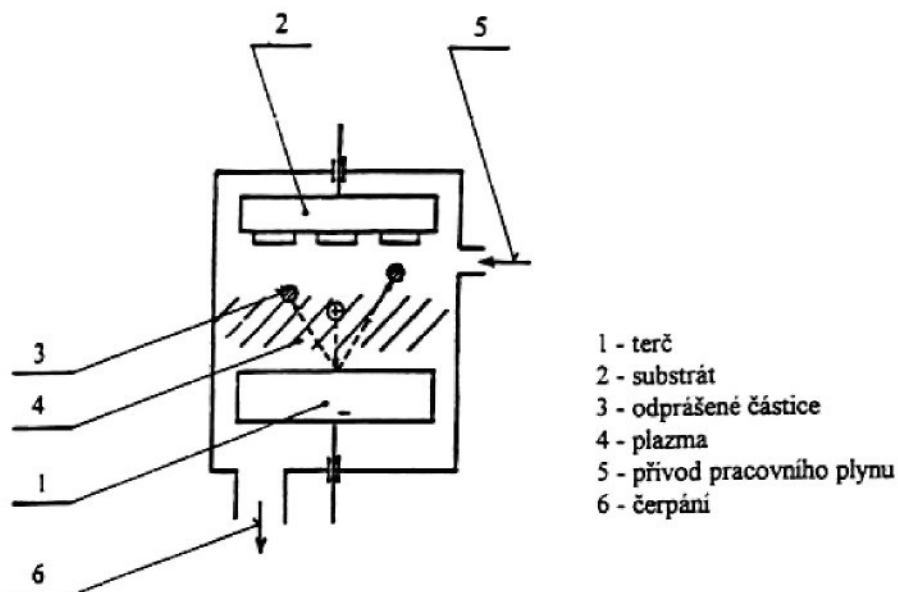
Tab. 2 Typické přednosti a nedostatky základních metod reaktivní depozice povlaků na příkladu typu TiN [6]

Metoda	Odpařování			Rozprašování	
	elektronovým svazkem		obloukové	diodové nebo triodové	magnetronové
	vysokoenergetickým	nízkoenergetickým			
Přednosti	- vysoká depoziční rychlost	- vysoká depoziční rychlost - nevyžaduje aktivaci - vysoká ionizace	- vysoká depoziční rychlost - nevyžaduje aktivaci - vysoká ionizace - mikroodpařování - Ti není roztaven - libovolné umístění odpařovače v nádobě	- homogennější depozice vrstvy na stacionární substrát	- povlakování velkých rovinných ploch - zařízení ve tvaru kontinuálních linek - libovolné umístění magnetronu v nádobě
Nedostatky	- vysoké napětí - nutnost aktivace - diferenciální čerpání komory svazku - Ti roztaven - odpařovač pouze ve spodní části nádoby	- Ti roztaven - odpařovač pouze ve spodní části nádoby - obtížné řízení	- speciální zapalování - tvorba mikročástic	- malá depoziční rychlost	- problémy při povlakování větších předmětů složitých tvarů - nízký koeficient využití terče

3.3.1.2 Naprašování

Základní princip naprašování (viz Obr. 4) spočívá v rozprašování pevného terče proudem kladných iontů z plazmatu obklopujícího terč a v kondenzaci částic rozprašeného terče na substrátu. Důležitým předpokladem je zajištění dostatečné ionizace par kovů, reaktivního a inertního plynu při pracovní teplotě a následné rozložení iontů v prostoru i na povrchu základního materiálu. Systémy rozprašování je možno rozdělit na

- a) **bez magnetického pole** (nízkonapěťový oblouk)
stejnoseměrné nebo vysokofrekvenční diodové popř. triodové naprašování
- b) **s magnetickým polem**
magnetronové naprašování.



Obr. 4 Základní schéma procesu naprašování [6]

Rozdíl mezi nimi je především v emisi částic z katody (energie emitované částice je v případě bez magnetického pole 10 eV na atom s podílem 1 až 10 % iontů a v případě s magnetickým polem 50 eV na iont s 80 % ionty) a v rychlosti depozice (v magnetronových systémech je depozice rychlejší nežli u systémů bez magnetického pole). Nevýhodou nízkonapěťového oblouku je tvorba makročástic nepříznivě ovlivňujících vlastnosti povlaku. Nedostatkem magnetronových zdrojů je nehomogenita toků iontů uvnitř komory a obtížná nezávislá kontrola rychlosti nanášení z důvodu existence silných vazeb mezi toky iontů inertního a reaktivního plynu a mezi energií

kondenzujících částic a teplotou podloží. V současnosti jsou vyvinuta zařízení pracující na obou principech [4, 6, 7].

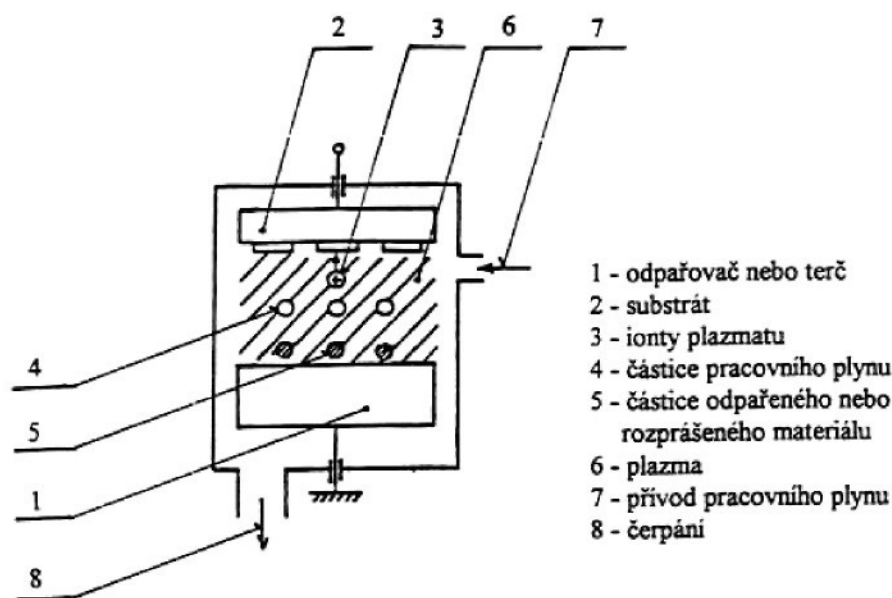
Složení povlaku může být ovlivněno mimo jiné poměrem toku reaktivního plynu a kovu. Samotná rychlost vytváření povlaku je pak ovlivněna rychlostí rozprašování, syntézy, kondenzace a typem zařízení, uspořádáním a technologickými parametry procesu. Metodou reaktivního naprašování je možno vytvořit sloučeniny s různými nespécifickými vlastnostmi, závislými na způsobu přípravy, popř. i nestechiometrické sloučeniny [4].

3.3.1.3 Iontová implantace

Jedná se hybridní, plazmatem aktivovaný proces, který může být prováděn jak při procesech napařování, tak i naprašování. Na Obr. 5 je znázorněn základní princip procesu. Při iontové implantaci je nutno zajistit, aby rychlost kondenzace dopadajících částic byla vyšší než rychlost naprašování vrstvy vytvářené na substrátu v důsledku dopadu kladných iontů urychlovaných na substrát záporným předpětím substrátu. Tento typ naprašování označujeme jako iontovou implantaci pokud dojde ke zvětšení iontového proudu a jeho podílu na vytváření povlaku. Rychlost odpařování substrátu je v tomto případě přibližně o řád vyšší než při klasickém procesu naprašování a např. pro reaktivní vytváření vrstev typu TiN_x je cca $1\mu m / min$. Použití iontové implantace je velmi široké, je možno vytvářet mimo jiné například povrchové vrstvy s gradientním nerovnovážným rozhraním [4, 6, 7].

K základním vlastnostem povrchových vrstev vytvořených metodou iontové implantace patří:

- možnost implantace libovolných iontů do povrchu libovolné látky
- možnost provedení procesu za libovolné teploty
- rozdělení koncentrace příměsí uvnitř substrátu je úměrné rozdělení energie dopadajících iontů (čím je dopadající svazek elektronů monoenergičtější tím je oblast obohacená ionty užší – analogie s Gaussovou křivkou)
- vlivem toho, že do povrchu substrátu jsou vstřelovány jednotlivé ionty nedochází ke změně rozměrů substrátu ani ke změně kvality povrchu
- ve vrstvě, v níž jsou implantované ionty, vzniká velké tlakové vnitřní pnutí
- technologie iontové implantace je ekologická a velmi dobře kontrolovatelná [7].



Obr. 5 Základní schéma procesu iontové implantace [6]

Z nevýhod iontové implantace je nutno zmínit především:

- bodový průnik svazku do povrchu substrátu – pokud je potřeba provést implantaci do větší plochy musí být svazek elektronů rozmítán, což je z hlediska zařízení komplikované
- hloubka průniku je velmi malá a je úměrná energii iontů (např. pro ionty dusíku s energií 100 eV dojde k průniku do hloubky 100 nm) – je třeba extrémně vysokých urychlovacích napětí [7].

3.3.2 Chemické metody povlakování

Techniky vytváření povlaků z plynné fáze jsou založeny na chemických reakcích sloučenin, které jsou v plynném stavu přiváděny k povrchu substrátu. Patří mezi nejstarší a nejvíce propracované techniky (jako první využili metody CVD Powel, Oxley a Blocher v roce 1880 při výrobě žárovek, které měly vlákna pokrytá uhlíkem nebo kovem [13]). Chemické povlakování je souborem chemických reakcí, které probíhají na rozhraní plynné a pevné fáze za určitého tlaku při současném dodávání energie. Výsledkem jsou jak tekavé produkty tak i technicky využitelné pevné látky specifických vlastností. Jsou pokračováním technologií chemicko-tepelného zpracování v plynných atmosférách, jejich spojovacím článkem jsou procesy difúzního pokovování.

Tab. 3 Druhy tenkých vrstev vytvářených metodami CVD na různých substrátech [2]

Druh vrstvy Pokrývaný materiál (substrát)	Kovy					Karbidy					Nitridy					Boridy			Silicidy	Oxidy
	Al	Ta	Cr	Mo	W	B ₄ C	SiC	TiC	CrC	WC	BN	TiN	VN	TaN	Si ₃ N ₄	FeB, Fe ₂ B	WB	TaB ₂	Fe, Mn, Mo	Al ₂ O ₃
vysokolegované nástrojové oceli			●	○	○			●	●			●	○		○	x				
austenitické oceli		x	○		○	x					x	●		x	●	x			○	
stellitey			○					x				x							○	
slinuté karbidy			○	○	○			●	○	○		●								○
Ta	x		○			○	○	x			x	○		○	○			x		
Mo			○		○	○	○	x			x	○							○	
W			○			○	○	x		○	x	○					○			
grafit (diamant)		x	○	○	○	x	○	○	○	○	x	○			●					
TiC												●								○
SiO ₂ (křemen)				○	○			x	x											x
Al ₂ O ₃			○	○	○		○	x	x			○			○					○

Legenda: ● plné průmyslové uplatnění ○ zavádění do průmyslové praxe
x částečné zavádění do průmyslové praxe bez označení laboratorní výzkum nebo absence údajů

Adsorpční jevy (především chemisorpce) mají u metod CVD velký význam, stejně jako difúzní procesy u povrchu tuhé fáze a zákonitosti molekulárního transportu v plynné fázi. Halogenidy přechodových kovů, vhodných pro vytváření vrstev, jsou většinou snadno dostupné kapaliny s poměrně nízkou teplotou varu což umožňuje jejich snadné použití ve vakuu ve formě par. Je možno vytvářet vrstvy o tloušťce až 15 μm . Druhy tenkých vrstev vytvářených metodami CVD na různých substrátech viz Tab. 3 [2, 3, 4, 6, 7].

Vlastnosti povlaků jsou závislé v první řadě na typu přechodové zóny mezi substrátem a povlakem a na jeho struktuře. Postupný přechod složení, možný především při vzájemné rozpustnosti a vzniku tuhého roztoku, tvorbě slitin nebo intermetalických sloučenin, příp. mezivrstev chemických sloučenin, je důležitý pro zajištění dobrého spojení vrstvy a substrátu. Mikrostrukturu vrstev, jejich tloušťku a chemické složení je možno regulovat změnami parametrů procesu a vhodnou přípravou povrchu elementu [2, 4].

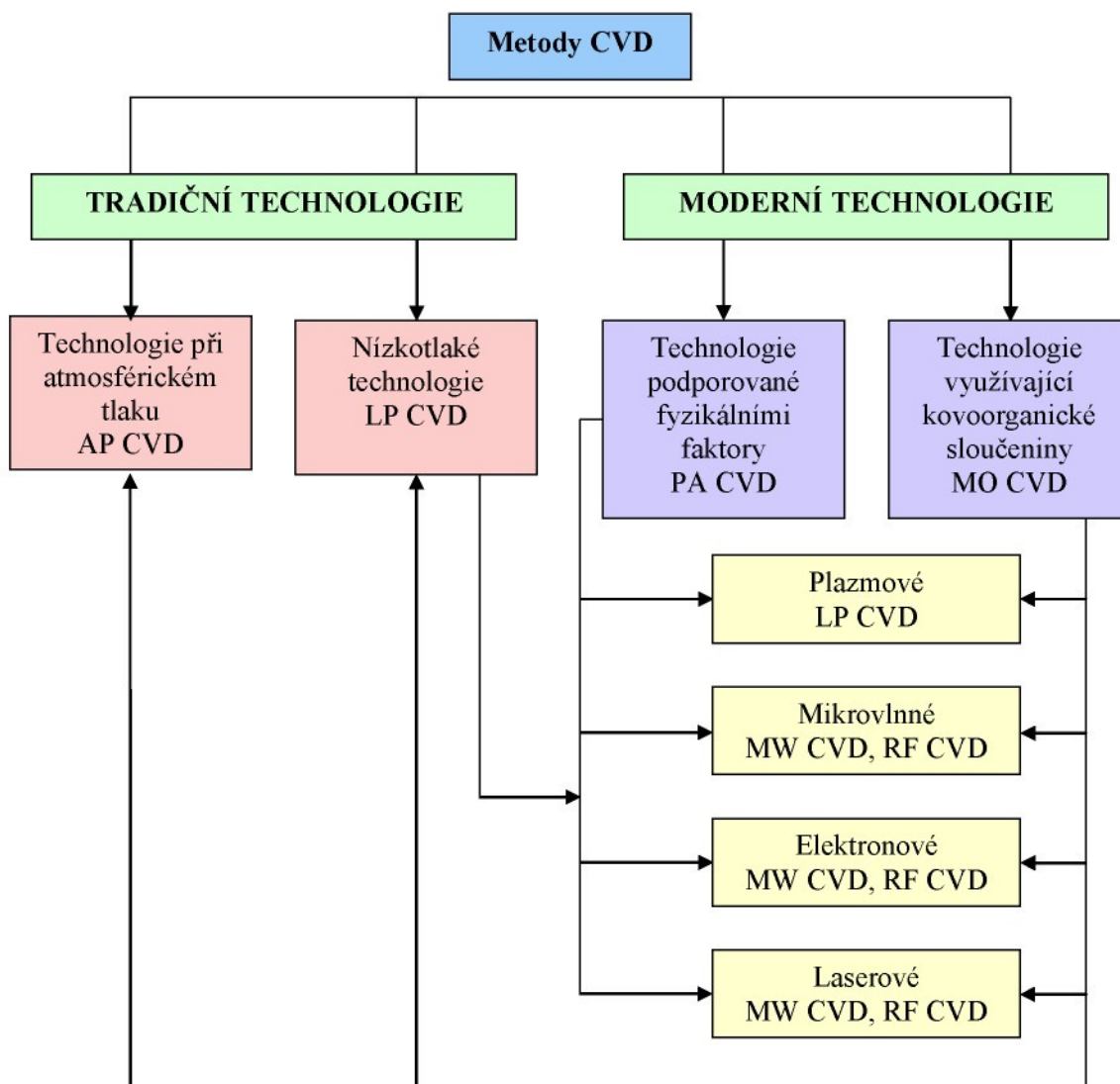
Běžně procesy CVD probíhají v odporově ohřívaných retortách, při atmosférickém tlaku (AP CVD – *Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition*) nebo při sníženém tlaku pracovní atmosféry (LP CVD – *Low Pressure Chemical Vapour Deposition*). Rozdělení CVD metod viz Obr. 6. Parametry, které nejvíce ovlivňují průběh procesu jsou teplota, chemické složení a podmínky (dynamika) průtoku činidel retortou. Reakce probíhající v plynné atmosféře jsou tepelně aktivovány a z toho vyplývá vysoká teplota, nezbytná pro efektivní průběh procesu [2, 3].

Minimální teplota během procesu je okolo 750 $^{\circ}\text{C}$. Díky tomuto faktu mohou nastat komplikace s volbou substrátu, neboť v mnoha technických materiálech již při této teplotě probíhají fázové přeměny nebo dochází k výraznému snížení jejich tvrdosti. Tradiční CVD metody se dobře uplatňují ve všech případech, kdy je proces nanášení vrstvy poslední technologickou operací a i s ohledem na teplotu nedojde k ovlivnění struktury a mechanických vlastností substrátu. Vysokou teplotu probíhajících chemických reakcí lze snížit částečnou ionizací atmosféry některým typem vakuového výboje [2, 3, 7].

V současnosti se hledání účinných způsobů snižování teploty a také zvýšení účinnosti procesů kondenzace chemických produktů z plynné fáze a rovněž rozšíření řady kompozic strukturních povlaků, které by bylo možno vytvořit, ubírá dvěma hlavními směry modifikovaných technologií CVD:

- metoda MO CVD (*ang. Metall-Organic CVD*) – pro vytváření reaktivní atmosféry jsou použity místo halogenových sloučenin kovoorganické sloučeniny
- metody ve kterých jsou chemické reakce podporované (aktivované) fyzikálními metodami, např. elektrická aktivace plynného prostředí za pomoci doutnavého výboje, vysokofrekvenčními proudy, laserovými technikami nebo elektronovými svazky ve vhodném plynném prostředí – metody PACVD (*ang. Plasma Assisted CVD*), L CVD (*ang. Laser CVD*)...

Většina moderních technologických řešení v sobě spojuje obě tyto výše jmenované modifikace procesů CVD. Porovnání jednotlivých obměn procesu CVD shrnuje Tab. 4 [2, 3].



Obr. 6 Klasifikace a souvztažnost jednotlivých metod CVD [3]

Tab. 4 Porovnání jednotlivých obměn procesu CVD a vlastností vytvářených vrstev [3]

Metoda	Složení atmosféry	T [°C]	p [kPa]	Rychlost nanášení [nm/min]	Typ vrstvy
AP CVD	$\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	900 ÷ 950	atmosférický	absence údajů	Ti(C, N), TiN
LP CVD	$\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	880	1 ÷ 50	absence údajů	TiC, Ti(C, N), TiN
	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$	750	absence údajů	4	Si_3N_4
PA CVD	$\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	500 ÷ 550	0,3 ÷ 1,3	absence údajů	TiN, kompozitní vrstva: nitridovaná + TiN
	$\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$	350	absence údajů	30	Si_3N_4
PA CVD (MO CVD)	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	450 ÷ 520	0,3 ÷ 1	absence údajů	Ti(O, C, N), nebo kompozitní vrstvy: nitridovaná + Ti(O, C, N)

Ačkoliv by se mohlo zdát, že skupina technologií PA CVD propojuje metody CVD a PVD, je mezi nimi výrazný rozdíl. Při CVD procesech jsou substráty v reakčním prostoru vystaveny působení chemických sloučenin a jejich směsí a podléhají chemickým reakcím – leckdy podporovaným aktivací o fyzikálním charakteru. V procesech PVD dominují procesy fyzikální (např. změna skupenství a disperse materiálu povlaku vůči substrátu) ale občas probíhají chemické reakce (omezují se na prostou syntézu) [3].

Novodobé metody vytváření vrstev a povlaků odvozené z tradičních procesů CVD (MO CVD, PA CVD,...) podstatně zvětšují oblast použití povlaků vytvářených kondenzací z plynné fáze s podílem chemických reakcí. K největším přednostem těchto modifikovaných CVD metod patří:

- významné snížení teploty procesu do oblastí 300 - 600 °C, v závislosti na syntetizovaném materiálu povlaku, což umožňuje vytváření „hotových“ povlaků na již předem tepelně zpracované ocelové substráty (obráběcí nástroje, razníky, tepelně zpracovávané konstrukční části strojů, atd.)
- eliminace halogenových sloučenin z pracovních atmosfér; to je obzvláště důležité pro procesy realizované při nižších teplotách, kdy především chlór vykazuje tendenci k navázání se do struktury materiálu povlaku, což by vedlo ke zhoršení jeho mechanických vlastností a odolnosti proti korozi
- rozšíření řady povlakových materiálů
- možnost vytvoření kompozitní vrstvy v jednom procesu
- výrazné zrychlení nanášení povlaků
- možnost vytváření homogenních vrstev na předmětech komplikovaného tvaru
- nízká cena a jednoduchá obsluha zařízení pro realizaci různých modifikací procesů CVD [3].

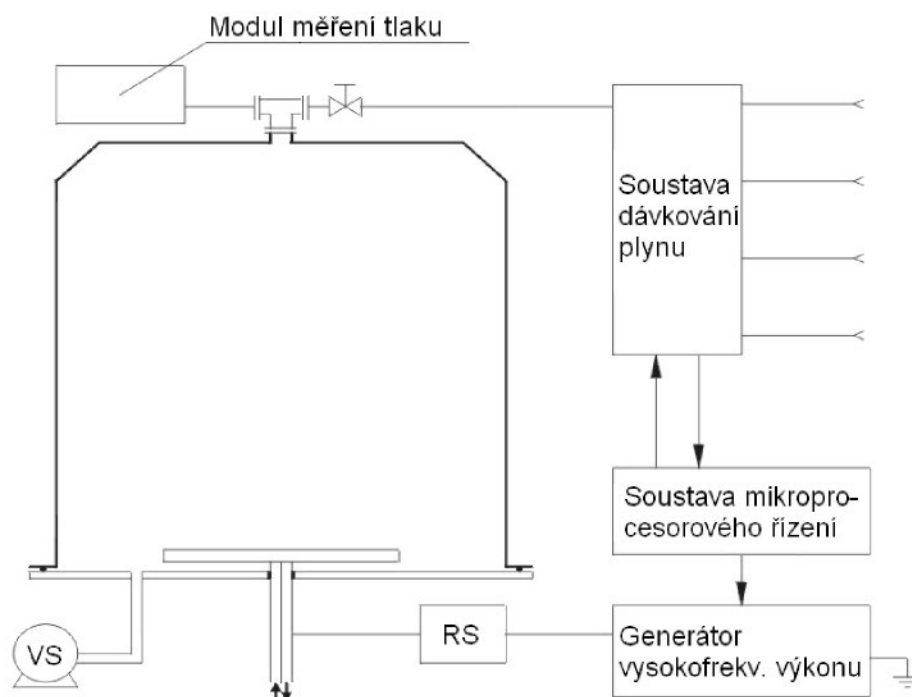
3.3.2.1 Metoda RF PA CVD

Metodou RF PACVD (*ang. Radio Frequency Plasma Activated Chemical Vapour Deposition*) je myšleno vytváření vrstev (případě této práce uhlíkových DLC – *ang. Diamond-Like Carbon* - vrstev) procesem krystalizace z plynné fáze za pomoci chemické reakce (rozkladu metanu) ve vysokofrekvenčním elektrickém poli [8].

Vysokofrekvenční doutnavý výboj je velmi podobný doutnavému výboji stejnosměrného proudu. Podle Chapmana je vysokofrekvenční doutnavý výboj, v porovnání se stejnosměrným doutnavým výbojem, charakterizován:

- možností působit i na povrch z izolačních materiálů
- větší účinností ionizace
- vyšší stabilitou výboje při nízkých tlacích (0,1 Pa při 13,56 MHz)
- malou impedancí výboje se současným zvýšením frekvence (vede ke zvýšení proudu výboje) [9, 13].

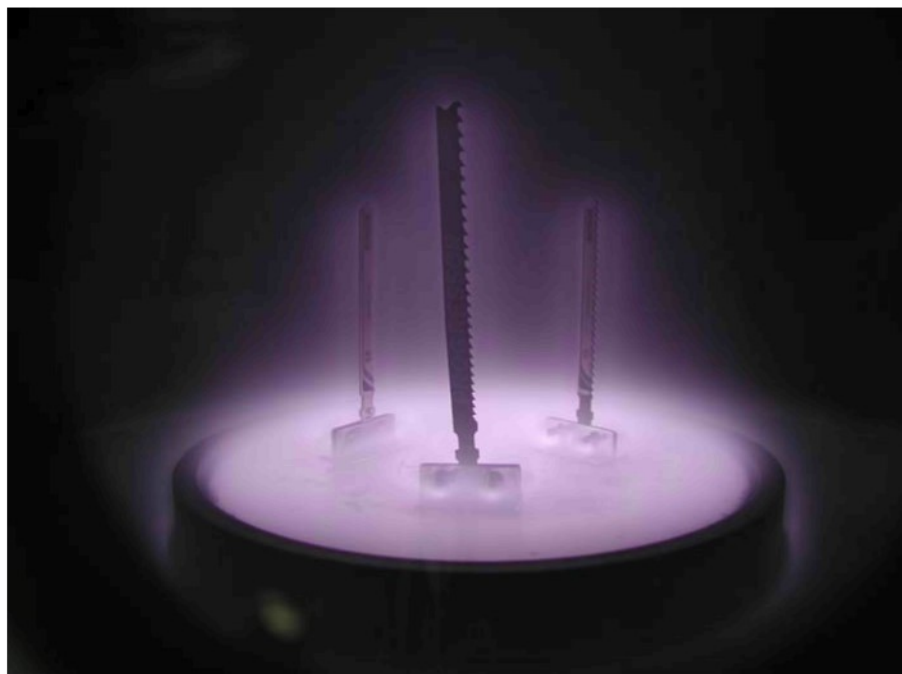
Parametry RF výboje jsou závislé na druhu plynu, pracovním tlaku, frekvenci elektrického pole a také na rozměrech komory. Nejčastěji používanou frekvencí RF-generátorů je frekvence 13,56 MHz a dále pak její násobky 27,12 a 40,68 MHz. Energie ze zdroje napájení (RF-generátoru) je regulační soustavou vedena do komory reaktoru prostřednictvím elektrod, které mohou být umístěny v jejím vnitřku nebo vně [10].



Obr. 7 Schéma zařízení pro vytváření uhlíkových vrstev metodou rozkladu metanu ve vysokofrekvenční plazmě RF PACVD; RS – regulační soustava, VS – vakuová soustava [9]

Zařízení, použité pro účely této práce, projektované a zbudované Niedzielskim [8], je založeno na technologii vypracované Holandem a Ojhem [12]. Schéma uspořádání aparatury na vytváření uhlíkových vrstev metodou RF PACVD je uvedeno na Obr. 7.

Zařízení se skládá z plazmového reaktoru ve tvaru válce splňujícího zároveň roli horní elektrody (anody) a krytu se zabudovanou dolní elektrodou (katodou), který je současně stolkem pro umístění vzorků k modifikaci. Příklad umístění vzorků je znázorněn na Obr. 8. Katoda má tvar válce o průměru $d = 250\text{mm}$. Tento poloměr je současně maximálním rozměrem vzorků, které mohou být plazmově zpracovávány v popisovaném zařízení. Dolní elektroda je spojena přes regulační soustavu s generátorem elektrické energie vytvářejícím napětí o frekvenci 13,56 MHz. Regulační soustava blokuje průtok stejnosměrného proudu od elektrody a způsobuje zápornou polarizaci této elektrody. Potenciál dolní elektrody, tzv. záporný potenciál autopolarizace, je jedním ze základních parametrů regulace procesu, což umožňuje řízení vlastností získávaných uhlíkových vrstev [8].



Obr. 8 Řezné nástroje na vysokofrekvenční elektrodě během vytváření uhlíkové vrstvy na jejich povrchu [8]

Hodnota potenciálu autopolarizace je úměrná energii elektronů v plazmě. Elektrony předávají energii pomocí srážek s molekulami plynu a s povrchem substrátu. Z toho vyplývá, že záporný potenciál autopolarizace vysokofrekvenční elektrody charakterizuje hodnotu energie, předávané elektrony molekulám plynu v komoře plazmového reaktoru. [11].

Dalším základním elementem zařízení na vytváření uhlíkových vrstev je čtyřkanálová soustava dávkování plynů. Skládá se z lahví pracovních plynů, redukčních

ventilů, čtyř nezávislých elektronických regulátorů průtoku plynu, směšovacího zařízení a také závěrného ventilu. Soustava umožňuje dávkování jednotlivých plynů nebo směsi maximálně čtyř plynů v přesně určených a precizně dávkovaných množstvích [8].

K aparatuře náleží rovněž vakuová soustava a soustava kontrolně-měřicí. Zařízení je rovněž vybaveno soustavou mikroprocesorového řízení, umožňující zvýšenou přesnost dodržování parametrů procesu. Tato soustava zaručuje opakovatelnost parametrů a také ulehčuje obsluhu [8].

Mimořádně důležitým elementem zařízení je chladicí soustava, zajišťující stálou teplotu procesu. Chlazení se skládá ze dvou nezávislých soustav: první je chlazení katody, druhý anody. Základní význam pro průběh procesu a vlastnosti získávaných uhlíkových vrstev má hlavně první soustava. Je to spojené s tím, že tok iontů uhlíku, bombardujících povrch elektrody a elementů na ni se nacházejících, způsobuje jejich ohřev. To může vést ke grafitizaci vytvářené vrstvy čili ke snížení jejich mechanických vlastností, mimo jiné tvrdosti [8].

Jednoznačná charakteristika parametrů procesu s ohledem na mnoho proměnných je velmi obtížná a experimentálně stanovená vždy pro konkrétní vzorky. Při zachování stálých hodnot parametrů: tlak, druh plynu, průtok plynu, teplota a typ materiálu substrátu, bude mít největší vliv na volbu parametrů tvar vzorku. Zároveň se změnou tvaru vzorku se změní geometrie katody, a tím pádem rozložení potenciálu v komoře reaktoru a změna poměru povrchu katody k anodě. Každá změna vsázky vyžaduje opětovné vypracování zoptimalizovaných podmínek procesu. Výzkumy ukázaly, že při ustálených podmínkách procesu pro daný geometrický systém je rychlost růstu vrstvy stálá. Toto umožňuje získání stanovené tloušťky vrstvy řízením času procesu. Základní rozsahy parametrů vytváření uhlíkových vrstev na nástrojích jsou uvedeny v Tab. 5 [8].

3.3.2.2 Metoda MW/RF PA CVD

Mikrovlnná plazma se vyznačuje mnoha zajímavými vlastnostmi, které není možné najít u jiných druhů elektrických výbojů v plynech. Jedná se především o:

- vysoký stupeň ionizace a disociace pracovní atmosféry
- možnost vytváření povlaků při nízkých teplotách (pod 300 °C)
- snadnou kontrolu hustoty plazmy a funkce rozložení energie iontů (IEDF z *ang. Ion Energy Distribution Function*)

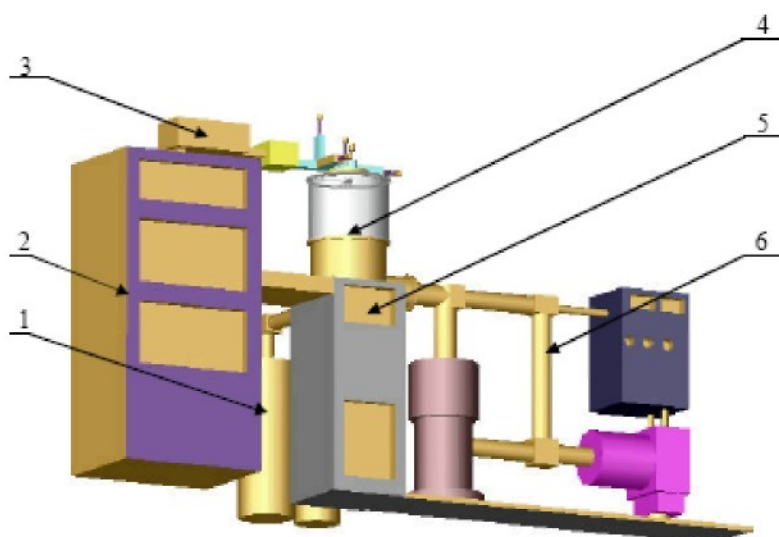
Tab. 5 Příklad rozsahů základních parametrů procesu vytváření uhlíkových vrstev na zkušebních vzorcích RF PA CVD [8]

Materiál		
Ocel	f [MHz]	13,56
	P _{RF} [W]	500 – 2000
	V _b [V]	500 - 600
	Druh plynu	metan
	p [Pa]	40 - 50
	Q [sccm]	15 - 30
	τ [min]	5 - 15
Slitiny titanu	f [MHz]	13,56
	P _{RF} [W]	500 – 2000
	V _b [V]	550 - 700
	Druh plynu	metan
	p [Pa]	40 - 50
	Q [sccm]	15 -30
	τ [min]	20 - 30
Slinutý karbid I. etapa - čištění	f [MHz]	13,56
	P _{RF} [W]	1000 – 3000
	V _b [V]	800 - 1100
	Druh plynu	argon
	p [Pa]	10 - 15
	Q [sccm]	5 - 10
	τ [min]	5 - 15
Slinutý karbid II. etapa - depozice	f [MHz]	13,56
	P _{RF} [W]	500 – 2000
	V _b [V]	600 - 750
	Druh plynu	metan
	p [Pa]	40 - 50
	Q [sccm]	15 - 30
	τ [min]	20 - 60

- vysoká rychlost nanášení i čištění
- absenci elektrod (zmenšuje možnost znečištění pracovní atmosféry).

MW-plazma je charakterizována vysokou úrovní pokročilých technologických řešení [9, 15].

Zařízení pro vytváření uhlíkových vrstev metodou MW/RF PA CVD zhotovené Kaczorowskim [10] využívá dvoufrekvenční (mikrovlnnou a radiovou) plazmu. Jeho blokové schéma je ukázáno na Obr. 9.



Obr. 9 Blokové schéma zařízení pro vytváření vrstev metodou MW/RF PA CVD

1 – soustava dávkování plynů, 2 – řídicí soustava, 3 – soustava zdroje energie o mikrovlnné frekvenci, 4 – vakuová komora, 5 – soustava zdroje energie o radiové frekvenci, 6 – soustava vytváření vakua [10]

Vakuová pracovní komora se skládá ze dvou prostor vertikálně rozdělených deskou – vakuového kolektoru zdola a plazmochemického reaktoru se speciálně zkonstruovanými dveřmi shora. Integrovanou částí soustavy je elektroda upevněná na dolní desce reaktoru, do které je připojena energie z generátoru o radiové frekvenci. Kromě vyjmenovaných částí je vakuová komora shora uzavřena deskou, která náleží k soustavě napájení MW-výkonu, protože je bezprostředně na ní umístěna mikrovlnná rezonanční komora [10].

Komora plazmochemického reaktoru má podobu válce o vnitřním průměru 400 mm a výšce 300 mm. Důležitou součástí vakuové komory je též elektroda, která je projektovaná tak, aby byl zajištěn co možná nejrovnoměrnější odvod tepla na celém

jejím povrchu. Z tohoto důvodu je chlazení realizováno pomocí spirálního vedení, vyfrézovaného v horní části elektrody. Soustava zdroje energie o radiové frekvenci je složena ze tří základních elementů – elektrody, regulační soustavy a RF-generátoru. Základní parametry generátoru jsou: frekvence 13,56 MHz, stabilita frekvence 0,005 % max, výstupní impedance 50 Ω , maximální výstupní výkon 2730 W, vyžadovaný průtok chlazení 0,07 m³/min. Soustava zdroje energie o mikrovlnné frekvenci je složena především z MW-generátoru, cirkulátoru, napájení, vakuové komory a dalšího regulačního zařízení a detektorů. Mikrovlnný generátor má dlouhodobý výkon do 3 KW a frekvenci 2,450 GHz $\pm$ 25 MHz [10].

Vedení mikrovlnného napájení umožňuje bezztrátové transmitování energie mikrovln od MW-generátoru do komory s plazmou. Vakuová soustava se skládá ze spojené rotační a difúzní pumpy. Součástí je také samostatný kontrolně-měřicí systém s řízením pneumatických uzávěrů a také měřicí přístroje pro sledování vysokého i nízkého vakua. Soustava dávkování plynu určuje druh, množství, místo a způsob rozvedení plynu dodávaného do komory reaktoru. Je tvořena láhvemi s pracovním i plazmotvorným plynem, spojenými elektrickými regulátory průtoku s pracovní komorou. Součástí je také speciální komora pro vytváření směsí plynů. Správnou činnost soustavy zajišťuje mikroprocesorové řízení umožňující dávkování plynů s přesností na 0,1 %. Za standardních podmínek práce je plyn přiváděn ve směru od zdroje MW-výkonu křemíkovou rourkou shora do reaktoru. Řídící soustava zařízení zároveň s kontrolně-měřicí soustavou definuje soubor shromážděných určujících parametrů procesů. Díky použití moderních dílů umožňuje konstrukce soustavy bezpečné řízení zařízení a také získání nejdůležitějších parametrů procesu s využitím PC [9, 10].

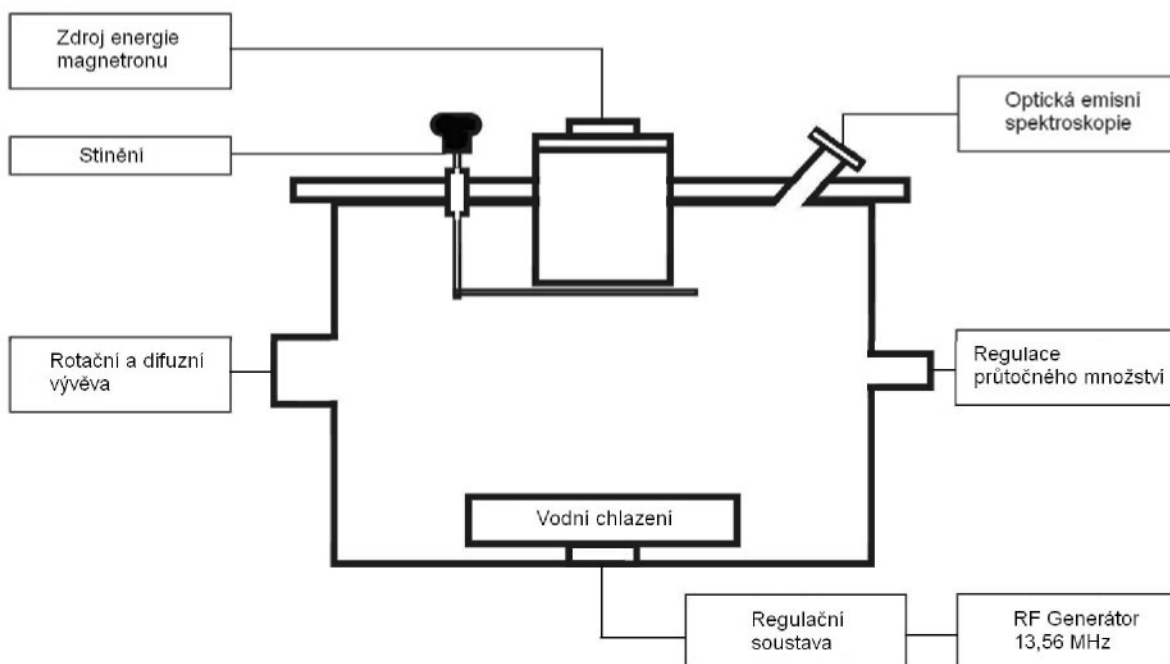
Proces nanášení uhlíkových povlaků v MW/RF plazmě je charakterizován velkým množstvím parametrů, jejichž poznání vyžaduje dlouhotrvající studium, pozorování a analýzy jejich vlivu na vznik i růst vrstev. Jedná se především o výkon RF-generátoru P_{RF} , výkon MW-generátoru P_{MW} , potenciál autopolarizace V_b , pracovní tlak p , množství plynu dodaného do procesu, způsob rozvedení plynu v komoře reaktoru, přidání argonu do směsi plynů (CH₄/Ar), čas procesu τ a polohu vzorků v komoře reaktoru. Příklady rozsahů základních parametrů pro vytváření uhlíkových vrstev na zkušebních vzorcích z různých materiálů je uvedeno v Tab. 6 [10].

Tab. 6 Příklad rozsahů základních parametrů vytváření uhlíkových vrstev na zkušebních vzorcích metodou MW/RF PA CVD [10]

Materiál		Čištění	Depozice
Ocel	P_{RF} [W]	300 – 500	350 – 600
	P_{MW} [W]	150 – 250	150 – 250
	V_b [V]	500 – 800	500 – 700
	Druh plynu	Ar	CH ₄ , Ar
	p [Pa]	1 – 10	20 – 30
	Q [sccm]	10 – 30	10 – 100
	τ [min]	4 – 10	1 – 10
Titan	P_{RF} [W]	400 – 700	400 – 800
	P_{MW} [W]	150 – 250	150 – 250
	V_b [V]	700 – 900	600 – 800
	Druh plynu	Ar	CH ₄ , Ar
	p [Pa]	1 – 10	20 – 30
	Q [sccm]	10 – 30	10 – 100
	τ [min]	4 – 15	1 – 10
Křemík	P_{RF} [W]	300	50 – 400
	P_{MW} [W]	150 – 250	150 – 250
	V_b [V]	600	100 – 500
	Druh plynu	Ar	CH ₄ , Ar
	p [Pa]	1 – 10	20 – 30
	Q [sccm]	10 – 30	30 – 60
	τ [min]	2 – 5	1 – 8

3.3.2.3 Metoda RF PACVD/DC Magnetron Sputtering

Uhlíkové vrstvy obsahující kov mohou být deponovány kombinací magnetronového naprašování (DC Magnetron Sputtering) a plazmou podporovaných chemických metod. Díky hybridnímu depozičnímu systému, který je tvořen RF PACVD reaktorem vybaveným magnetronem, můžeme realizovat vytváření vrstev bez nutnosti přerušení procesu a otevírání reakční komory. Široký rozsah RF-generátoru a zdroje energie magnetronu v kombinaci se systémem zásobování plynem, umožňuje plnou kontrolu během procesu vytváření vrstev a dává možnost ovlivnit chemické složení a vlastnosti deponovaných vrstev. Schéma zařízení je uvedeno na Obr. 10 [15].



Obr. 10 Schéma zařízení pro vytváření gradientních vrstev Ti:C metodou RF PA CVD/DC Magnetron Sputtering [15]

Ar ionty, které vykonávají hlavní část procesu DC magnetronového naprašování, mohou být také použity k aktivaci povrchu vzorku Ar plazmou, generovanou RF-energií. Důležitým faktorem je rovněž předpětí substrátu, které ovlivňuje energii Ar iontů během procesu aktivace povrchu substrátu a naprašovaných iontů targetu během depozičního procesu. To znamená, že je možné získat vrstvy s rozdílnou strukturou v závislosti na RF-výkonu vydávaném katodou [15].

Problémy s adhezí uhlíkových vrstev z důvodu jejich velkého vnitřního pnutí, řeší jejich tloušťka. Střední vrstva nanášená na povrch vzorku má lepší adhezi než

uhlíková vrstva, nižší vnitřní pnutí a její vyšší afinita k uhlíku nechá vzniknout tlumící vrstvě mezi uhlíkem a střední vrstvou. Tato kompozice, nazývaná gradientní Me:C vrstva umožňuje výrobu tenkých vrstev s lepší adhezí a nízkým vnitřním pnutím [15].

Jako target magnetronu je možno použít řadu materiálů (titan, wolfram, chróm, hliník, křemík, ...). Z tohoto důvodu není obtížné zavést do výroby mnoho kombinací gradientních vrstev, složených z materiálů s různými vlastnostmi pro mnohostranné použití [15].

Technologie přípravy gradientních Ti:C vrstev aplikovaných v předložené disertační práci prochází v současné době patentovým řízením. Z tohoto důvodu chybí podrobný popis zařízení a příklady parametrů procesu oproti ostatním výše uvedeným metodám, taktéž použitých pro experimentální část této práce.

3.5 Tenké vrstvy

Povrch materiálu má pro vlastnosti součásti zásadní význam. Ovlivňuje nejen korozní a optické vlastnosti materiálu, ale i tribologii, a svoji roli hraje i v lomové mechanice (při únavovém zatížení dochází k iniciaci lomu zpravidla na povrchu součásti) apod. Samostatné fáze na povrchu materiálu, které se v zásadě chovají jako dvojrozměrné struktury označujeme jako povrchové vrstvy nebo povlaky. Vyznačují se malým objemem, a proto je většinou jejich výroba mnohem lacinější než výroba masivních objemů [7, 19, 20, 21].

Tenké vrstvy se vyznačují velkým poměrem povrchu k objemu. Čím jsou tenčí, tím více je pro ně povrchový faktor určující a tím více substrát a okolní prostředí ovlivňují strukturu a vlastnosti tenké vrstvy. Není výjimkou, že v objemové formě má materiál jinou strukturu než ve formě tenké vrstvy. Tenké vrstvy je možno dělit z několika hledisek. Podle tloušťky je rozdělujeme na:

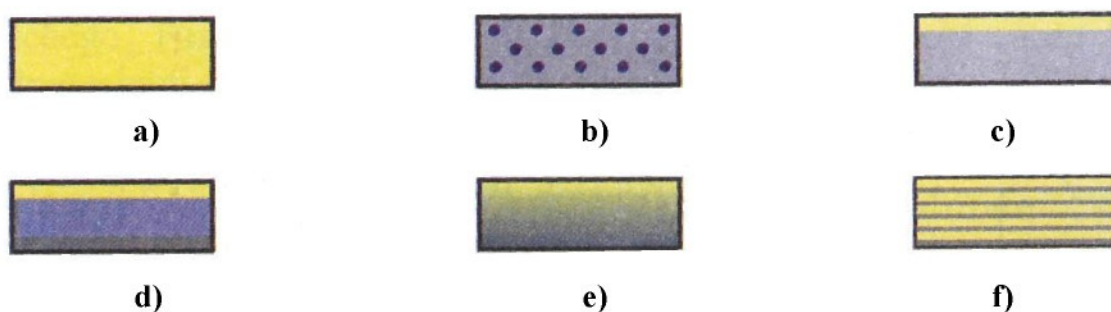
- **ultratenké** vrstvy ($t < 100 \text{ nm}$)
pro použití ve strojírenství jsou většinou nevhodné, nejsou rozeznatelné optickými metodami
- **tenké** vrstvy ($t = 1 \div 100 \text{ }\mu\text{m}$)
vyskytují se nejběžněji
- **tlusté** vrstvy ($t = 0,1 \div 1 \text{ mm}$)
tvorí přechod k trojrozměrným materiálům.

Podle typu přechodu mezi vrstvou a základním materiálem je možno rozlišit:

- vrstvy s **gradientním přechodem** do základního materiálu, přechod je **difúzní** (např. cementační vrstvy)
- vrstvy s **gradientním přechodem** do základního materiálu, přechod je **bezdifúzní** (např. vrstvy vytvořené iontovým plátováním)
- vrstvy s **ostrým rozhraním** mezi vrstvou a základním materiálem (např. vakuové tenké vrstvy, termální náštříky, galvanické vrstvy).

V případě, že je materiál povlaku rozpustný v základním materiálu, může dojít k vytvoření spojitě difúzní mezivrstvy mezi vrstvou a substrátem, což má za následek zlepšení adheze [7, 20, 21, 22].

Oproti litým materiálům mají vrstvy a povlaky lepší mechanické i užité vlastnosti. Vědomé ovlivňování jejich strukturní nehomogenity vytváří nové rozsáhlé možnosti využití jejich anizotropie, což stále více rozšiřuje oblast jejich potenciálního využití. Schématické znázornění typů rozdělení vrstev vytvořených PVD metodami podle strukturního složení je uvedeno na Obr. 11 [3].



Obr. 11 Typy strukturního složení moderních povlaků vytvářených metodami PVD

- a) povlaky jedno- i vícesložkové b) vícefázové kompozitní povlaky c) povlaky „duplex“
d) třívrstvé povlaky e) gradientové povlaky f) multivrstvé povlaky [3]

Další možností členění vrstev je podle účelu:

- vrstvy **dekorační** – rozhodující vlastností bývá vzhled a případně korozivzdornost či otěruvzdornost
- vrstvy **funkční** – jsou požadovány určité funkční vlastnosti a to především optické, elektrické, chemické nebo mechanické.

Ve strojírenství nacházejí nejčastěji uplatnění vrstvy s různými požadovanými mechanickými vlastnostmi. Obzvláště vhodné pro tyto typy aplikací jsou karbidické a

nitridické vrstvy. Typickým, velmi často používaným kovem ve spojení s nimi je titan. Přehled použití nejběžnějších typů těchto vrstev je uveden v Tab. 7 [7].

Tab. 7 Přehled použitelnosti nejběžnějších typů vrstev [7]

Aplikace	Typ vrstvy					
	TiN	TiAlN	ZrN	CrN	TiCN	Me:C
řezné nástroje	ano	ano			ano	
střížné nástroje	ano			ano		
tažné a tvářecí nástroje	ano			ano		
lisovací nástroje	ano	ano		ano		
strojní součásti	ano			ano		ano
lékařské nástroje	ano		ano			
implantáty			ano			ano
dekorativní povlaky	ano	ano	ano		ano	ano

V převažujícím množství případů se stávají prekursori přechodové kovy skupiny IVb, Vb a VIb (nejčastěji Ti, V, Zr, Cz, Ta, Mo, W, Nb), reakční plyny (obvykle dusík, kyslík) a páry (síry, bóru, křemíku,...) nebo prvky získané z různých chemických sloučenin (např. uhlík získaný rozkladem metanu, acetyleny) a tvoří nitridy, sírany, uhliky, oxidy, boridy popř. různé jejich kombinace. Vybrané vlastnosti tvrdých povlaků vytvářených metodami PVD jsou uvedeny v Tab. 8 [2].

3.5.1 Nanostrukturní materiály

Předpona *nano-* pochází z řeckého slova pro trpaslíka. Ve vědeckých a technických souvislostech je tato předpona používána pro miliardtinu jednotky. Nanostrukturní materiály jsou složeny z částic, které dosahují tak malých rozměrů, že celý jejich objem je ovlivněn povrchem. V důsledku toho se struktura a vlastnosti těchto látek signifikantně liší od struktury a látek tvořených většími částicemi a je to označováno jako tzv. zvláštní koloidní stav hmoty. Oblast mezi cca 1 nm a 100 nm je tedy označována jako koloidní oblast. Části nanometrických rozměrů obvykle

Tab. 8 Vybrané vlastnosti tvrdých povlaků [2]

Druh povlaku		ρ [g.cm ⁻³]	Tvrdost [HV]	T _f [°C]	λ [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	α [10 ⁻⁶ .K ⁻¹]	Youngův modul [GPa]	Rezistivita [μΩ.cm]	Typ vazby
Nitridy	TiN	5,40	2100 ÷ 2400	2950	28,9	9,35 ÷ 10,1	256 ÷ 590	18 ÷ 25	kovová
	VN	6,11	1560	2050 ÷ 2177	11,3	8,1 ÷ 9,2	460	85	
	ZrN	7,32	1600 ÷ 1900	2980	10,9	7,9	510	7 ÷ 21	
	NbN	8,43	1400	2200 ÷ 2300	3,74	10,1	480	58	
	TaN	-	1300	2090	9,6	5,0	-	128	
	HfN	-	2000	2700	11,3	6,9	-	28	
	CrN	6,12	1100	1050	-	2,3	400	640	kovalentní
	BN (kubický)	2,52	3000 ÷ 5000	2730	-	-	660	10 ¹⁸	
	BN (pl.střed.)	-	4700	1200 ÷ 1500	180 ÷ 201	-	-	-	
	AlN	3,26	1230	2250	-	4,2 ÷ 5,7	350	10 ¹⁵	
Karbidy	Si ₃ N ₄	3,19	1720	1900	-	2,5 ÷ 3,9	210	10 ¹⁸	
	TiC	4,93	2800 ÷ 3800	3070 ÷ 3180	17,2 ÷ 35	7,61 ÷ 8,6	460 ÷ 470	51	kovová
	VC	5,41	2800 ÷ 2900	2650 ÷ 2830	4,3	6,5 ÷ 7,3	430	60	

	HfC	-	2700	3890	6,3	6,73 ÷ 7,2	359	37	
	ZrC	6,63	2600	3445 ÷ 3530	20,5	6,93 ÷ 7,4	355 ÷ 400	42	
	NbC	7,78	1800 ÷ 2400	3480 ÷ 3610	14,2	6,84 ÷ 7,2	345 ÷ 580	19 ÷ 35	
	WC	15,72	2000 ÷ 2400	2730 ÷ 2776	29,3	3,8 ÷ 6,2	600 ÷ 720	17	
	W₂C	-	2000 ÷ 2500	-	-	-	-	-	
	TaC	14,48	1550 ÷ 1800	3780 ÷ 3985	22	6,61 ÷ 7,1	291 ÷ 560	15 ÷ 20	
	Cr₃C₂	6,68	1500 ÷ 2150	1810 ÷ 1890	18,8	10,3 ÷ 11,7	400	75	
	Mo₂C	9,18	1660	2517	-	7,8 ÷ 9,3	540	57	
	B₄C	2,52	3000 ÷ 4100	2450	-	4,5 ÷ 6,1	441	0,5·10 ⁶	kovalentní
	C (diamant)	3,52	cca 8000	3800	-	1,0	910	10 ²⁰	
	SiC	3,22	2600	2760	-	5,3 ÷ 6,1	480	10 ⁵	
Boridy	TiB₂	4,50	3000	3225	-	7,8	560	7	kovová
	VB₂	5,05	2150	2747	-	7,6	510	13	
	NbB₂	6,98	2600	3036	-	8,0	630	12	
	TaB₂	12,58	2100	3037	-	8,2	680	14	
	CrB₂	5,58	2250	2188	-	10,5	540	18	

	Mo₂B₅	7,45	2350	2140	-	8,6	670	18	kovalentní
	W₂B₅	13,03	2700	2365	-	7,8	770	19	
	LaB₆	4,73	2530	2770	-	6,4	400	15	
	B	2,34	2700	2100	-	8,3	490	10 ¹²	
	TiB₆	2,43	2300	1900	-	5,4	330	10 ⁷	
	AlB₁₂	2,58	2600	2150	-	-	430	2·10 ¹²	
Oxidy	Al₂O₃	3,98	1800 ÷ 2500	2047	30,1	8,4 ÷ 8,6	400	10 ²⁰	iontová
	Al₂TiO₃	3,68	-	1894	-	0,8	13	10 ¹⁶	
	TiO₂	4,25	1100	1867	-	9,0	205	-	
	ZrO₂	5,76	1200 ÷ 1550	2677	-	7,6 ÷ 11,1	190	10 ¹⁶	
	HfO₂	10,2	780	2900	-	6,5	-	-	
	ThO₂	10,0	950	3300	-	9,3	240	10 ¹⁶	
	BeO₂	3,03	1500	2550	-	9,0	390	10 ²³	
	MgO	3,77	750	2827	-	13,0	320	10 ¹²	
rychlořezná ocel (pro porovnání)		7,9	850 ÷ 1100	1300	50,2	11,0 ÷ 13,0	205	10 ⁵	

nevykazují chování typické pro makroskopické objekty. Příkladem využití specifických vlastností nanostrukturních materiálů v moderním materiálovém inženýrství je například to, že při vysoké disperzi (při malém rozměru částic) se stává povrchová měrná volná entalpie významnější než objemová měrná volná entalpie. Důsledkem toho se v disperzním stavu mohou stabilizovat polymorfni modifikace, které nelze konvenčními postupy získat, jelikož mají vysokou objemovou volnou entalpii. Při postupném zvětšování disperze dané látky se její struktura ani vlastnosti příliš nemění. Ke skokové změně dochází až v koloidní oblasti [20, 25, 26, 27].

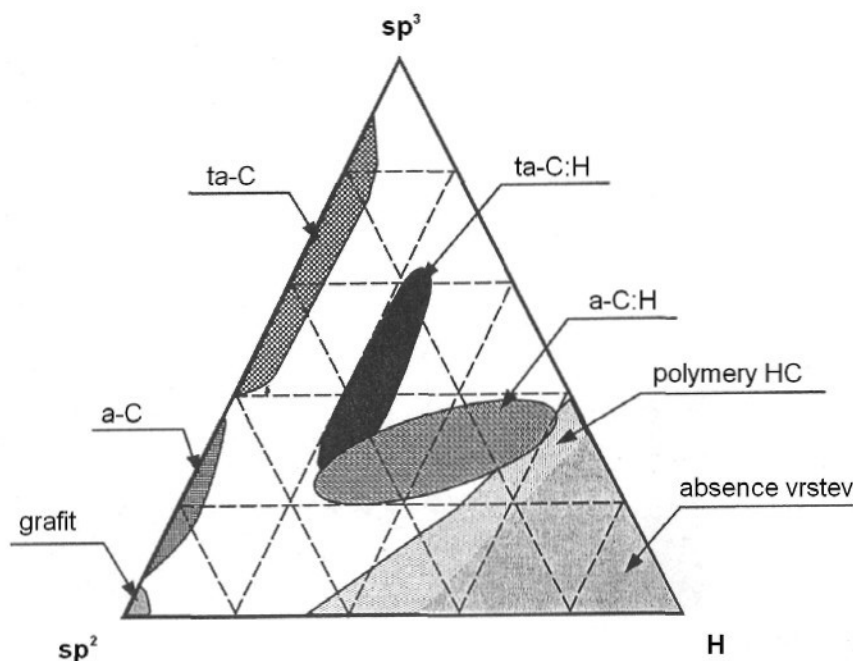
3.5.2 Uhlíkové vrstvy

Uhlíkové vrstvy, obsahující šest atomů uhlíku o elektronové konfiguraci σsp^3 , jsou nový materiálem, známým teprve od roku 1981. Tyto vrstvy, podobně jako všechny uhlíkové povlaky vytvářené pomocí iontů, elektronů a fotonů, je možno označit za specifické modifikace uhlíku, které se odlišují od všech jiných známých alotropických modifikací. Modifikace uhlíku získávané za pomoci plazmy jsou charakterizovány širokým rozsahem různého objemu atomů uhlíku s elektronovou konfigurací vazby typu σsp^3 a uhlíku o konfiguraci vazby typu σ i π (čímž může formálně připomínat intermetalické fáze) [9, 29].

Tyto materiály spojují vlastnosti diamantu a grafitu, a podle volby metody a parametrů syntézy je možno řídit míru jejich tvrdosti, hodnotu koeficientu tření, součinitelů lomu světla a také energetickou strukturu elektronů. Vykazují specifické fyzikální vlastnosti, např. malý součinitel tření, odolnost proti otěru nebo odolnost proti křehkému lomu. Nejčastěji se v literatuře setkáme s názvy různých uhlíkových vrstev získávaných metodami PA CVD:

- **DLC** (*ang. DiamondLike Carbon*)
amorfni vrstvy
- **NCD** (*ang. NanoCrystalline Diamond*)
průměrná velikost krystalitů cca 100 nm
- **UNCD** (*ang. UltraNanoCrystalline Diamond*)
střední velikost krystalitů cca 10 nm
- **diamantové vrstvy**
hrubokrystalické [9, 29].

Anizotropní vlastnosti uhlíku způsobené vazbami σ (sp^1 , sp^2 , sp^3) a π p mohou vést ke vzniku různých uhlíkových vrstev s odlišnými chemickými, mechanickými a tribologickými vlastnostmi. Vlastnosti uhlíkových vrstev také velmi silně závisí na způsobu vytváření, důležitá je metoda a především parametry procesu. Při různých parametrech získáme různý poměr dvou základních fází ve vrstvách: sp^3 (diamantové) a sp^2 (grafitové). Kromě toho mohou být uhlíkové vrstvy hydrogenizované anebo ne. Proto je též možné je klasifikovat v závislosti na obsahu vodíku a také podílu vazeb uhlík – uhlík o hybridizaci sp^3 a sp^2 . Mezi strukturou grafitu (sp^2) a strukturou diamantu (sp^3) existuje směs různých fází uhlíku v závislosti na poměru $sp^3/sp^2/sp^1$ a na vodíku obsaženém ve vrstvách [28]. Grafické kritérium zobrazuje tzv. trojný fázový diagram (Obr. 12), který byl poprvé použit Jacobem a Mollerem [30].



Obr. 12 Trojný fázový diagram klasifikující uhlíkové vrstvy v závislosti na obsahu vodíku a fází sp^3 a sp^2 [3]

3.5.1.1 Aplikace uhlíkových vrstev

Vlastnosti uhlíkových vrstev velmi záleží na způsobu vytváření a především na parametrech procesu. Při jejich vhodné volbě je možno získat například vrstvy předcházející dosedání krevních destiček na povrch kardiochirurgických implantátů

(chlopně, stent). Na druhou stranu je možné vytvořit uhlíkové vrstvy, na které velmi dobře přiléhají kostní buňky, což je nezbytné pro získání trvalého spojení mezi kostí a implantátem (dřík endoprotézy, umělého zubu,...). V mnoha případech implantací (kloub kyčle, kolene,...) je nutno vytvořit třecí spoj. Použití tradičních materiálů v takových aplikacích způsobuje opotřebení třecích elementů, vzniká vůle mezi spolupracujícími elementy, následuje ovlivnění pohybových činností a do lidského organismu se dostanou produkty opotřebení. Tyto problémy je možno vyřešit pokrytím implantátů uhlíkovými vrstvami, které jsou charakterizovány vysokou tvrdostí a odolností proti opotřebení třením. Na Obr. 13 je zobrazena endoprotéza kyčelního kloubu pokrytá vrstvou NCD [8, 29, 30, 31, 32].

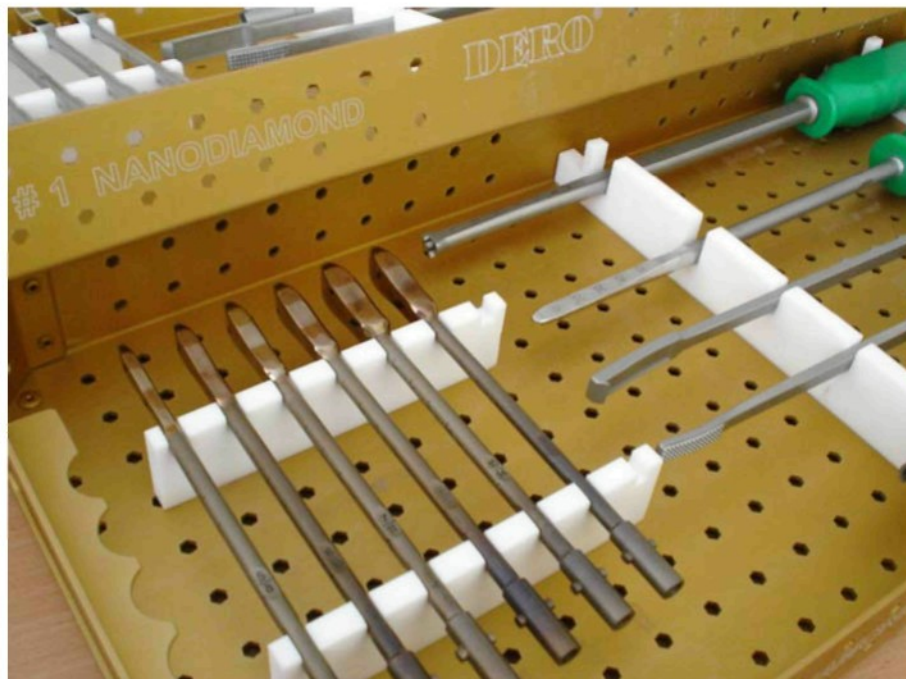


Obr. 13 Endoprotéza kyčelního kloubu pokrytá vrstvou NCD [33]

Uhlíkové vrstvy se charakterizují také vysokou chemickou stabilitou. Tímto předcházejí uvolňování iontů z povrchu ocelového implantátu a zmenšují riziko metalózy (choroby spojené s citlivostními reakcemi organismu). Většina ocelových implantátů je zhotovena z materiálů, které obsahují např.: nikl, chrom, molybden atd. Z těchto prvků je obzvláště nikl silným alergenem a pokud se dostane do organismu může vyvolat řadu nepříznivých reakcí, brzdí procesy hojení a v krajních případech může dojít až k odmítnutí implantátu [9, 29, 31, 32, 34, 35]

Použití uhlíkových vrstev v medicíně má také ekonomický význam. Zkracují dobu rekonvalescence, předcházejí následným chirurgickým zákrokům a v krajních případech umožňují i plné uzdravení. Využití uhlíkových vrstev jako bioneutrálních, opotřebení odolných povlaků na chirurgických nástrojích se dokonale osvědčilo v operační praxi a dosahovalo velmi pozitivního hodnocení ze strany lékařů, kteří je

používali (Obr. 14). Avšak použití uhlíkových vrstev v konkrétních medicínských aplikacích vyžaduje zvládnutí technologií a také získání náležitých atestů [8, 9, 29, 32].



Obr. 14 Soubor neurochirurgických nástrojů firmy LfC Zielona Góra modifikovaných uhlíkovou vrstvou [8]

Podobně jako v případě kovových implantátů jsou pro výrobu bižuterie používány materiály obsahující alergenní prvky: nikl, chrom, molybden. Ukazuje se, že dokonce i bižuterie zhotovená ze zlata obsahuje nikl. V současné době se odhaduje, že cca 10 - 15 % lidské populace ve světě jsou lidé citliví na tyto prvky a předpokládá se, že se toto číslo bude zvyšovat. V případě kovových implantátů se problém citlivosti dotýká pouze lidí „nemocných“, alergenní bižuterie je však problémem společným. Obzvláště nebezpečný je piercing, během kterého dochází k proděravění pokožky. V důsledku toho dochází k citlivostním reakcím téměř okamžitě. Pokrytí bižuterie uhlíkovými vrstvami, vytvářejícími svým způsobem bariéru proti iontům škodlivých prvků, je jedním ze způsobů úniku před komplikacemi spojenými s metalózou [9, 22, 29, 31].

Tyto vrstvy, s ohledem na jejich mechanické vlastnosti a na podíl diamantu v jejich struktuře, se zdají vhodné, mimo jiné, také k použití jako opotřebení odolné povlaky na řezných nástrojích. Složená vícefázová struktura uhlíkových vrstev umožňuje v optimálních případech získat tvrdou vrstvu, která však zároveň není křehká.

Jedná se o novou generaci ušlechtilých řezných materiálů s universálním využitím pro dělení neželezných kovů, kompozitů a živých tkání [9, 22, 29, 37, 38].

Povlaky nanesené za optimalizovaných podmínek vždy obsahují diamantovou fázi, vždy jsou hydrofilní a jsou spojeny se substrátem reaktivně-difúzní vrstvou (v případě kovů), nebo „oblastí ukotvení“ (v případě karbidů). Tyto vlastnosti umožňují jejich průmyslové využití pro řezné nástroje. Např. využití karbidových nástrojů pokrytých uhlíkovou vrstvou umožnilo prodloužení času obrábění materiálů na bázi dřeva a neželezných kovů v rozsahu od 50 % do 300 % v závislosti na obráběném materiálu a typu procesu. Avšak s ohledem na specifické vlastnosti diamantu, které ho odlišují od typických nástrojových materiálů, je nutno zmínit i to, že uhlíkové vrstvy vykazují omezení použití pro slitiny železa [8, 9, 29].

Vysoká odolnost proti opotřebení a nízký koeficient tření uhlíkových vrstev nabízí uplatnění těchto vrstev i v oblastech, kde dochází ke kontaktu dvou součástí - vzniká tzv. třecí dvojice. Stejně jako v případě endoprotéz je i v ostatních sférách lidského zájmu nežádoucí, aby docházelo k opotřebení třecích elementů, následně ke vzniku vůle mezi spolupracujícími elementy a k infiltraci produktů opotřebení do okolního systému. Tento problém je možno řešit aplikací uhlíkových vrstev, díky nimž dochází ke zvýšení životnosti součástí a tím i k ekonomickým úsporám, což je oblastí zájmu všech průmyslových odvětví - mimo jiné i automobilového [8, 9, 10, 30, 31, 38].

Pro průmyslové aplikace má použití uhlíkových vrstev i přínos ekologický, neboť nízký koeficient tření umožňuje snížit množství (nebo i úplnou absenci) lubrikačního média. Toto se následně projeví během životního cyklu dané soustavy při údržbě i po jeho ukončení během nutné ekologické likvidace mazacích médií [29, 37].

3.5.1.2 Diamantový prášek v medicíně

Další možností je aplikace uhlíku ve formě NCD-prášku (*ang. Diamond Powder Particles - DPP*). V živém organismu vykazuje velmi dobré protizánětlivé a antibakteriální vlastnosti (Obr. 15).

Provedené testy s DPP na dobrovolnících naznačují další možnosti aplikací a příští směr testování. Pozitivní, biologická aktivita diamantového prášku v živém organismu se zakládá na protiakci škodlivým oxidickým přeměnám. Tyto procesy jsou všeobecně nazývány jako oxidační stres, a podle kardiologů zapříčiňují srdeční onemocnění [9, 29, 34, 35, 36].

Diamantový prášek může plnit roli antioxidantu, tzn. léku který podobně jako vitamín E, C nebo červené víno, odstraňuje z organismu volné radikály. Poslední vědecké výzkumy na téma diamantového prášku dokazují, že brzdí růst nádorových buněk a proto by se v nedaleké budoucnosti mohl stát lékem na leukémii [35].



Obr. 15 Alergická reakce pacienta na nikl a chrom (Ni-nikl, Cr-chrom, S-standartní testy).

Na horních značkách je patrná absence alergické reakce
na prášek nanokrystalického diamantu (C – uhlík) [35]

Avšak je třeba uvést, že vliv diamantového prášku na živý organismus není ještě zcela známý. Proto není možno jednoznačně tvrdit, že jeho použití bude mít pouze pozitivní následky [26, 29, 39].

3.6 Vybrané metody hodnocení vlastností tenkých vrstev

Experimentální metody používané v povrchovém inženýrství slouží k popisu součástí (zkušebních vzorků, nástrojů,...) pomocí souboru vlastností, které přesně charakterizují jejich užitnou hodnotu (garantovanou funkční vlastnost získanou aplikacemi různých technologií během vytváření). Jedná se o různé pozorovací i měřicí techniky od jednoduchých dílenských zkoušek až po velmi komplikované experimenty prováděné za pomoci unikátních aparatur. V každé etapě zpracování, při zavádění do

provozu i při sériové výrobě je nezbytné použití odpovídajícího souboru zkoušek, které umožní kontrolu nad realizací plánovaných cílů či nad dodržováním plánovaných vlastností vytvářených vrstev [3].

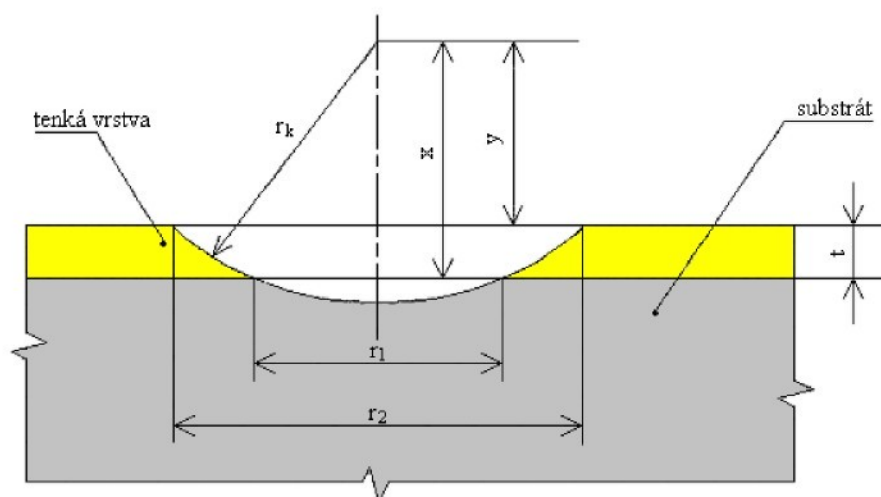
Těchto zkoušek je nepřehledné množství a mnohdy se jedná o zcela specifické hodnocení vlastností podle potřeb konkrétní aplikace. V řešební části proto budou podrobněji popsány pouze zkoušky, které byly aplikovány v experimentální části této disertační práce.

3.6.1 Měření tloušťky tenkých vrstev

Jelikož tloušťka tenkých vrstev dosahuje pouze několika μm (v případě velmi tenkých vrstev se jedná dokonce o nm), není možné provést dostatečně přesný odečet rozměru pozorováním příčného řezu pomocí optické mikroskopie. Z tohoto důvodu bylo za účelem přesného stanovení tloušťky tenkých vrstev vyvinuto několik speciálních metod:

- zakrytí/odstínění části povrchu při vytváření vrstvy a následné změření vzniklého skoku zařízením pro měření drsnosti
- zhotovení speciálního výbrusu pod velmi malým úhlem k povrchu
- speciální metoda probroušení povrchu kalenou kuličkou (tzv. Kalotest) [7, 40].

Metoda Kalotest je jedna z nejpoužívanějších způsobů měření tloušťky povlaků. Její princip (viz Obr. 16) spočívá v provedení výbrusu (kaloty) do povlaku, který má tvar kulového vrchlíku a proniká až do základního materiálu. Výbrus se provádí na jednoduchém zařízení pomocí rotující kalené koule. [40]



Obr. 16 Schéma kalotového výbrusu pro měření tloušťky povlaku [40]

Z průměrů kaloty na vnějším a vnitřním povrchu povlaku a ze známého průměru koule se výpočtem určí tloušťka vrstvy podle následujících vzorců:

$$x^2 = r_k^2 - r_1^2$$

$$y^2 = r_k^2 - r_2^2$$

$$t = x - y$$

kde: r_k poloměr koule

r_1 vnitřní poloměr kaloty

r_2 vnější poloměr kaloty

x vzdálenost od středu koule k povrchu substrátu

y vzdálenost od středu koule k povrchu vrstvy

t tloušťka vrstvy [40].

Konstrukce zařízení na tvorbu kalot však omezuje aplikaci tohoto typu měření tloušťky vrstev na vnitřních nebo jinak geometricky nedostupných plochách měřených vzorků. Jinak lze měření provádět na vzorcích a nástrojích s většími rovinnými i válcovými zakřivenými plochami. Měření také vyžaduje kvalitní povrch substrátu s maximální střední aritmetickou úchylnou profilu $R_a = 0,2 \mu\text{m}$. Pokud drsnost dosahuje vyšších hodnot, přesnost měření se snižuje nebo je úplně znemožněno [40].

3.6.2 Hodnocení struktury povrchu tenkých vrstev

V současné době se pro hodnocení struktury povrchu používá zjednodušená (normalizovaná) metoda využívající profil nerovností vzniklý v rovině řezu (2 D) nebo třírozměrné hodnocení struktury povrchu (3 D). Jedná se o aplikaci pojmů a odvozených matematických vztahů pro popis geometrických vlastností nerovností na povrchu vyjádřené prostřednictvím profilu (čarou - profilová metoda) nebo ploch (plochou - plošná metoda). Struktura povrchu je členěna na složky podle rozteče příslušných nerovností:

- drsnost povrchu (složka s nejmenší roztečí)
- vlnitost povrchu
- základní profil (složka s největší roztečí nerovností)

Měření drsnosti povrchu tenkých vrstev je totožné s měřením drsnosti jakýchkoliv jiných typů povrchů. Parametry drsnosti mají redukovat velké množství informací

obsažených ve filtrovaných i nefiltrovaných profilech povrchu na jednu či několik veličin a tím usnadnit rychlé a objektivní posouzení povrchu součásti [41, 42].

Měření je realizováno dotykovým hrotovým přístrojem - profilometrem, který se skládá z mechanické a elektronické části. Mechanický signál, generovaný snímacím hrotem sledujícím nerovnosti povrchu měřené plochy, je transformován na signál elektrický, který je dále zpracováván a interpretován jako číselná hodnota zvoleného parametru drsnosti povrchu, případně jako grafický záznam profilu nerovností povrchu [42].

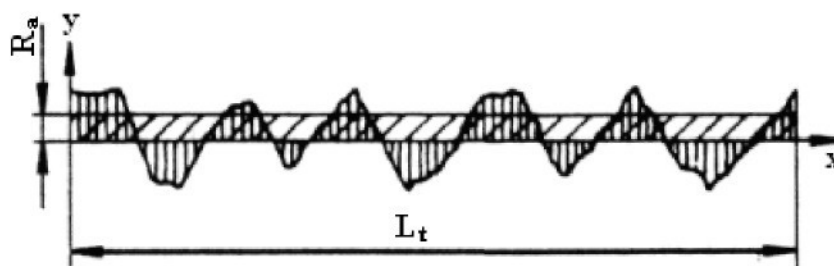
Je třeba brát v úvahu, že informace o funkčních vlastnostech kontrolované plochy jsou často souhrnem několika parametrů a většina jich se odvozuje jen z informací o výšce snímaného profilu. Tyto parametry se označují jako parametry příčné drsnosti nebo hodnoty špiček [41].

Za nejčastěji určované parametry drsnosti je možno označit:

- R_a – aritmetickou střední hodnotu drsnosti
- R_z – střední hloubku drsnosti
- $R_{\max}$ – maximální hloubku drsnosti
- P_t – hloubku profilu.

V mezinárodním srovnání je aritmetická střední hodnota drsnosti R_a (viz Obr. 17) zřejmě nejpoužívanějším parametrem drsnosti. Jedním důvodem jsou jednoduché a cenově výhodné měřicí přístroje, dalším je dobrá opakovatelnost měření.

Pro R_a platí vztah $R_a = \frac{1}{L_t} \int_{x=0}^{x=L_t} |x| dx$ přičemž L_t je vyhodnocovaná délka [41].



Obr. 17 Určení aritmetické střední hodnoty drsnosti R_a [41]

3.6.3 Měření tvrdosti tenkých vrstev

Měření mikrotvrdosti je rozšířenou metodou, kterou je možno zjistit informace o elastických a plastických vlastnostech pevných látek v lokálních objemech. Tvrdost je standardně označována písmenem H (*ang. Hardness*) a doplněna symbolem označujícím použitý indentor, číslem udávajícím velikost použitého zatížení, popř. dobu působení maximálního zatížení. Vtlačování diamantového indentoru do povrchu měřeného tělesa je v případě mikrotvrdosti realizováno silami v rozsahu od 10 mN do 5 – 10 N. Naměřené výsledky může ovlivnit řada činitelů - tvar a vlastnosti indentoru, dynamika vytváření vtisku, doba působení zatížení, vnitřní vibrace přístroje, vnější vibrace, lidský faktor při vytváření a měření vtisku atd. Značný vliv těchto jevů se projevuje obzvláště v oblasti nízkých hodnot zatěžovací síly, kde způsobují závislost naměřených hodnot mikrotvrdosti na velikosti zatížení indentoru. Tento jev se nazývá vliv velikosti vtisku ISE (*ang. Indentation Size Effect*) [20, 43, 44].

Pro povlakované materiály je měření mikrotvrdosti vrstvy základní zkouškou hodnocení mechanických vlastností. Značnou nevýhodou měření tvrdosti však je, že naměřené hodnoty nemají fyzikální význam a proto není interpretace výsledku zcela jednoznačná, většinou se tedy výsledky používají hlavně jako porovnávací hodnoty mezi jednotlivými měřeními. Avšak v řadě případů není možné zkoušku běžnými metodami provést, protože tloušťka vrstvy je příliš malá a naměřené hodnoty by byly silně ovlivněny substrátem. Publikované hodnoty mikrotvrdosti tenkých vrstev stejného typu se mohou i značně lišit. Důvodem rozdílu pak je použití nestandardních podmínek měření, různé způsoby přípravy vzorků, měření na různých typech přístrojů, použití odlišných rychlostí a času zatěžování, různá přesnost měření, rozdílná kvalita vyhodnocovacích systémů, nerespektování tloušťky vrstvy atd. [7, 43, 45].

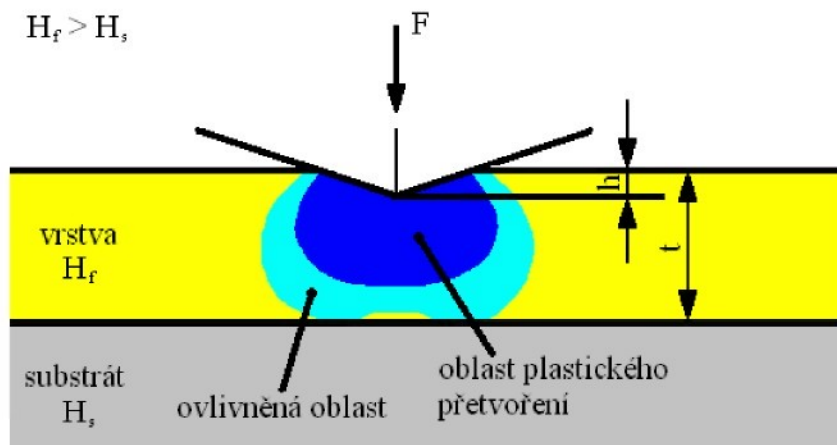
Pro přibližné posouzení, zda naměřené hodnoty mikrotvrdosti vrstvy nejsou ovlivněny vlastnostmi substrátu, je pro tvrdé vrstvy s tloušťkou několik μm vytvořené na měkkých substrátech často využíváno orientační kritérium (grafické znázornění na Obr. 18):

$$\beta = h / t < 0,1$$

β relativní hloubka vtisku

t tloušťka vrstvy

h hloubka vtisku [43].



Obr. 18 Grafické znázornění maximální hloubky vtisku, kdy není naměřená hodnota tvrdosti ovlivněna vlastnostmi substrátu [43]

Nejčastěji používaný je Vickersův indentor, který má tvar pravidelného čtyřbokého jehlanu s vrcholovým úhlem 136° . Hodnota mikrotvrdosti je odečítána z tabulek podle plochy vtisku vypočtené z průměrné délky úhlopříčky vtisku. V současnosti se pro hodnocení mikrotvrdosti používá i Berkovichův indentor (pravidelný trojboký jehlan), který byl vyvinut pro nanoindentační měření [20, 43, 44].

Nanoindentační měření jsou používána pro hodnocení mechanických vlastností ve velmi malých objemech (tenké vrstvy, nanostrukturní materiály, strukturní složky, atd.). Jsou aplikována velmi malá zatížení o velikosti až 1 nN a hloubky vtisku mohou být řádově i desetiny nm, takže není možné jejich měření pomocí optické mikroskopie. Nejsou tedy sledovány rozměry vtisku, ale je snímána hloubka vniku hrotu do vrstvy pomocí výrazně přesnějších elektrických veličin. Zpravidla bývá snímána závislost mezi zatěžovací silou a hloubkou vniku hrotu po celou dobu zatěžování i odlehčování. V případě takto malých vtisků se již velmi silně projevuje jakákoliv nepřesnost geometrie hrotu, která se navíc může s časem měnit, a proto je výhodnější použít tvar, jehož přesná výroba je nejjednodušší – Berkovichův trojboký jehlan. Při výrobě Vickersova indentoru totiž vždy zákonitě dojde ke vzniku jistého příčného ostří, kdežto z geometrie Berkovichova indentoru je zaručeno, že tři strany trojbokého jehlanu se vždy setkají v jednom jediném bodě. Při extrémně nízkých hodnotách zatížení roste vliv drsnosti povrchu, tření a vlastností povrchových vrstev materiálu, které mohou mít vlivem styku s okolním prostředím jiné vlastnosti. Naměřené hodnoty jsou ovlivňovány také dislokačními strukturami a mechanismy, hranicemi zrn a jejich orientací, nehomogenitou deformace a dalšími faktory [7, 20, 43, 45].

Jsou používány přístroje tzv. nanoindentory, které vyhodnocují nanotvrdost pomocí metody IIT (*ang. Instrumented Indentation Testing*) - instrumentované vnikací zkoušky tvrdosti. Měření prováděná metodou IIT je možno rozdělit na:

- **makro** - rozsah
při zatížení indentoru od 2 N do 30 kN
- **mikro** - rozsah
při zatížení indentoru do 2 N a při hloubkách vtisku větších než 0,2 μm
- **nano** - rozsah
při hloubkách vtisku menších než 0,2 μm [43, 45].

3.6.4 Měření vybraných tribologických vlastností tenkých vrstev

Tribologické zkoušky bývají prováděny na speciálních zkušebních zařízeních – tribometrech. Tribometry jsou určeny ke stanovení tribologických vlastností lubrikačních médií a technických materiálů používaných pro třecí dvojice. Jedná se především o koeficient tření a odolnost proti opotřebení a stírání. Základním elementem každého přístroje je deska, vykonávající požadovaný pohyb podle potřeb zkoušky. Zkušební vzorek se k této desce upne tak, aby společně vykonávaly daný pohyb a zároveň je během trvání experimentu do zkušebního vzorku zatlačováno zvolenou silou vnikací těleso definovaného tvaru [3, 7, 48, 49].

Podle typu pohybu je možno tribometry rozdělit na

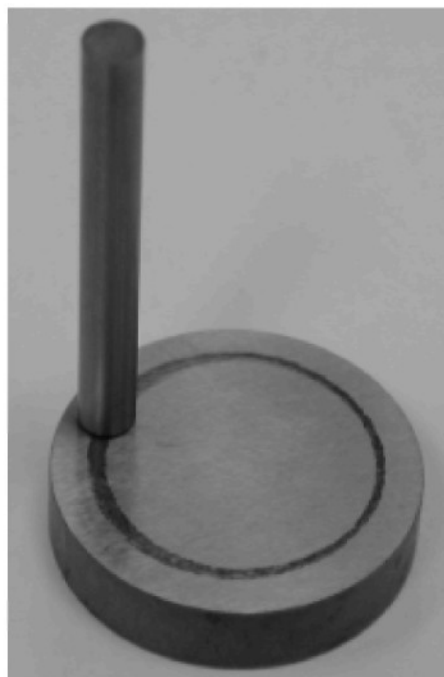
- **lineární**
základní deska vykonává se zkušebním vzorkem lineární pohyb
- **rotační**
základní deska vykonává se zkušebním vzorkem rotační pohyb.

Podle podmínek, za kterých je možno experiment realizovat rozlišujeme tribometry na:

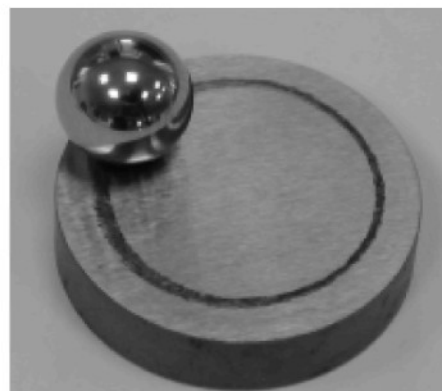
- **klasické**
- s možností **regulace teploty** v komoře během experimentu
v současnosti je běžně možno regulovat teplotu až do 1000 °C.

Podle charakteru tělesa vtlačovaného do zkušebního vzorku dělíme principiálně tribologické zkoušky na:

- „**Pin-On-Disc**“ (Obr. 19 a))
do zkušebního tělesa je vtlačován váleček
- „**Ball-on-Disc**“ (Obr. 19 b))
do zkušebního tělesa je vtlačována kulička [46, 47, 48, 49].



a)



b)

Obr. 19 Zkušební vzorek a vtlačované těleso a) metoda „Pin-on-Disc“, b) metoda „Ball-on-Disc“ [49]

Materiál těles vtlačovaných do zkušebního vzorku je závislý na očekávaných funkčních vlastnostech a na plánované budoucí aplikaci konkrétní třecí dvojice. Často jsou používány různé oceli, ale i slinuté karbidy, korund, rubín či safír [46, 47].

4 Experimentální část

V rámci této disertační práce byla provedena modifikace povrchu tří různých substrátů – ČSN 41 2050, ČSN 41 5260 a ČSN 41 9436. V případě substrátu ČSN 41 9436 se jednalo o vzorky s již nanesenými různými PVD vrstvami i o samotný substrát. Na vzorcích byly následně vytvářeny DLC vrstvy metodami RF PACVD a MW/RF PACVD. V případě substrátu ČSN 41 2050 byly na souboru vzorků též vytvářeny gradientové uhlíkové vrstvy Ti:C metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering a byla provedena sulfonitridace.

U vzorků ze substrátu ČSN 41 9436 a ČSN 41 2050 byla měřena aritmetická střední hodnota drsnosti substrátu R_a . U zbylého typu substrátu již tato zkouška prováděna nebyla. Důvodem byla snaha o větší přiblížení se průmyslové praxi a tím pádem i běžnějším hodnotám drsnosti povrchů na což bylo pamatováno již při vlastní přípravě vzorků.

U skupin vzorků substrátu ČSN 41 2050 byla změřena nanotvrdost.

Zhodnocení DLC vrstev jako bariérních bylo prováděno z pohledu tribologických vlastností pomocí metody „Ball-on-Disc“. Byla snímána hodnota třecí síly, teplota v komoře během testu a změna polohy kuličky ve směru osy z . Známé hodnoty F_T a F_N umožnily dopočítat hodnoty koeficientu tření.

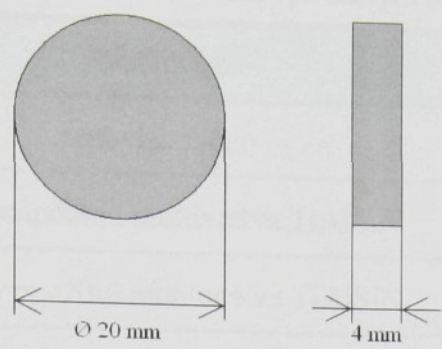
Na závěr byly optickou mikroskopií zhotoveny snímky zachycující jak charakter opotřebení zkušebního vzorku po zkoušce, tak i přitlačované kuličky.

Bylo též zamýšleno zhodnocení povrchu zkušebních vzorků po zkoušce „Ball-on-Disc“ pomocí optického profilometru, ovšem po úvodních experimentech od toho bylo upuštěno.

4.1 Použitý substrát

Na měření a experimenty byly použity tři typy substrátů: ČSN 41 2050, ČSN 41 5260 a ČSN 41 9436 (jejich chemické složení viz Tab. 9). Ve všech případech bylo provedeno zušlechťení základního materiálu.

Napovlakování a následnému testování předcházela příprava vzorků – jejich nařezání a broušení/leštění povrchu plochy určené k depozici vrstvy. Rozměry vzorků jsou uvedeny na Obr. 20.



Obr. 20 Rozměry vzorku základního materiálu

Tab. 9 Chemické složení použitých substrátů [50]

Označení	Chemické složení v %							
	C	Cr	Cu	Mn	Ni	P	S	Si
ČSN 41 2050	0,42 – 0,5	0 – 0,25	0 – 0,3	0,5 – 0,8	0 – 0,3	0 – 0,04	0 – 0,04	0,17 – 0,37
ČSN 41 5260	0,47 – 0,55	0,9 – 1,2	–	0,15 – 0,4	0 – 0,3	0 – 0,035	0 – 0,035	0,7 - 1
ČSN 41 9436	1,8 – 2,05	11 – 12,5	–	0,2 – 0,45	0 – 0,5	0 – 0,035	0 – 0,035	0,2 – 0,45

Následně byla ve spolupráci s CoE PĚ vytvořena vrstva DLC, popř. gradientová uhlíková vrstva Ti:C nebo sulfonitridace.

4.2 Substrát ČSN 41 9436

Ocel ČSN 41 9436 je nástrojová vysokolegovaná chromová ocel pro práci za studena s oblastí použití pro řezné nástroje, nástroje pro stříhání za studena, nástroje pro tváření za studena, formy a nástroje pro drcení a mletí [50]. Zkušební vzorky byly zušlechťeny na 57 – 64 HRC. Na substrátu byly u vybraných vzorků navíc ve firmě SHM, s. r. o. vytvořeny metodou PVD bariérní vrstvy: plazmaticky vytvořené nanokompozitní multi- a monovrstva TiAlSiN, nanovrstevnatá gradientní vrstva AlTiN a monovrstva TiN (počty vzorků viz Tab. 10, fotodokumentace Obr. 21). Poté následovalo vytvoření vrstev DLC metodami RF PACVD a MW/RF PACVD ve spolupráci s CoE PĚ.

Tab. 10 Počty vzorků a typy tenkých vrstev původně vytvořených na substrátu ČSN 41 9436

	Typ vrstvy	Počet vzorků k dispozici
Substrát ČSN 41 9436	nepovlakováno	101
	nanokompozitní multivrstva TiAlSiN	8
	nanokompozitní monovrstva TiAlSiN	8
	nanovrstevná gradientní vrstva AlTiN	9
	monovrstva TiN	9

Některé z experimentů byly použity jako podklad pro vypracování diplomové práce Tůmová Š.: Optimalizace povrchových úprav sklářských forem z hlediska životnosti (Optimalization of surface treatment of glass for the purpose of prolonging their service life) – obhájeno 06/2004 na Katedře materiálu, Technická univerzita v Liberci.

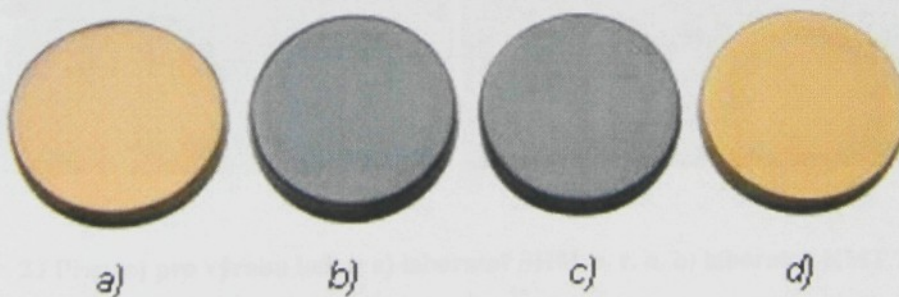
Nepovlakované vzorky byly označeny arabskými číslicemi 0 – 101. Povlakované vzorky byly pro zjednodušení označeny zkratkami vycházejícími z jejich názvů (převzato od SHM s.r.o):

MT.....nanokompozitní multivrstva TiAlSiN

Si.....nanokompozitní monovrstva TiAlSiN

G.....nanovrstevnatá gradientní vrstva AlTiN

TiN.....monovrstva TiN [51]



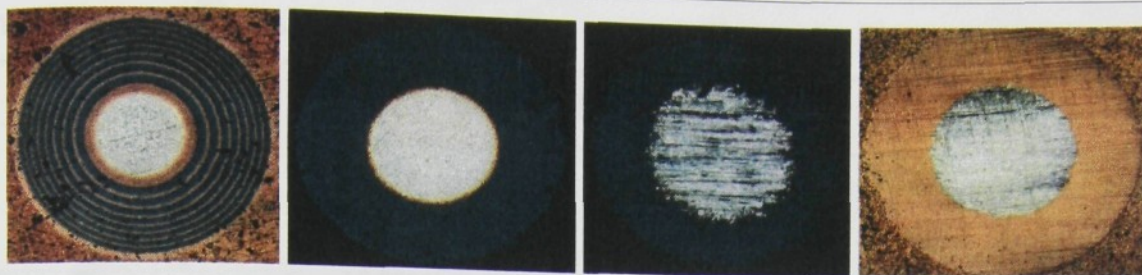
Obr. 21 Substrát ČSN 41 9436 - zkušební vzorky s PVD vrstvami od firmy SHM, s.r.o

a) nanokompozitní multivrstva TiAlSiN,

b) nanokompozitní monovrstva TiAlSiN,

c) nanovrstevná gradientní vrstva AlTiN,

d) monovrstva TiN



a)

b)

c)

d)

Obr. 22 Fotodokumentace kalot od firmy SHM, s. r. o

a) nanokompozitní multivrstva TiAlSiN,

c) nanovrstevná gradientní vrstva AlTiN,

b) nanokompozitní monovrstva TiAlSiN,

d) monovrstva TiN [52]

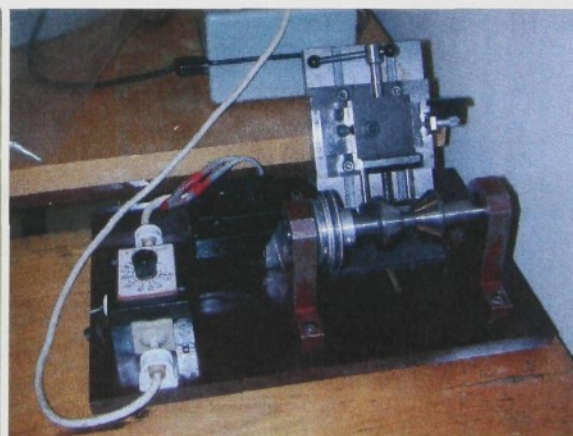
4.2.1 Měření tloušťky vrstev – Kalotest

Měření tloušťky t bariérních PVD vrstev metodou Kalotest proběhlo v laboratořích KMT TUL (přístroj viz Obr. 23 b).

Při broušení kalot do vzorků byla použita kulička o průměru $d_k = 36,5$ mm. Odečítání rozměrů mezikruží kalot se provádělo na mikrotvrdoměru Zwick 3212. U vzorků byla změřena tloušťka vrstvy také přímo ve firmě SHM, s. r. o (přístroj viz Obr. 23 a) a k zaslaným vzorkům byla přiložena i fotodokumentace kalot (Obr. 22).



a)



b)

Obr. 23 Přístroj pro výrobu kalot; a) laboratoř SHM, s. r. o, b) laboratoř KMT TUL

Výsledky naměřených hodnot tloušťky vrstev jsou uvedeny v Tab. 11. Průměrná odchylka mezi hodnotami naměřenými jednotlivými přístroji je 10 %.

Tab. 11 Hodnoty tloušťky vrstev

Vrstva	t [μm]	
	měřeno v laboratoři KMT TUL	měřeno v SHM, s.r.o
nanokompozitní multivrstva TiAlSiN	2,07	2,6
nanokompozitní monovrstva TiAlSiN	4,35	4,2
nanovrstevná gradientní vrstva AlTiN	2,93	3,05
monovrstva TiN	5,23	4,87

4.2.2 Měření drsnosti

Měření drsnosti povrchu zkušebních vzorků proběhlo v laboratořích CoE PĚ. Dotykovým profilometrem Hommel Tester T 1000 s přídatným modulem LV 15 (Obr. 24) byla měřena drsnost všech zkušebních vzorků z materiálu ČSN 41 9436 povlakovaných bariérními PVD vrstvami (34 ks zkušebních vzorků) i bez (101 ks zkušebních vzorků).



a)



b)

Obr. 24 Dotykový profilometr Hommel Tester T 1000,
a) boční pohled, b) čelní pohled; laboratoř CoE PĚ

Parametry testu: vyhodnocovaná délka $L_t = 4,8$ mm je rozdělena na 6 dílčích stejně velkých základních délek $L_c = 0,8$ mm. Výsledná hodnota aritmetické střední hodnoty drsnosti R_a (Tab. 12 a Tab. 13) je průměrnou hodnotou z 5 měření. Pokud docházelo k minimálnímu rozptylu naměřených hodnot - vzorky označené *) - ze 3 měření. Jednotlivé naměřené hodnoty viz Příloha 4.

Tab. 12 Měření drsnosti základního materiálu ČSN 41 9436

Vzorek	R_a [μm]	Vzorek	R_a [μm]	Vzorek	R_a [μm]	Vzorek	R_a [μm]
1	$0,3 \pm 0,2$	26 *)	$0,04 \pm 0,02$	51 *)	$0,06 \pm 0,01$	76 *)	$0,07 \pm 0,02$
2	$0,3 \pm 0,2$	27 *)	$0,04 \pm 0,01$	52 *)	$0,07 \pm 0,02$	77 *)	$0,03 \pm 0,01$
3	$0,11 \pm 0,03$	28 *)	0,04	53 *)	$0,07 \pm 0,03$	78 *)	$0,05 \pm 0,01$
4	$0,3 \pm 0,2$	29 *)	$0,08 \pm 0,04$	54 *)	$0,06 \pm 0,02$	79 *)	$0,03 \pm 0,02$
5	$0,08 \pm 0,03$	30 *)	$0,07 \pm 0,04$	55 *)	$0,06 \pm 0,02$	80 *)	$0,04 \pm 0,03$
6	$0,4 \pm 0,3$	31 *)	$0,04 \pm 0,01$	56 *)	$0,06 \pm 0,03$	81 *)	$0,03 \pm 0,01$
7	$0,16 \pm 0,06$	32 *)	$0,04 \pm 0,02$	57 *)	$0,05 \pm 0,01$	82 *)	$0,11 \pm 0,01$
8	$0,06 \pm 0,01$	33 *)	$0,04 \pm 0,01$	58 *)	$0,04 \pm 0,03$	83 *)	$0,09 \pm 0,01$
9	$0,2 \pm 0,2$	34 *)	$0,05 \pm 0,02$	59 *)	$0,06 \pm 0,01$	84	$0,05 \pm 0,02$
10	$0,18 \pm 0,09$	35 *)	$0,06 \pm 0,01$	60 *)	$0,06 \pm 0,01$	85	$0,08 \pm 0,05$
11	$0,13 \pm 0,06$	36 *)	$0,05 \pm 0,02$	61 *)	$0,06 \pm 0,01$	86	$0,06 \pm 0,03$
12	$0,12 \pm 0,06$	37 *)	0,04	62 *)	$0,09 \pm 0,03$	87	0,07
13	$0,07 \pm 0,02$	38 *)	$0,05 \pm 0,01$	63 *)	$0,06 \pm 0,01$	88	$0,06 \pm 0,02$
14	$0,19 \pm 0,09$	39 *)	$0,05 \pm 0,01$	64 *)	$0,06 \pm 0,02$	89	$0,07 \pm 0,01$
15	$0,15 \pm 0,06$	40 *)	$0,05 \pm 0,01$	65 *)	$0,06 \pm 0,02$	90	$0,08 \pm 0,02$
16	$0,10 \pm 0,04$	41 *)	$0,06 \pm 0,02$	66 *)	$0,06 \pm 0,01$	91	$0,08 \pm 0,01$
17	$0,23 \pm 0,08$	42 *)	$0,05 \pm 0,01$	67 *)	$0,06 \pm 0,01$	92	$0,08 \pm 0,01$
18	$0,2 \pm 0,1$	43 *)	$0,06 \pm 0,02$	68 *)	$0,07 \pm 0,03$	93	$0,08 \pm 0,01$
19	$0,14 \pm 0,07$	44 *)	$0,06 \pm 0,01$	69 *)	$0,05 \pm 0,03$	94	$0,07 \pm 0,02$

20	$0,11 \pm 0,08$	45 *)	$0,05 \pm 0,02$	70 *)	$0,08 \pm 0,04$	95	$0,10 \pm 0,05$
21	$0,3 \pm 0,2$	46 *)	$0,06 \pm 0,02$	71 *)	$0,06 \pm 0,02$	96	$0,08 \pm 0,02$
22	$0,3 \pm 0,2$	47 *)	$0,06 \pm 0,03$	72 *)	$0,06 \pm 0,01$	97	$0,07 \pm 0,01$
23	$0,23 \pm 0,09$	48 *)	$0,05 \pm 0,01$	73 *)	$0,05 \pm 0,01$	98	$0,07 \pm 0,03$
24	$0,2 \pm 0,2$	49 *)	$0,06 \pm 0,02$	74 *)	$0,05 \pm 0,01$	99	$0,07 \pm 0,02$
25	$0,08 \pm 0,03$	50 *)	$0,06 \pm 0,03$	75 *)	$0,08 \pm 0,03$	100	$0,08 \pm 0,03$
						101	$0,07 \pm 0,01$

Tab. 13 Měření drsnosti základního materiálu ČSN 41 9436 s vytvořenou PVD vrstvou

Vzorek	$R_a [\mu m]$	Vzorek	$R_a [\mu m]$	Vzorek	$R_a [\mu m]$	Vzorek	$R_a [\mu m]$
MT 13	$0,2 \pm 0,1$	Si 11	$0,2 \pm 0,2$	G 12	$0,15 \pm 0,07$	TiN 1	$0,05 \pm 0,02$
MT 14	$0,30 \pm 0,09$	Si 12	$0,21 \pm 0,06$	G 13	$0,07 \pm 0,03$	TiN 2	$0,04 \pm 0,02$
MT 15	$0,3 \pm 0,2$	Si 13	$0,2 \pm 0,2$	G 14	$0,14 \pm 0,09$	TiN 3	$0,07 \pm 0,05$
MT 16	$0,13 \pm 0,08$	Si 14	$0,2 \pm 0,2$	G 15	$0,14 \pm 0,09$	TiN 4	$0,05 \pm 0,03$
MT 17	$0,22 \pm 0,08$	Si 16	$0,11 \pm 0,05$	G 16	$0,17 \pm 0,07$	TiN 5	$0,05 \pm 0,02$
MT 18	$0,18 \pm 0,04$	Si 17	$0,10 \pm 0,07$	G 17	$0,16 \pm 0,08$	TiN 6	$0,06 \pm 0,04$
MT 19	$0,10 \pm 0,07$	Si 18	$0,2 \pm 0,2$	G 18	$0,20 \pm 0,07$	TiN 7	$0,06 \pm 0,03$
MT 20	$0,13 \pm 0,07$	Si 19	$0,2 \pm 0,1$	G 19	$0,11 \pm 0,06$	TiN 8	$0,06 \pm 0,04$
				G 20	$0,14 \pm 0,06$	TiN 9	$0,10 \pm 0,04$

Cílem experimentu bylo rozčlenit zkušební vzorky do skupin podle kvality povrchového zpracování a ověřit, zda hodnoty drsností vrstev vytvořených na substrátu korespondují řádově s hodnotami drsností substrátu. Tato základní podmínka byla splněna a následně bylo tedy možno přistoupit k vytváření DLC na samotném i na PVD povlakovaném substrátu.

4.2.3 Vytváření vrstev metodou RF PACVD

Vytváření vrstev DLC metodou RF PACVD na samotných i PVD povlakovaných vzorcích bylo provedeno v laboratořích CoE PĚ, zařízení pro vytváření vrstev viz Obr. 25.



Obr. 25 Zařízení pro vytváření vrstev metodou RF PACVD; laboratoř CoE PĚ

Pro vstupní testy byl vybrán z každé skupiny s PVD vrstvami jeden vzorek a dva vzorky s nepovlakovaným povrchem. Při volbě parametrů procesů (Tab. 14) bylo využito zkušeností členů týmu CoE PĚ. Jako pracovní plyn byl použit metan.

Tab. 14 Parametry procesů vytváření vrstev metodou RF PACVD

Vzorek č.		V_b [V]	τ [min]	Q_{CH_4} [sccm]
55	Čištění	700	15	-
	Depozice	700	30	20
56	Čištění	700	15	-
	Depozice	700	30	20
MT 15	Čištění	750	23	-
	Depozice	750	30	20

TiN 3	Čištění	750	15	-
	Depozice	750	30	20
Si 18	Čištění	750	15	-
	Depozice	750	30	30
G 15	Čištění	750	15	-
	Depozice	750	30	30

4.2.4 Vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD

Vytváření vrstev DLC metodou MW/RF PACVD na samotných i PVD povlakovaných vzorcích bylo provedeno v laboratořích CoE PĚ, zařízení pro vytváření vrstev viz Obr. 26. Pracovním plynem byl metan.



Obr. 26 Zařízení pro vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD; laboratoř CoE PĚ

Pro vstupní testy byl vybrán z každé skupiny s PVD vrstvami jeden vzorek a šest vzorků s nepovlakovaným povrchem. Při volbě parametrů procesů (Tab. 15) bylo taktéž využito bohatých zkušeností členů týmu CoE PĚ.

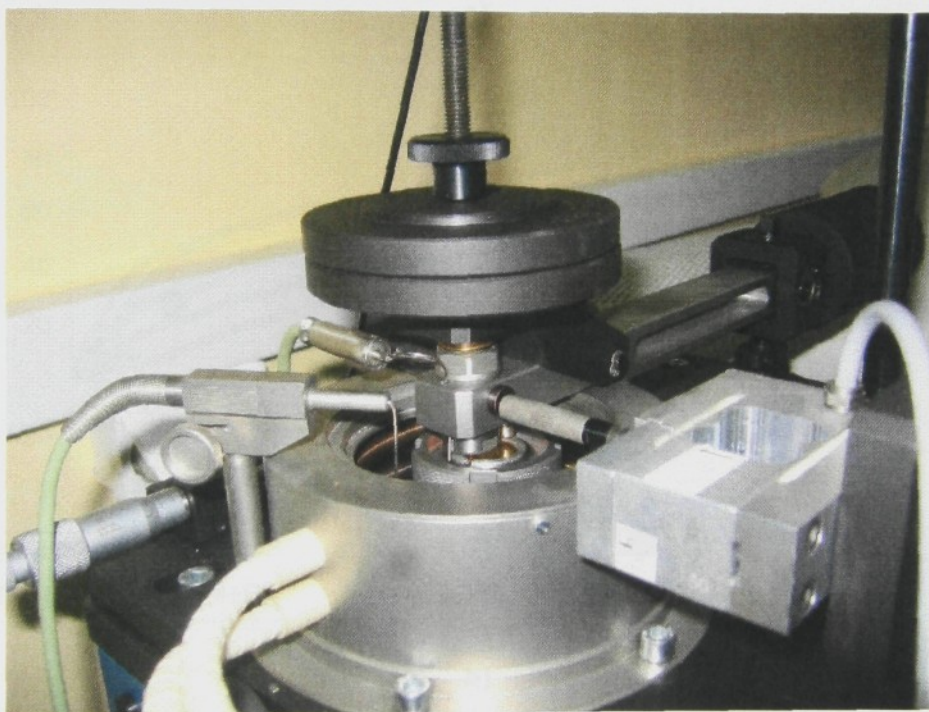
Optimalizace parametrů procesu pro zkušební vzorky se substrátem ČSN 41 9436 s vytvořenou PVD vrstvou nebyla příliš úspěšná a vytvoření DLC vrstev metodou MW/RF PACVD se podařilo pouze v případě PVD vrstev Si a G.

Tab. 15 Parametry procesů vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD

Vzorek č.		P_{MW} [W]	V_b [V]	P_{RF} [W]	τ [min]	Q_{CH_4} [sccm]
2	Čištění	300	200	80	30	-
	Depozice	300	200	110	10	20
3	Čištění	300	200	80	30	-
	Depozice	300	100	80	10	60
4	Čištění	300	200	80	30	-
	Depozice	300	300	180	10	60
5	Čištění	300	200	80	30	-
	Depozice	300	200	110	10	60
77	Čištění 1	450	400	200	20	-
	Čištění 2	450	700	300	5	-
	Depozice	450	500	400	5	60
78	Čištění	300	200	80	30	-
	Depozice	300	300	180	5	60
MT 13	Čištění	300	200	80	14	-
	Depozice	300	400	280	4	60
Si 19	Čištění	300	200	80	14	-
	Depozice	300	400	280	4	60
G 14	Čištění	300	200	80	14	-
	Depozice	300	400	280	4	60
TiN 6	Čištění	300	200	80	14	-
	Depozice	300	400	280	4	60

4.2.5 Hodnocení tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“

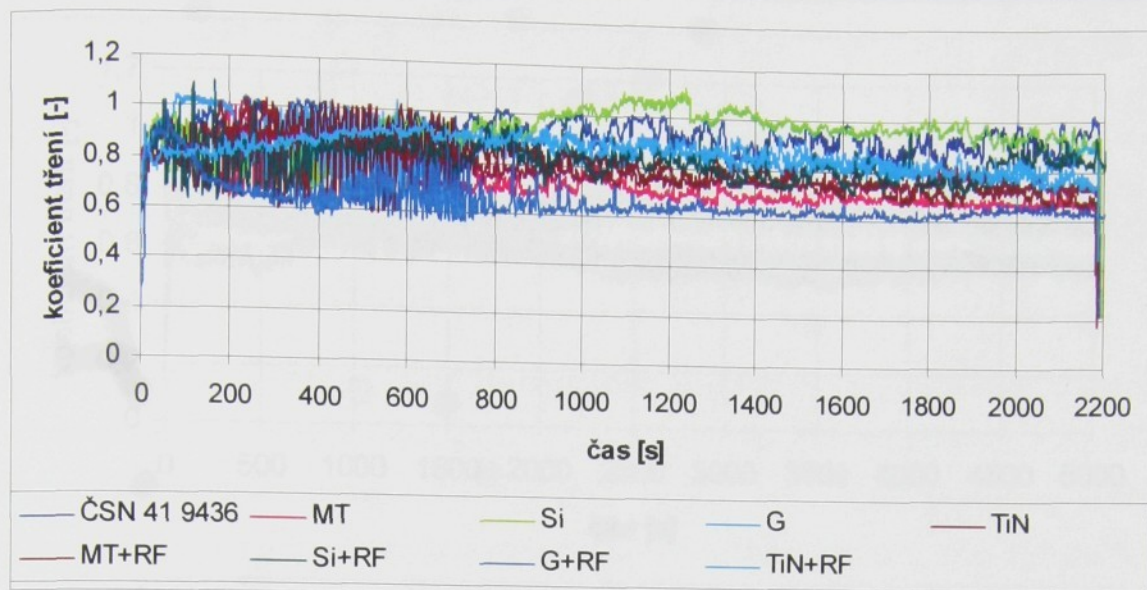
Hodnocení tribologických vlastností vrstev DLC bylo provedeno v laboratořích CoE PŁ. Vhodnou zkouškou pro zjištění tribologických vlastností materiálu je zkouška metodou „Ball-on-Disc“. Vzorek byl rotačně upnut a otáčky nastaveny na 136 rpm. Ve směru osy z byla ve vzdálenosti 7 mm od osy rotace na vzorek přitlačována kulička z oceli LH 15 PN H84041, ekvivalent české normy odpovídá ČSN 41 4100 popř. ČSN 41 4109. Ve směru osy z působila na vzorek normálová síla, kterou je možno regulovat hmotností závaží. Detail zařízení pro zkoušku viz Obr. 27.



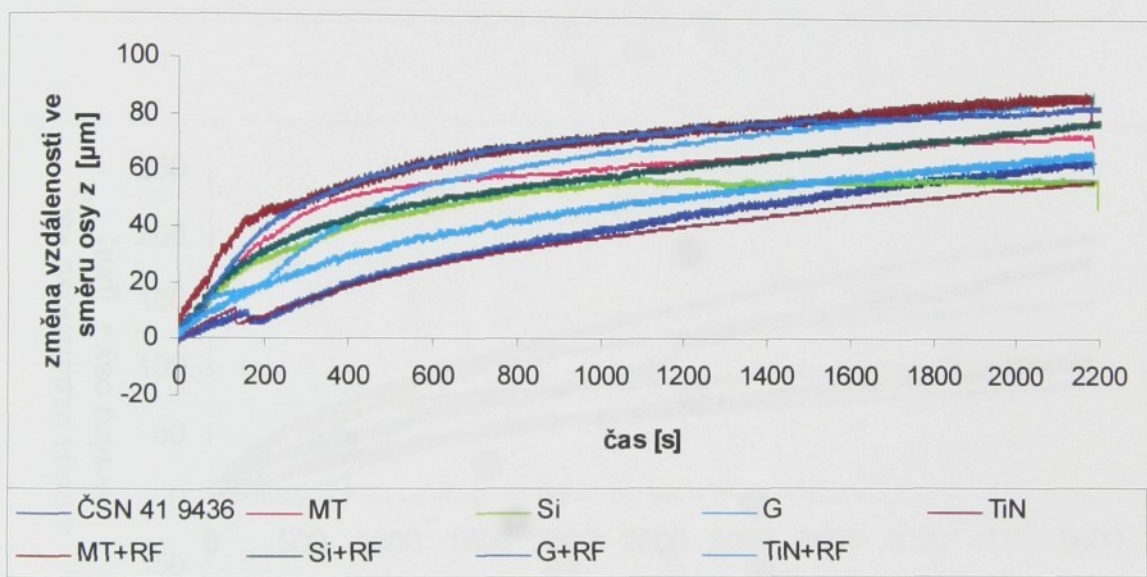
Obr. 27 Detail zařízení pro zkoušku metodou „Ball-On-Disc“; laboratoř CoE PŁ

Byla snímána hodnota třecí síly, teplota v komoře během testu a změna polohy kuličky ve směru osy z . Ze známých hodnot F_T a F_N lze dopočítat hodnoty koeficientu tření [54, 55, 56, 57].

Zkušební vzorky povlakované metodou PVD a následně RF PACVD byly testovány při $F_N = 5$ N po dobu 5000 otáček (cca 40 minut), zkušební vzorky povlakované metodou MW/RF PACVD při $F_N = 10$ N po dobu 11500 otáček (cca 90 minut). Průběhy zkoušek pro jednotlivé vzorky viz Příloha 6 [54, 55].



a)

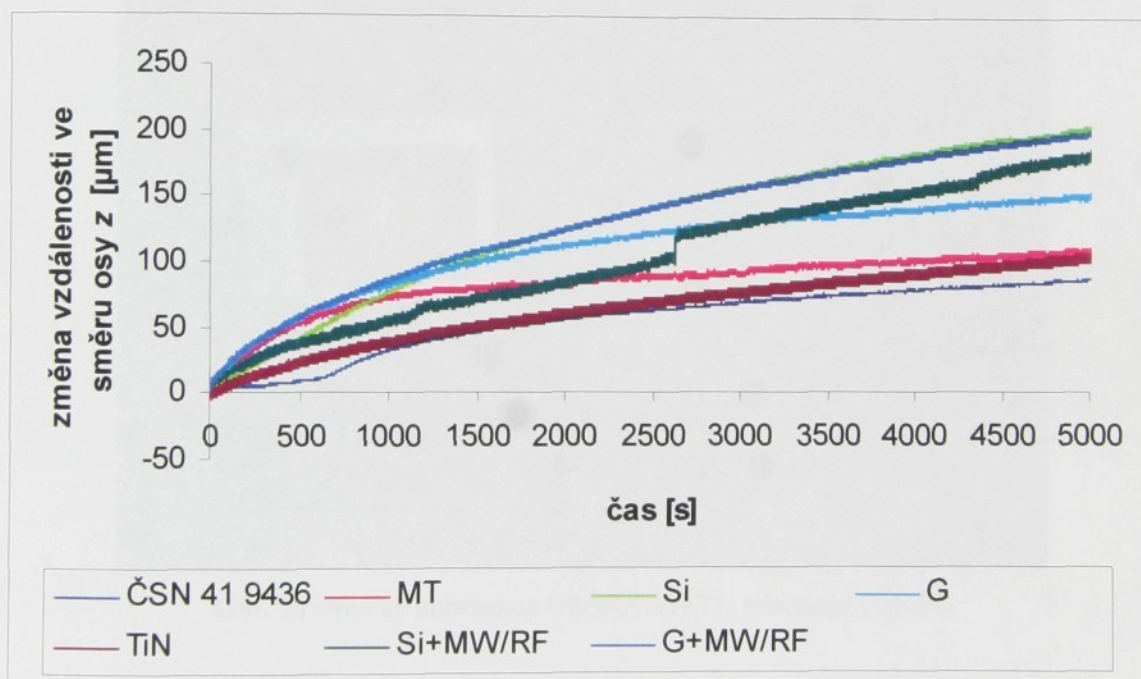
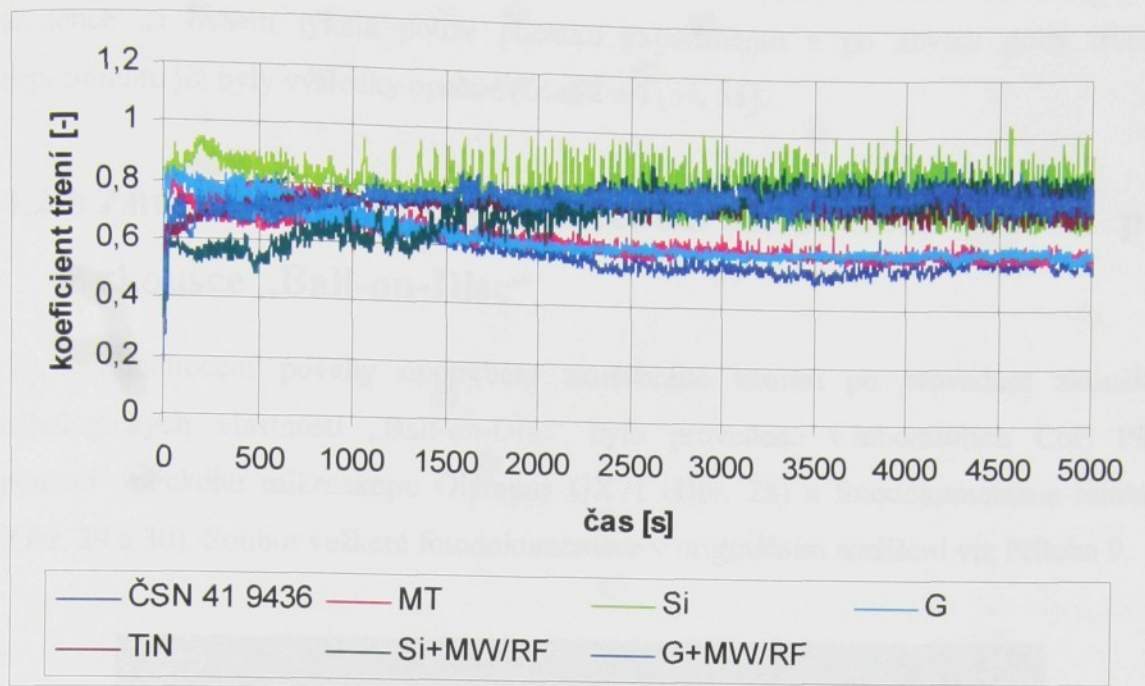


b)

Graf 1 Zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$; a) vypočtená hodnota koeficientu tření,

b) změna vzdálenosti kuličky ve směru osy z

Při $F_N = 5 \text{ N}$ vykazovaly třecí dvojice povlakovaný vzorek - ocelová kulička u dvou typů vrstev vytvářených metodou PVD zpočátku lehce horší hodnoty koeficientu tření než třecí dvojice ocel - ocelová kulička. Během počáteční fáze trvání experimentu se však tyto hodnoty přiblížili hodnotám třecí dvojice ocel - ocelová kulička a v převážné části trvání experimentu byl již trend takový, že lepších hodnot dosahovaly bez výjimky třecí dvojice povlakovaný vzorek - ocelová kulička (Graf 1 a)) [54, 55]



Graf 2 Zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 10 \text{ N}$; a) vypočtená hodnota koeficientu tření,

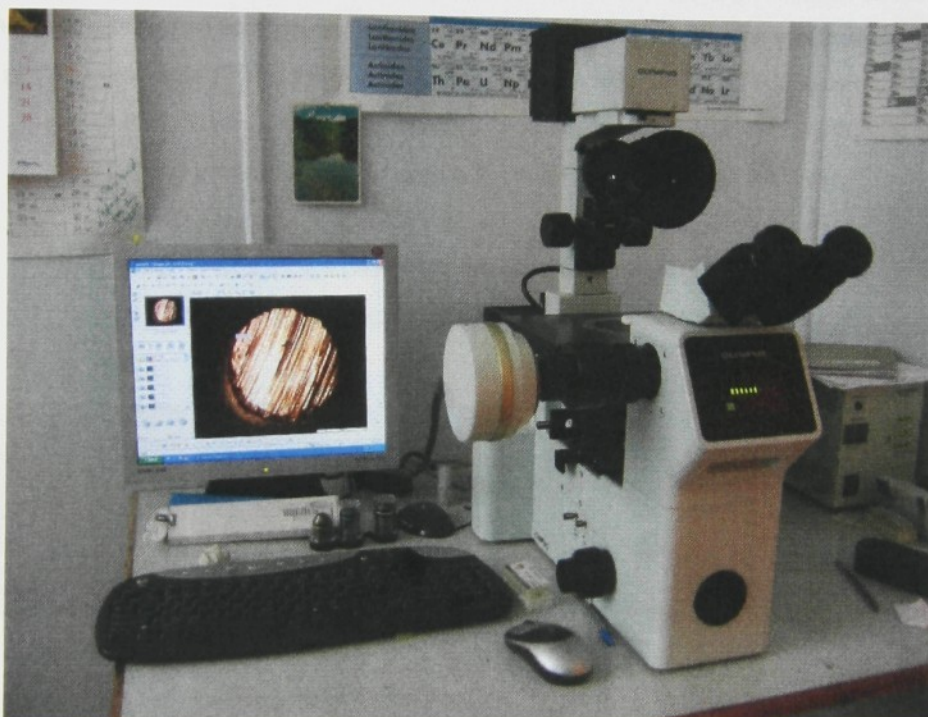
b) změna vzdálenosti kuličky ve směru osy z

Během testů tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ při $F_N = 10 \text{ N}$ vykazovaly třecí dvojice povlakovaný vzorek - ocelová kulička lepší hodnoty koeficientu tření než třecí dvojice ocel (nepovlakovaný vzorek) - ocelová kulička. Tato

tendence se ovšem týkala pouze počátku experimentu a po zbytek doby trvání experimentu již byly výsledky opačné (Graf 2 a)) [54, 55].

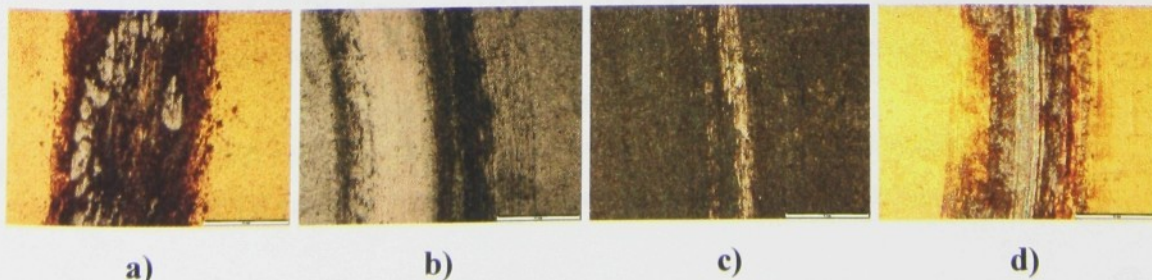
4.2.6 Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků po zkoušce „Ball-on-Disc“

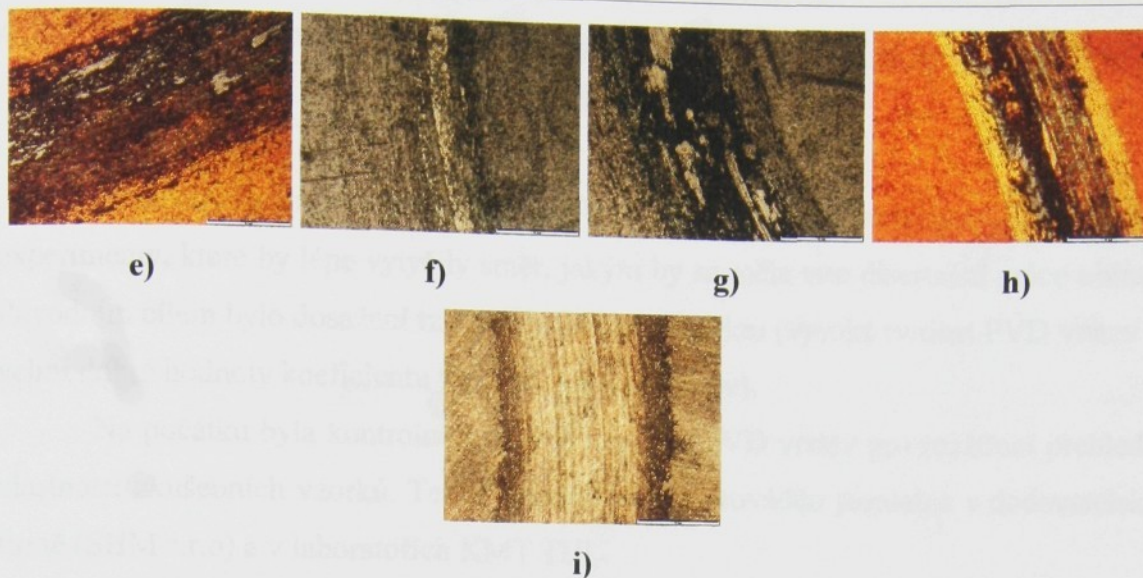
Zhodnocení povahy opotřebení zkušebního vzorku po provedení zkoušky tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ bylo provedeno v laboratořích CoE PĚ, pomocí optického mikroskopu Olympus GX71 (Obr. 28) a fotodokumentace tamtéž (Obr. 29 a 30). Soubor veškeré fotodokumentace v originálním rozlišení viz Příloha 9.



Obr. 28 Optický mikroskop Olympus GX71; laboratoř CoE PĚ

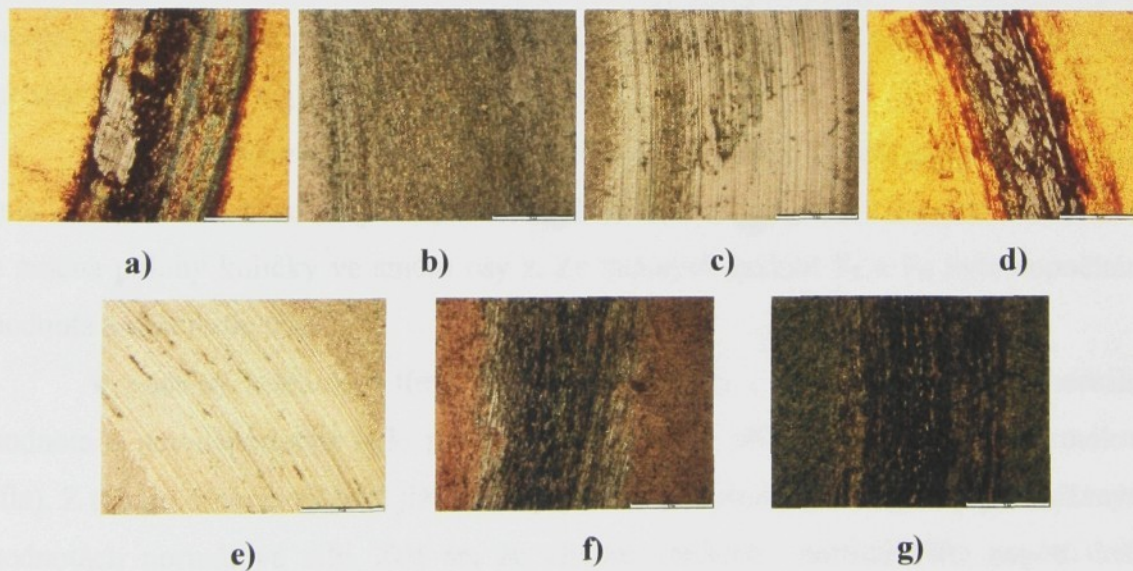
Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace korespondují s průběhy zkoušek tribologických vlastností „Ball-on-Disc“.





Obr. 29 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebního vzorku po zkoušce tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$;

- a) PVD vrstva MT, b) PVD vrstva Si, c) PVD vrstva G, d) PVD vrstva TiN,
 e) PVD vrstva MT + DLC vrstva vytvořená metodou RF PACVD,
 f) PVD vrstva Si + DLC vrstva vytvořená metodou RF PACVD,
 g) PVD vrstva G + DLC vrstva vytvořená metodou RF PACVD,
 g) PVD vrstva TiN + DLC vrstva vytvořená metodou RF PACVD,
 i) nepovlakovaný substrát ČSN 41 9436



Obr. 30 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebního vzorku po zkoušce tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 10 \text{ N}$;

- a) PVD vrstva MT, b) PVD vrstva Si, c) PVD vrstva G, d) PVD vrstva TiN,
 e) nepovlakovaný substrát ČSN 41 9436,
 f) PVD vrstva Si + DLC vrstva vytvořená metodou MW/RF PACVD,
 g) PVD vrstva G + DLC vrstva vytvořená metodou MW/RF PACVD

4.2.7 Diskuse výsledků získaných testováním substrátu ČSN 41 9436

Testování vzorků ze substrátu ČSN 41 9436 bylo zamýšleno jako vstupní experimenty, které by lépe vytyčily směr, jakým by se měla tato disertační práce ubírat. Původním cílem bylo dosažení tzv. sandwichového efektu (vysoká tvrdost PVD vrstev a velmi dobré hodnoty koeficientu tření uhlíkových vrstev).

Na počátku byla kontrolně změřena tloušťka PVD vrstev pro rozšíření přehledu vlastností zkušebních vzorků. Tento experiment byl prováděn paralelně v dodavatelské firmě (SHM s.r.o) a v laboratořích KMT TUL.

Dále byla též měřena drsnost samotného substrátu a substrátu s vytvořenou PVD vrstvou. V měřeném souboru nebyly zjištěny žádné zásadní odchylky, které by poukazovaly na nevhodnost následného použití konkrétních vzorků.

I přes snahu zkušených pracovníků CoE PL se nepodařila pro všechny zkušební vzorky optimalizace parametrů procesu, konkrétně vytváření DLC vrstev metodou MW/RF PACVD na PVD vrstvách MT a TiN, ale i na samotném substrátu. Z tohoto dílčího neúspěchu vyplývá, že tento materiál substrátu není příliš univerzální a pro budoucí praktické aplikace a pro účely této disertační práce bude lépe zaměřit se na materiál, u kterého se problémy s optimalizací procesu vyskytují v podstatně menší míře nebo pokud možno výjimečně.

Zkušební vzorky byly dále podrobeny zkoušce tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“. Byla snímána hodnota třecí síly, teplota v komoře během testu a změna polohy kuličky ve směru osy z. Ze známých hodnot F_T a F_N byla dopočítána hodnota koeficientu tření.

Vypočtený koeficient tření však vychází místy i vyšší než 1 což je nerealná hodnota – pravděpodobně bylo pro testování zvoleno příliš velké zatížení (normálová síla). Z tohoto důvodu se také již všechny ostatní experimenty odehrávaly při snížených hodnotách normálové síly. Zdá se, že vlivem velikosti normálového napětí došlo k narušení PVD vrstev a protože nedošlo během experimentu k odstranění tvrdých částecek, způsobily během zkoušky výrazné zhoršení hodnoty koeficientu tření i opotřebení. Také volba kombinace PVD vrstev a DLC vrstev bez jejich difúzního spojení se nejevila jako příliš výhodná.

Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace odpovídají průběhu zkoušek tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“.

Protože cílem práce bylo zkoumat vlastnosti vrstev jako bariérních z hlediska jejich tribologických vlastností se zaměřením převážně do oblasti automobilového průmyslu, nebyly hodnoty F_N pro následující experimenty sníženy. Snaha o přiblížení se co nejvíce reálnému použití v automobilovém průmyslu (např. hřídel v motoru) vedla dohodu, že všechny ostatní experimenty již budou prováděny při hodnotách $F_N = 5 \text{ N}$ a dojde ke změně substrátu na materiál, který je skutečně používán pro reálné součásti automobilu.

4.3 Substrát ČSN 41 5260

Materiál ČSN 41 5260 je Mn-Cr-V ocel k zušlechťování s oblastí použití pro namáhané strojní součásti silničních motorových vozidel, čepy, pružiny, hřídele, vřetena, poloosy a pístnice [50]. Na substrátu byly vytvořeny vrstvy DLC metodami RF PACVD a MW/RF PACVD ve spolupráci s CoE PŁ. Počty vzorků jsou uvedeny v Tab. 16.

Některé z experimentů byly použity jako podklad pro vypracování bakalářské práce Bartoníček P.: Ověření povlaků snižujících opotřebení třecích dvojic (Examination of contact layers reducing friction pair wear) – obhájeno 06/2006 na Katedře materiálu, Technická univerzita v Liberci.

Tab. 16 Počty vzorků substrátu ČSN 41 5260

	Metoda	Počet vzorků k dispozici
Substrát ČSN 41 5260	nepovlakováno	3
	RF PACVD	3
	MW/RF PACVD	1

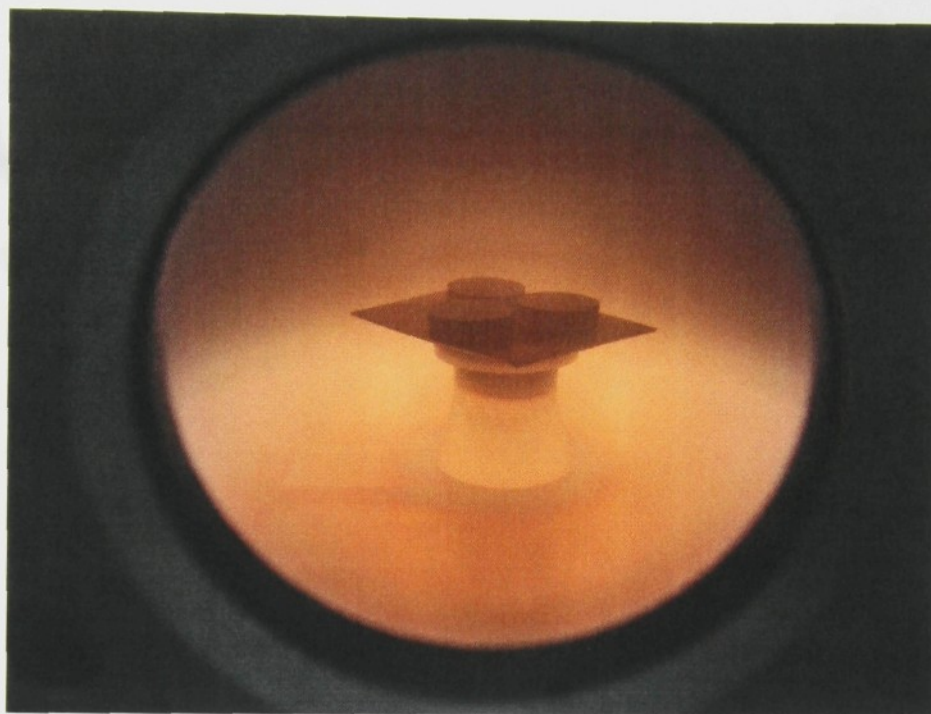
4.3.1 Vytváření vrstev metodou RF PACVD

Vytváření vrstev DLC metodou RF PACVD bylo provedeno v laboratořích CoE PŁ. Parametry procesů (Tab. 17) byly voleny na základě zkušeností členů týmu CoE PŁ, pracovním plynem byl metan. Na Obr. 31 je detail zkušebních vzorků během procesu vytváření uhlíkových vrstev DLC metodou RF PACVD.

Tab. 17 Parametry procesů vytváření vrstev metodou RF PACVD

Vzorek č.		V_b [V]	τ [min]	Q_{CH_4} [sccm]
4	Čištění	700	15	-
	Depozice	700	30	20
9	Čištění	700	15	-
	Depozice	700	30	20

11	Čištění	700	15	-
	Depozice	700	30	20



Obr. 31 Detail zkušebních vzorků během procesu vytváření uhlíkových vrstev metodou RF PACVD; laboratoř CoE PL

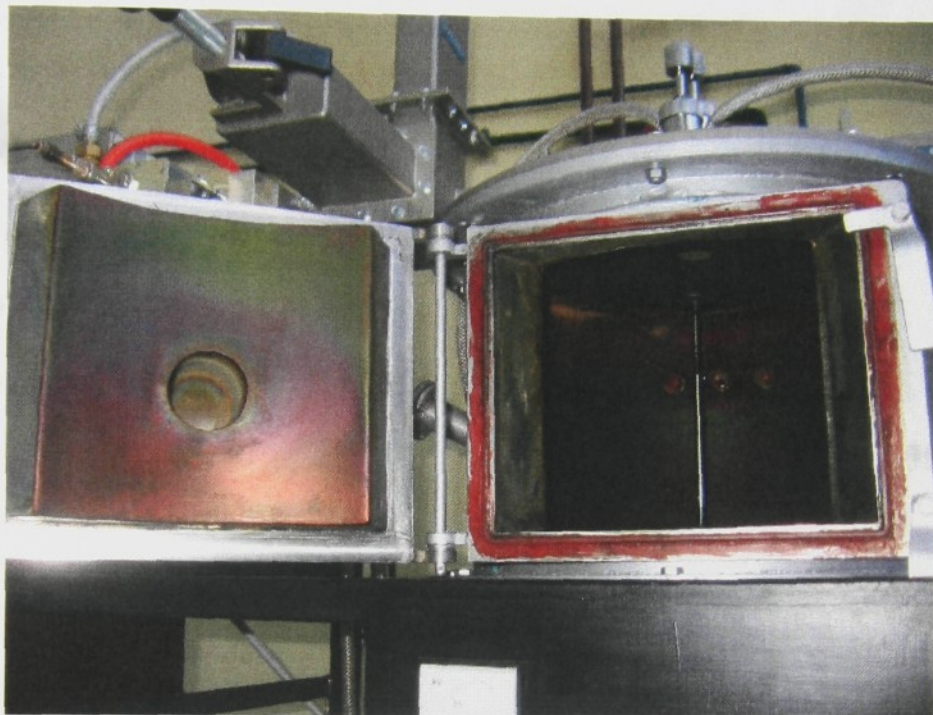
4.3.2 Vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD

Nanášení vrstev DLC metodou RF PACVD bylo uskutečněno v laboratořích CoE PL. Volba parametrů procesu (Tab. 18) se řídila zkušenostmi členů týmu CoE PL. Jako pracovní plyn byl použit metan. Detail povlakovací komory pro vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD viz Obr. 32.

Tab. 18 Parametry procesů vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD

Vzorek č.		P_{MW} [W]	V_b [V]	P_{RF} [W]	τ [min]	Q_{CH_4} [sccm]
13	Čištění	300	700	250	30	-
	Depozice	300	500	400	10	60

Vytvoření DLC vrstev metodou MW/RF PACVD bylo úspěšné pouze v jednom případě. Po zhodnocení okolností a výsledků „Ball-on-Disc“ testu již nebylo věnováno úsilí dalším pokusům o optimalizaci parametrů procesu.



Obr. 32 Povlakovací komora pro vytváření DLC vrstev metodou MW/RF PACVD; laboratoř CoE PŁ

4.3.3 Hodnocení tribologických vlastností metodou

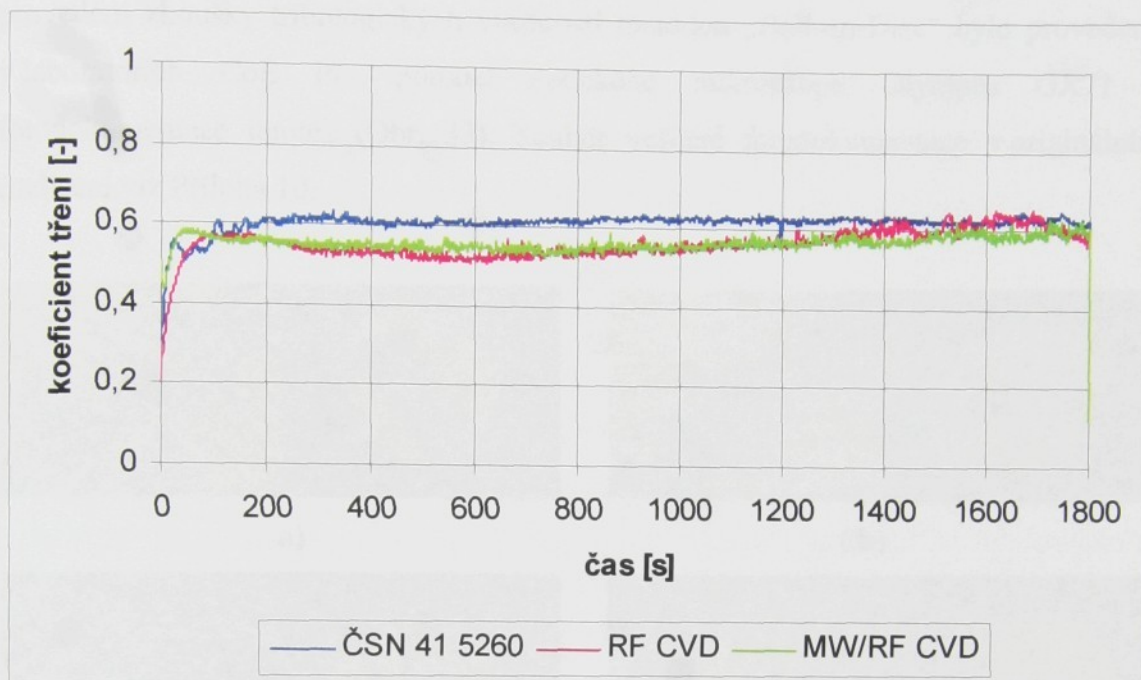
„Ball-on-Disc“

Hodnocení tribologických vlastností vrstev DLC bylo provedeno v laboratořích CoE PŁ. Vzorek byl rotačně upnut a otáčky stanoveny na 136 rpm. Ve směru osy z byla ve vzdálenosti 7 mm od osy rotace na vzorek přitlačována kulička z oceli ŁH 15 PN H84041, ekvivalent české normy odpovídá ČSN 41 4100 popř. ČSN 41 4109.

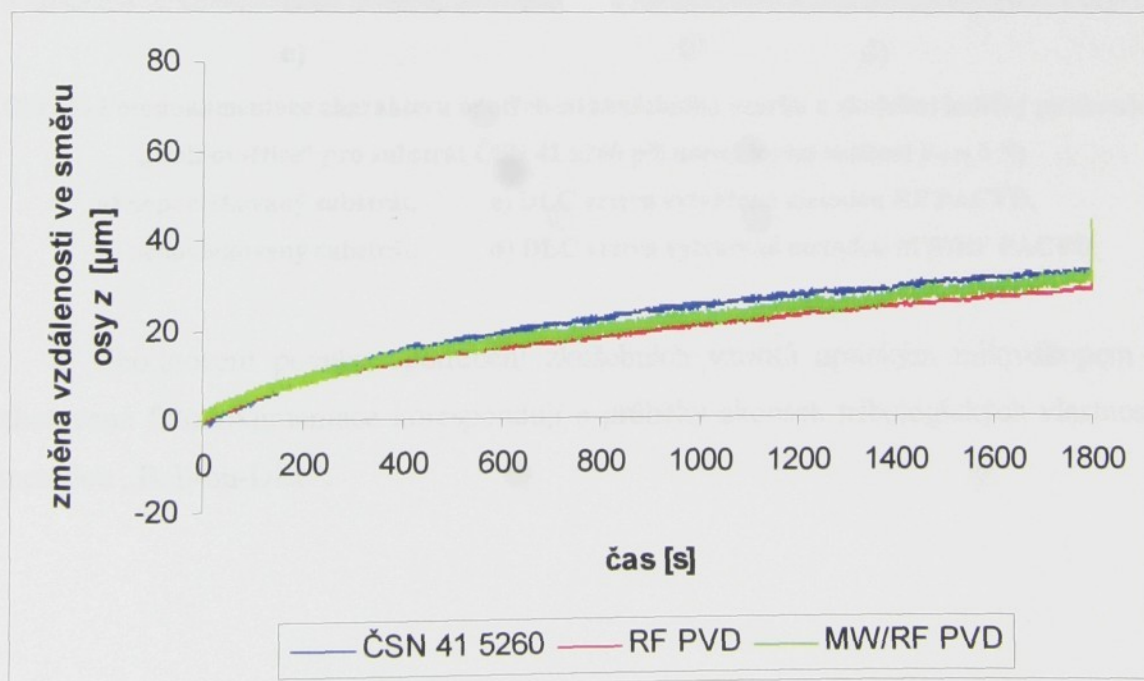
Zkušební vzorky povlakované metodami RF PACVD a MW/RF PACVD byly testovány při $F_N = 5$ N po dobu 30 minut (cca 4100 otáček). Průběhy zkoušek pro jednotlivé vzorky viz Příloha 7.

Třecí dvojice povlakovaný vzorek - ocelová kulička vykazovaly u obou typů DLC vrstev zpočátku nepatrně horší hodnoty koeficientu tření než třecí dvojice ocel - ocelová kulička. Během počáteční fáze trvání experimentu se však tyto hodnoty přiblížili hodnotám třecí dvojice ocel - ocelová kulička a v převážné části trvání experimentu byl již trend takový, že lepších hodnot dosahovaly bez výjimky třecí

dvojice povlakovaný vzorek - ocelová kulička. Ke konci doby trvání experimentu došlo k vyrovnání hodnot koeficientu tření dvojic povlakovaný vzorek - ocelová kulička i ocel - ocelová kulička (Graf 3 a)). [56]



a)

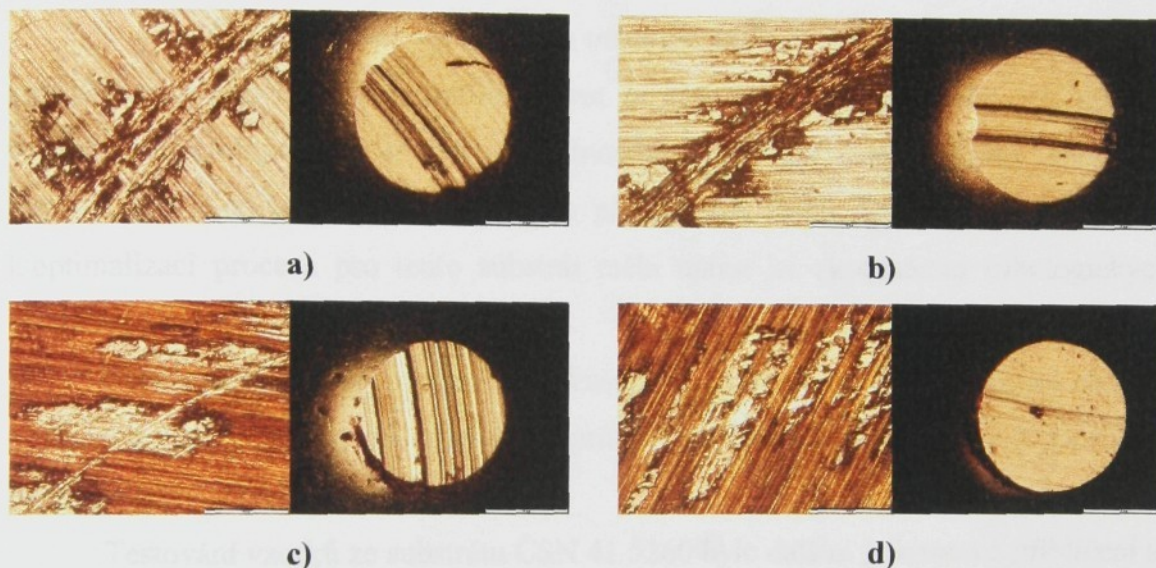


b)

Graf 3 Zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 5260 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$; a) vypočtená hodnota koeficientu tření, b) změna vzdálenosti kuličky ve směru osy z

4.3.4 Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků po zkoušce „Ball-on-Disc“

Zhodnocení povahy opotřebení zkušebního vzorku a přitlačované kuličky po provedení zkoušky tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ bylo provedeno v laboratořích CoE PL, pomocí optického mikroskopu Olympus GX71 a fotodokumentace tamtéž (Obr. 33). Soubor veškeré fotodokumentace v originálním rozlišení viz Příloha 10.



Obr. 33 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebního vzorku a zkušební kuličky po zkoušce „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 5260 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$;

a) nepovlakovaný substrát,

c) DLC vrstva vytvořená metodou RF PACVD,

b) nepovlakovaný substrát,

d) DLC vrstva vytvořená metodou MW/RF PACVD

Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace korespondují s průběhy zkoušek tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“.

4.3.5 Diskuse výsledků získaných testováním substrátu ČSN 41 5260

Materiál ČSN 41 5260 je Mn-Cr-V ocel k zušlechťování s oblastí použití pro namáhané strojní součásti silničních motorových vozidel.

Na zkušebních vzorcích byly vytvořeny DLC vrstvy metodou RF PACVD bez výrazných problémů a při testování tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ i při následném hodnocení povahy opotřebení zkušebního vzorku a přitlačované kuličky vykazovaly dobré výsledky.

V případě DLC vrstev vytvářených metodou MW/RF PACVD však nastaly jisté komplikace a nebylo možno optimalizovat proces jejich vytváření tak, aby vznikla vrstva s plnohodnotnými užitnými vlastnostmi. Zkouška tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ jenom potvrdila předpoklad, že by se pozornost spíše než k optimalizaci procesu pro tento substrát měla upírat ke zkoumáním tribologických vlastností jiného povlakovaného materiálu.

Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace odpovídají průběhům zkoušek tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“.

Testování vzorků ze substrátu ČSN 41 5260 bylo dalším pokusem o přiblížení se reálnému použití strojní součásti v automobilovém průmyslu. Ani v tomto případě volba materiálu substrátu nebyla ideální a proto se znovu přistoupilo k volbě jiného materiálu.

4.4 Substrát ČSN 41 2050

Ocel ČSN 41 2050 je uhlíková ocel k zušlechťování a povrchovému kalení s oblastí použití pro hřídele těžních strojů, turbokompresorů a karuselů, větší ozubená kola, šneky, ozubené věnce, rotory šroubových kompresorů, ojnice, pístnice, vřetena, plunžry, písty, čepy, šrouby, dopravní válečky, lamely spojek, kladičky, lůžka, spojovací součásti, unašeče aj. [50]. Přípravě zkušebních vzorků z tohoto substrátu byla po zkušenostech z předchozích experimentů věnována největší pozornost. Zkušební vzorky byly zušlechtěny na 46 - 53 HRC – kaleny z 860 °C do vody a následně popuštěny 1 hodinu na teplotě 530 °C a volně ochlazeny na vzduchu. Poté následovalo stejně jako u ostatních vzorků povlakování vrstvami DLC pomocí metod RF PACVD a MW/RF PACVD a dále pak vytváření gradientových uhlíkových vrstev Ti:C metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering a sulfonitridace taktéž ve spolupráci s CoE PL. Plánované rozdělení vzorků ze základního materiálu ČSN 41 2050 je v Tab. 19.

Tab. 19 Plánované rozdělení vzorků substrátu ČSN 41 2050

	Metoda	Počet vzorků k dispozici
Substrát ČSN 41 2050	nepovlakováno	3
	RF PACVD	6
	MW/RF PACVD	8
	sulfonitridace	6
	RF PACVD/DC Magnetron Sputtering	7

Nepovlakované vzorky byly označeny římskými číslicemi I – XXX.:

I - VI.....metoda MW/RF PACVD

VII - XII.....sulfonitridace

XIII - XIX.....metoda RF PACVD/DC Magnetron Sputtering

XX – XXII.....nepovlakováno

XXIII - XXIV.....metoda MW/RF PACVD

XXV – XXX.....metoda RF PACVD.

4.4.1 Měření drsnosti

Měření drsnosti povrchu zkušebních vzorků bylo provedeno v laboratořích CoE PŁ. Profilometrem Hommel Tester T 1000 (Obr. 34) byla měřena drsnost náhodně vybraného souboru 8 vzorků (XXIII – XXX) z materiálu ČSN 41 2050.



Obr. 34 Dotkový profilometr Hommel Tester T1000; laboratoř CoE PŁ

Tab. 20 Měření drsnosti základního materiálu ČSN 41 2050

Vzorek č.	R_{a1} [μm]	R_{a2} [μm]	R_{a3} [μm]	R_a [μm]
XXIII	0,47	0,49	0,48	$0,48 \pm 0,01$
XXIV	0,51	0,52	0,49	$0,51 \pm 0,02$
XXV	0,54	0,59	0,41	$0,51 \pm 0,09$
XXVI	0,58	0,53	0,61	$0,57 \pm 0,04$
XXVII	0,61	0,58	0,68	$0,62 \pm 0,05$
XXVIII	0,50	0,50	0,49	$0,50 \pm 0,01$
XXIX	0,45	0,59	0,44	$0,49 \pm 0,08$
XXIX	0,41	0,49	0,50	$0,47 \pm 0,05$
Průměrná hodnota R_a souboru vzorků:				$0,52 \pm 0,05$

Parametry testu: vyhodnocovaná délka $L_t = 4,8$ mm je rozdělena na 6 dílčích stejně velkých základních délek $L_c = 0,8$ mm. Výsledná hodnota aritmetické střední hodnoty drsnosti R_a (Tab. 20) je průměrnou hodnotou ze 3 měření. Jednotlivé naměřené hodnoty viz Příloha 5.

Cílem experimentu bylo ověřit, zda hodnoty drsností substrátu korespondují s hodnotami drsností reálných strojních součástí. Tato základní podmínka byla splněna a následně se proto přistoupilo k vytváření uhlíkových vrstev na substrátu.

4.4.2 Vytváření vrstev metodou RF PACVD

Vytváření vrstev DLC metodou RF PACVD na substrátu ČSN 41 2050 bylo provedeno taktéž v laboratořích CoE PĚ. Při volbě parametrů procesu (Tab. 21) bylo přihlédnuto ke zkušenostem členů týmu CoE PĚ, pracovním plynem byl metan. Na Obr. 35 je ukázáno rozmístění zkušebních vzorků na elektrodě před vytvářením uhlíkových vrstev metodou RF PACVD.



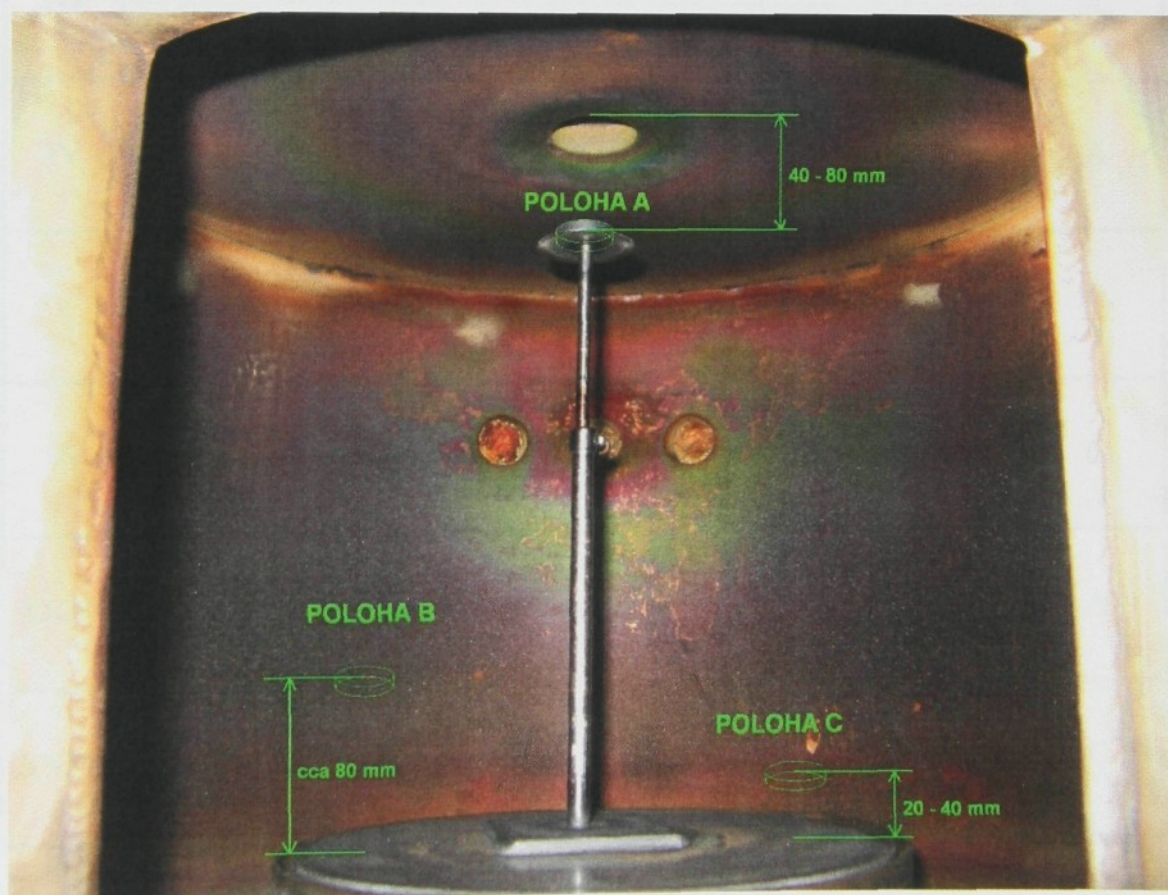
Obr. 35 Zkušební vzorky na elektrodě; laboratoř CoE PĚ

Tab. 21 Parametry procesů vytváření vrstev metodou RF PACVD

Vzorek č.			V_b [V]	τ [min]	Q_{CH_4} [sccm]
XXV	Proces 1	Čištění	720	10	-
XXVI		Depozice	720	15	20
XXVII					
XXVIII	Proces 2	Čištění	720	16	-
XXIX		Depozice	720	15	30
XXX					

4.4.3 Vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD

Vytváření vrstev DLC metodou MW/RF PACVD na zkušebních vzorcích bylo provedeno rovněž v laboratořích CoE PL.



Obr. 36 Schématické znázornění poloh vzorků v povlakovací komoře během procesů MW/RF PACVD; laboratoř CoE PL

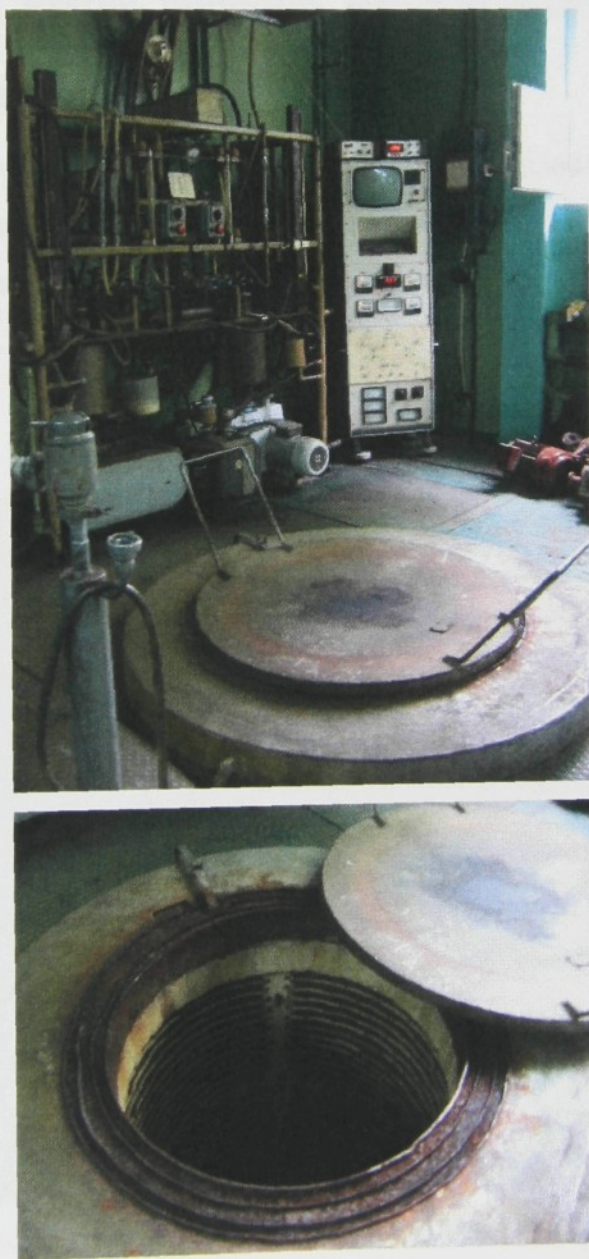
Při volbě parametrů procesu (Tab. 22) byly opět využity zkušenosti členů týmu CoE PL. Pracovním plynem při čištění byl argon, pro depozici metan. Polohy zkušebních vzorků v komoře během procesu vytváření DLC vrstvy jsou schématicky znázorněny na Obr. 36.

Tab. 22 Parametry procesů vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD

Vzorek č.		P_{MW} [W]	V_b [V]	P_{RF} [W]	τ [min]	Q_{Ar} [sccm]	Q_{CH_4} [sccm]	Poloha v komoře
I	Čištění	600	850	1000	10	-	-	A
	Depozice	600	650	1000	5	-	20	
II	Čištění	300	750 - 800	500	40	5 - 10	-	B
	Depozice	300	750 - 800	1000	10	-	20 - 10	
III	Čištění	300	700	300	30	10	-	A
	Depozice	300	750	850	15	-	20	
IV	Čištění	300	700	300	30	10	-	A
	Depozice	300	750	850	21	-	20	
V	Čištění	300	750 - 800	500	40	5 - 10	-	C
	Depozice	300	750 - 800	1000	10	-	20 - 10	
VI	Čištění	300	750 - 800	500	40	5 - 10	-	C
	Depozice	300	750 - 800	1000	30	-	20 - 10	
XXIII	Čištění	300	700	300	30	10	-	A
	Depozice	300	750	850	7,5	-	20	
XXIV	Čištění	300	750 - 800	500	40	5 - 10	-	C
	Depozice	300	750 - 800	1000	10	-	20 - 10	

4.4.4 Sulfonitridace

Sulfonitridace povrchu zkušebních vzorků se řadí k tradičním technologickým procesům chemicko-tepelného zpracování, které jsou ve strojírenství aplikovány za účelem vytvoření vrstev s příznivými tribologickými vlastnostmi. Toto bylo důvodem její realizace, neboť vznikla potřeba porovnání výsledků provedených experimentů s hodnotami získanými po tradiční metodě modifikace povrchu. Proces sulfonitridace proběhl v laboratořích katedry CoE PŁ. Zařízení pro sulfonitridaci viz Obr. 37. Jednalo se o dva typy procesů – Proces 1 je používán převážně pro litinu, Proces 2 spíše pro ocel. Parametry procesů jsou v Tab. 23.



Obr. 37 Zařízení pro sulfonitridaci; laboratoř CoE PŁ

Tab. 23 Parametry procesů sulfonitridace

Vzorek č.		T [°C]	τ [hod]
VII	Proces 1	540	5
VIII			
IX			
X	Proces 2	570	6
XI			
XII			

4.4.5 Vytváření vrstev metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering

Vytváření gradientové uhlíkové vrstvy Ti:C metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering na zkušebních vzorcích ze substrátu ČSN 41 2050 bylo uskutečněno v laboratořích CoE PL. Zařízení pro vytváření uhlíkových vrstev touto metodou viz Obr. 38, parametry procesů jsou uvedeny v Tab. 24, pracovním plynem byl metan.



Obr. 38 Zařízení pro vytváření vrstev metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering; laboratoř CoE PL

Tab. 24

Parametry procesů vytváření vrstev metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering

Vzorek č.			I_M [A]	V_b [V]	τ [min]	Q_{CH_4} [sccm]
XIII XIV XV	Proces 1	I. etapa	5	-	2	-
		II. etapa	5	300	2	20 - 40
		III. etapa	5 - 1	300	2	40
		IV. etapa	-	300	5	60
XVI XVIII XIX	Proces 2	I. etapa	5	-	4	-
		II. etapa	5	300	4	20 - 40
		III. etapa	5 - 1	300	4	40
		IV. etapa	-	300	5	60

Proces 2 byl aplikován i na vzorek XVII, avšak z dosud nezjištěných důvodů nedošlo vůbec k vytvoření vrstvy na jeho povrchu. Příčina tohoto jevu nebyla uspokojivě vysvětlena.

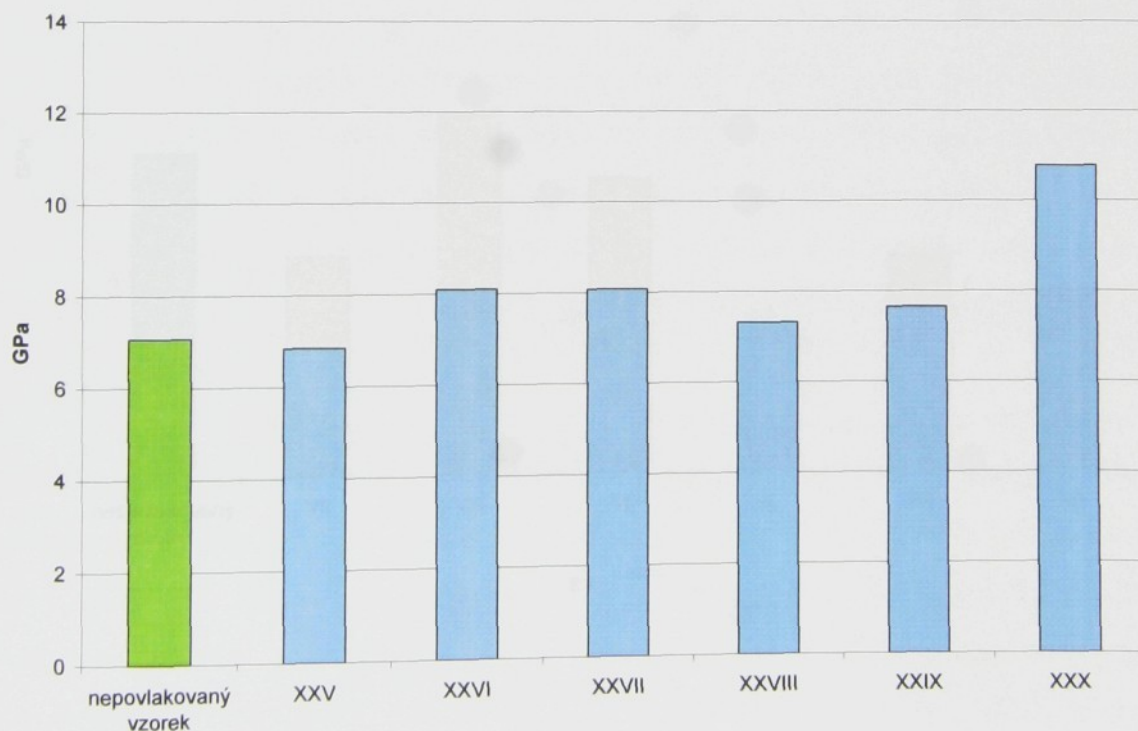
4.4.6 Nanoindentační měření tvrdosti

Nanoindentační měření tvrdosti povrchově upravených zkušebních vzorků bylo provedeno v laboratořích NTC ZČU za pomoci přístroje NanoIndenter XP (Obr. 39). Součástí vybavení přístroje je také modul CSM (*ang. Continuous Stiffness Measurement*) pro kontinuální měření tuhosti, což umožňuje určování hloubkových změn mechanických vlastností z jednoho vtisku. Jako vnikací tělísko byl použit Berkovichův indentor.

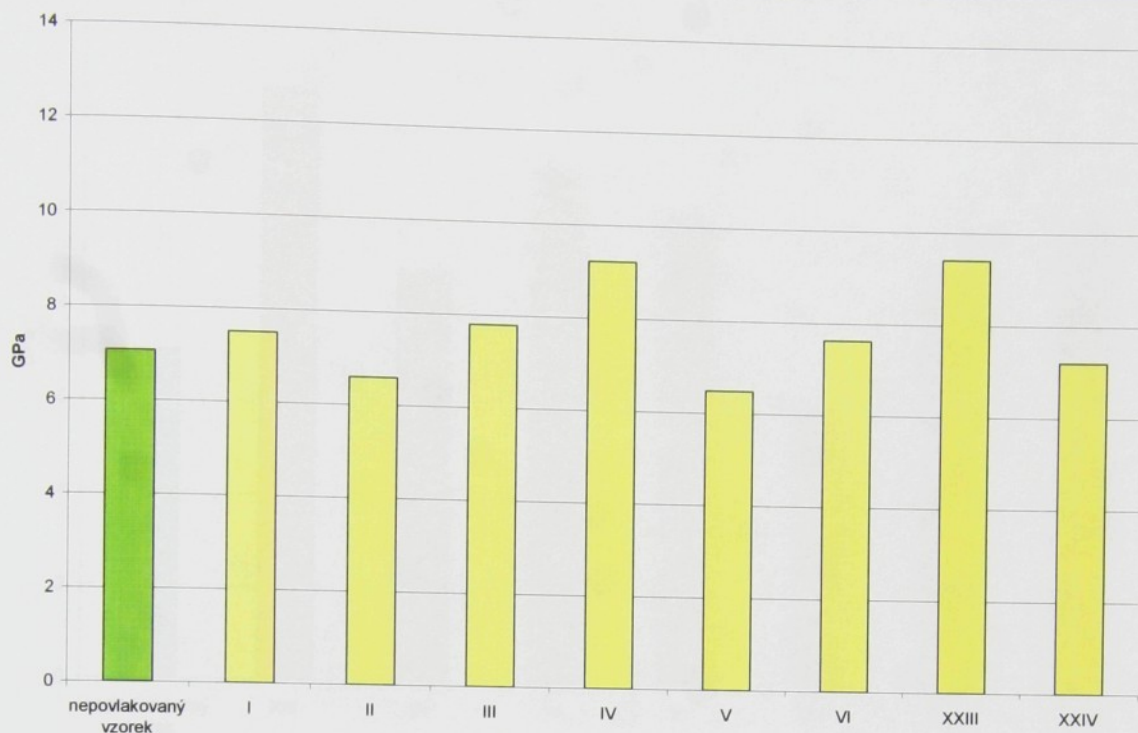


Obr. 39 NanoIndenter XP; laboratoř NTC ZČU

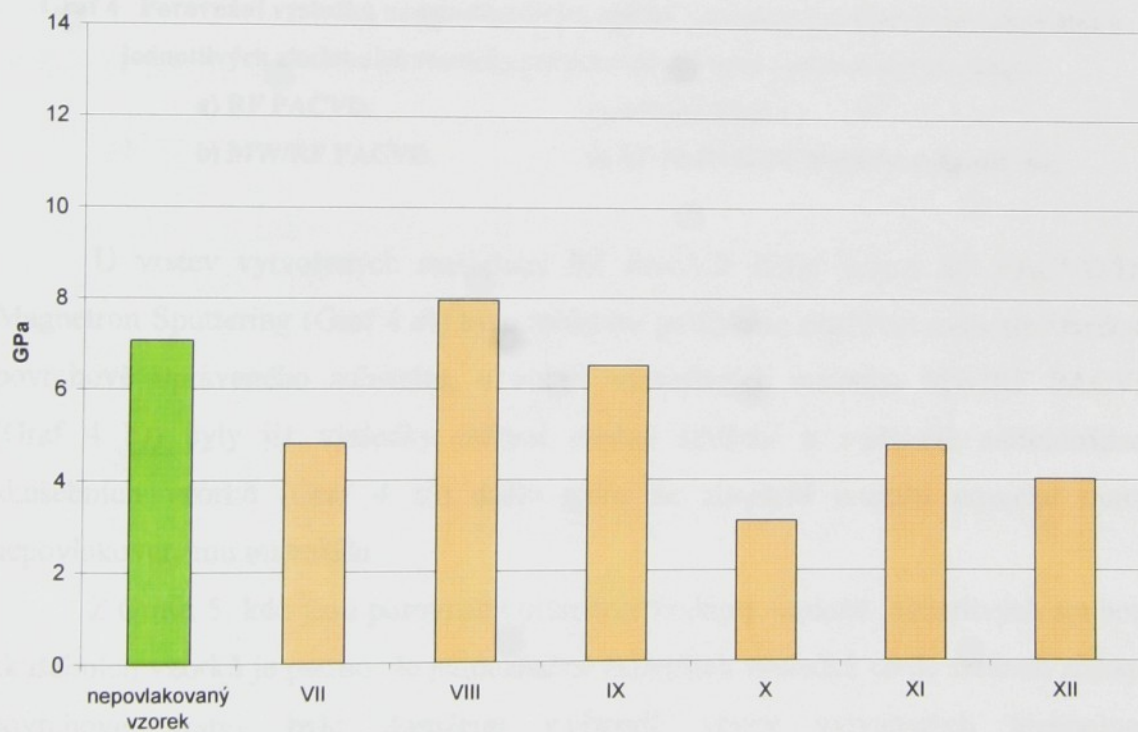
Z důvodu prevence před ovlivněním výsledků měření vlastnostmi substrátu byl jako vyhodnocovací interval zvolen 45 -100 nm, což splňuje základní kritérium relativní hloubky vtisku ($\beta = h/t < 0,1$) pro hodnocení tvrdosti u tenkých tvrdých vrstev.



a)



b)



c)



d)

Graf 4 Porovnání výsledků nanoindentačních měření tvrdosti nepovlakovaného materiálu a jednotlivých zkušebních vzorků s povrchovou úpravou vytvořenou technologií:

a) RF PACVD,

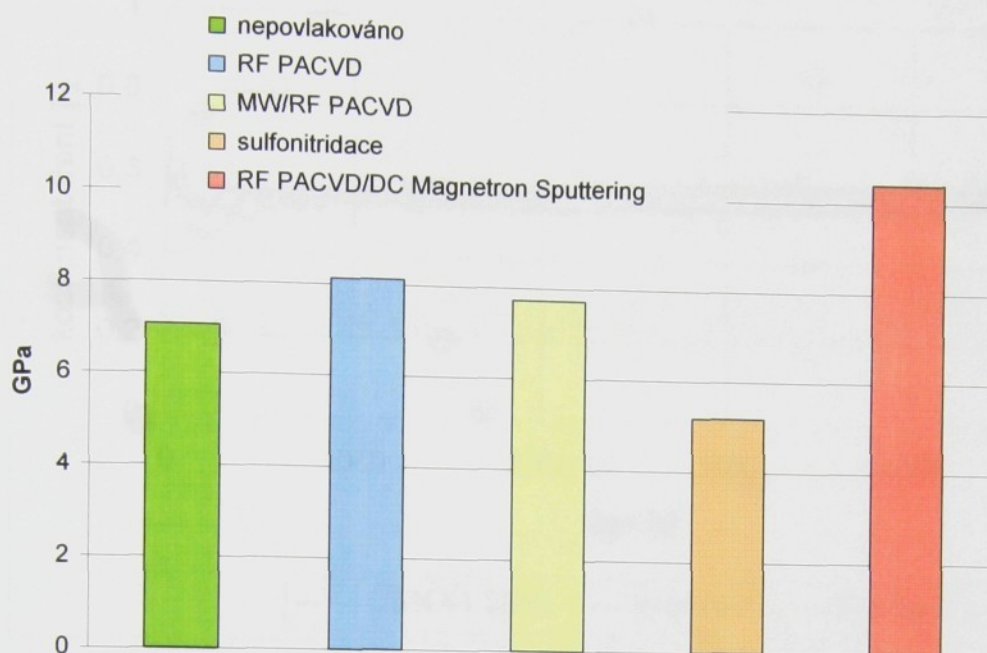
c) sulfonitridace,

b) MW/RF PACVD,

d) RF PACVD/DC Magnetron Sputtering

U vrstev vytvořených metodami RF PACVD (Graf 4a)) a RF PACVD/DC Magnetron Sputtering (Graf 4 d)) bylo měřením prokázáno pozitivní ovlivnění tvrdosti povrchově upraveného substrátu, u vrstev vytvořených metodou MW/RF PACVD (Graf 4 b)) byly již výsledky měření značně smíšené a v případě sulfonitridace zkušebních vzorků (Graf 4 c)) došlo spíše ke zhoršení tvrdosti povrchu oproti nepovlakovanému materiálu.

Z Grafu 5, kde jsou porovnány průměrné hodnoty tvrdosti jednotlivých souborů zkušebních vzorků je patrné, že jednoznačně nejlepších výsledků co do tvrdosti získané povrchové vrstvy bylo dosaženo v případě vrstev vytvářených technologií RF PACVD/DC Magnetron Sputtering (10,5 GPa) a nejhorších výsledků v případě sulfonitridovaných vzorků (5,2 GPa). Tvrdosti zkušebních vzorků s vrstevkami vytvářenými metodami RF PACVD (8,1 GPa) a MW/RF PACVD (7,7 GPa) byly obdobné jako u vzorku bez povrchové úpravy (7,1 GPa). Jednotlivé průběhy nanoindentačních měření tvrdosti viz Příloha 12.



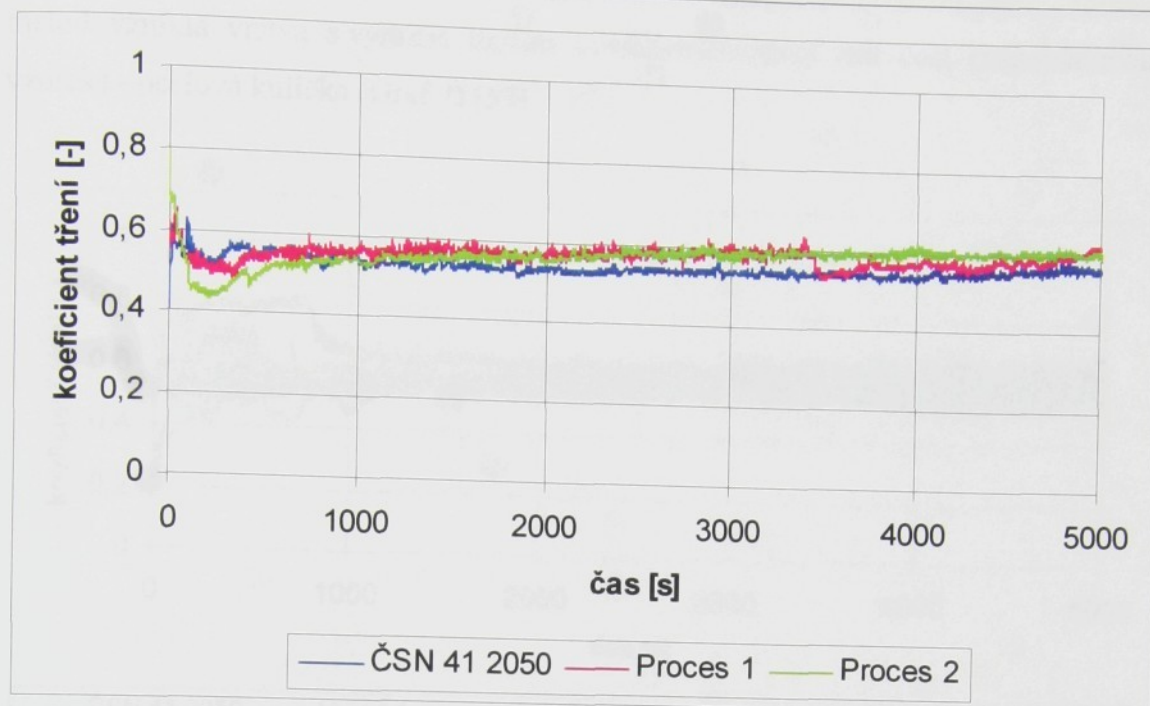
Graf 5 Průměrné hodnoty tvrdosti jednotlivých souborů zkušebních vzorků

4.4.7 Hodnocení tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“

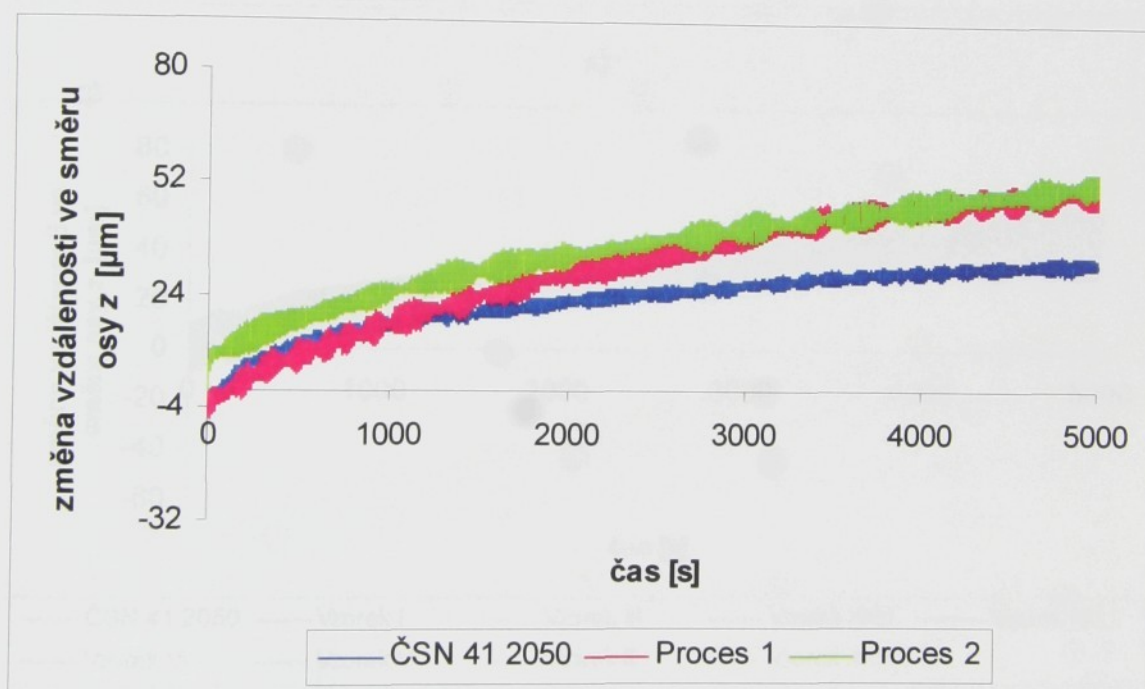
Hodnocení tribologických vlastností vrstev DLC bylo provedeno v laboratořích CoE PŁ metodou „Ball-on-Disc“. Vzorek byl rotačně upnut a otáčky nastaveny na 136 rpm. Ve směru osy z je ve vzdálenosti 7 mm od osy rotace na vzorek přitlačována kulička z oceli 1H 15 PN H84041, ekvivalent české normy odpovídá ČSN 41 4100 popř. ČSN 41 4109.

Zkušební vzorky byly testovány při $F_N = 5 \text{ N}$ po dobu 11500 otáček (cca 90 minut). Průběhy zkoušek pro jednotlivé vzorky viz Příloha 8 [57].

U DLC vrstev vytvořených metodami RF PACVD na počátku experimentu vykazovaly třecí dvojice povlakovaný vzorek - ocelová kulička u typů vrstev vytvářených oběma procesy mírně lepší hodnoty koeficientu tření než třecí dvojice ocel - ocelová kulička. Po cca 1/5 testovací doby se však hodnoty koeficientů vyrovnaly a po zbytek experimentu lepších hodnot dosahovaly dvojice ocel - ocelová kulička (Graf 6) [57].



a)



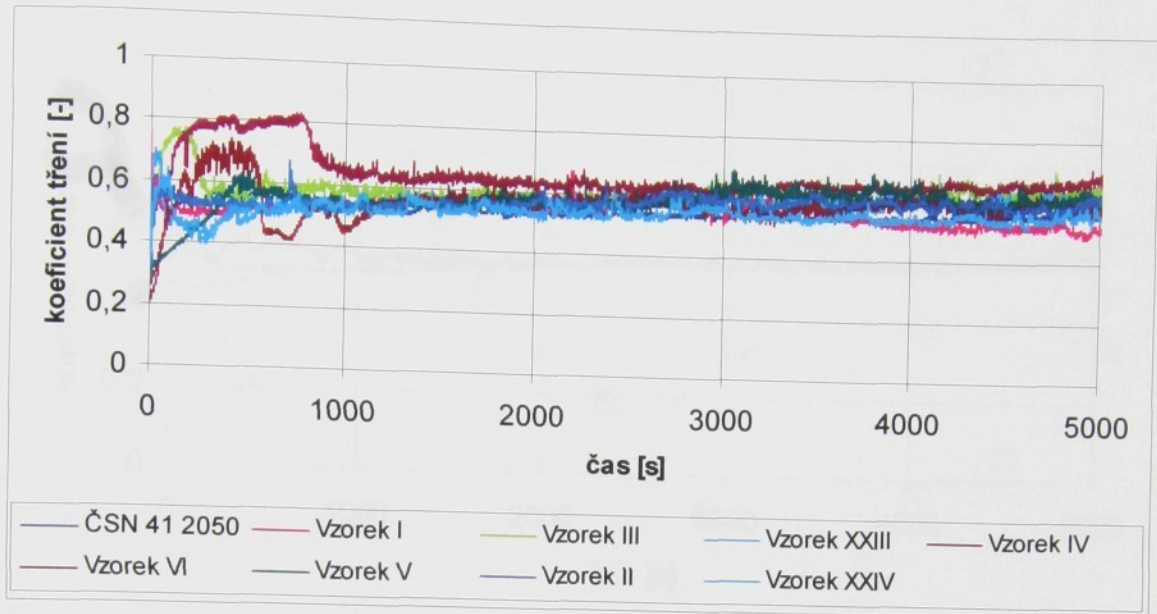
b)

Graf 6 Zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 2050 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, metoda vytváření vrstev RF PACVD;

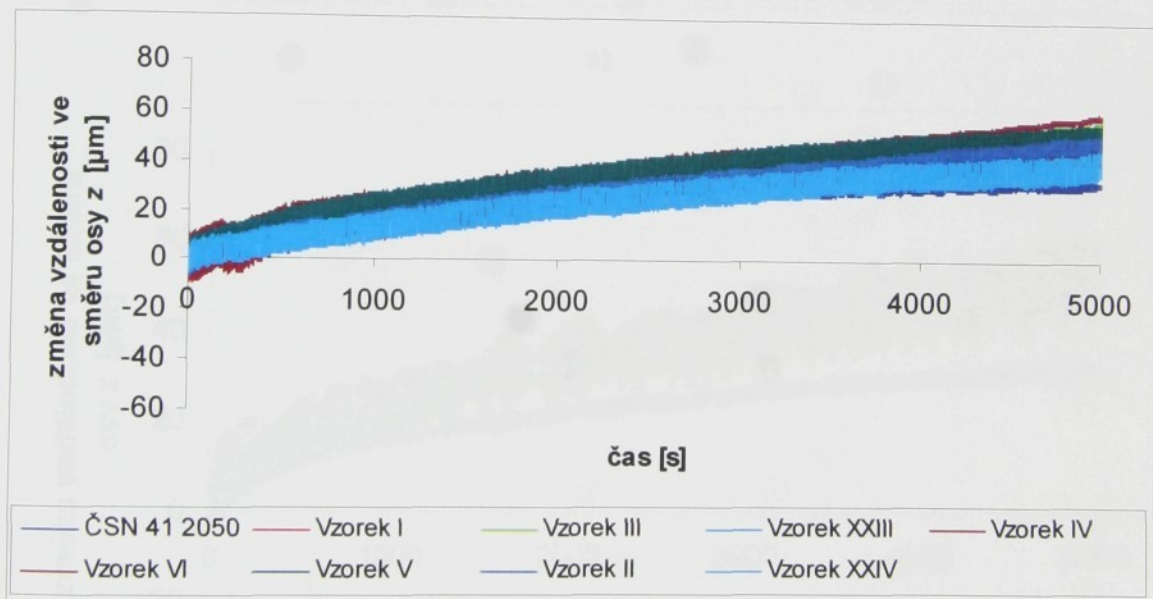
a) vypočtená hodnota koeficientu tření, b) změna vzdálenosti kuličky ve směru osy z

Koeficienty tření DLC vrstev vytvořených metodami MW/RF PACVD během testů tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ vykazovaly velmi různorodé hodnoty. Obecně však není možno říci, že by některou z uvedených MW/RF PACVD

metod vznikla vrstva s výrazně lepším koeficientem tření než ocel (nepovlakovaný vzorek) - ocelová kulička (Graf 7) [57].



a)



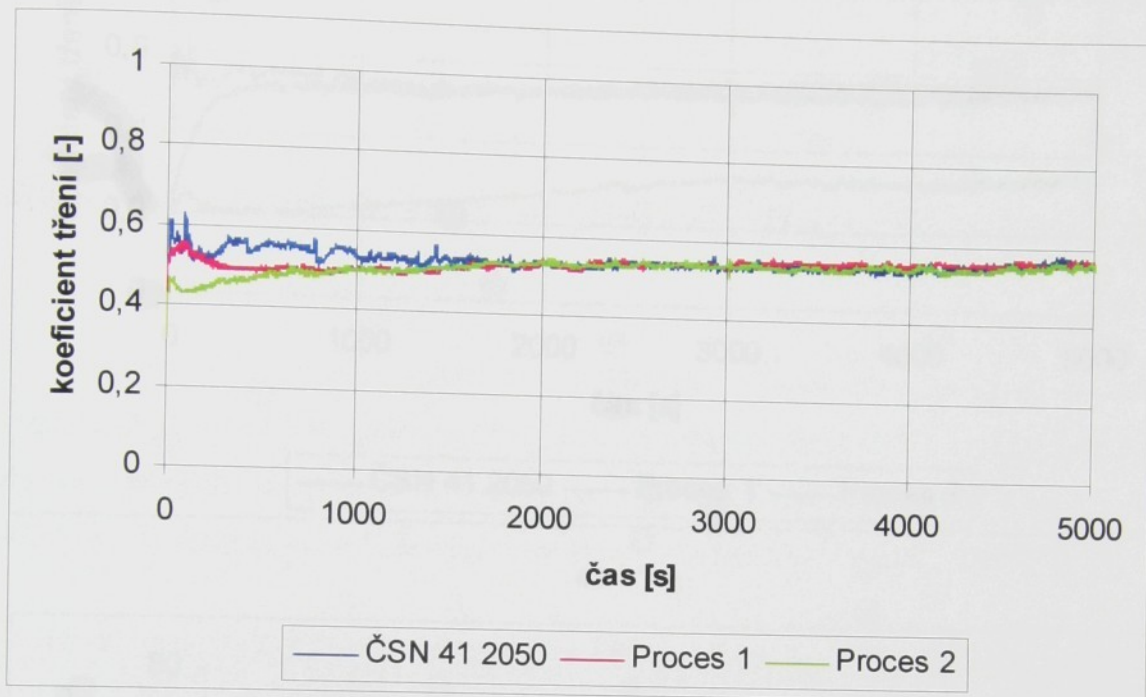
b)

Graf 7 Zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 2050 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, metoda vytváření vrstev MW/RF PACVD;

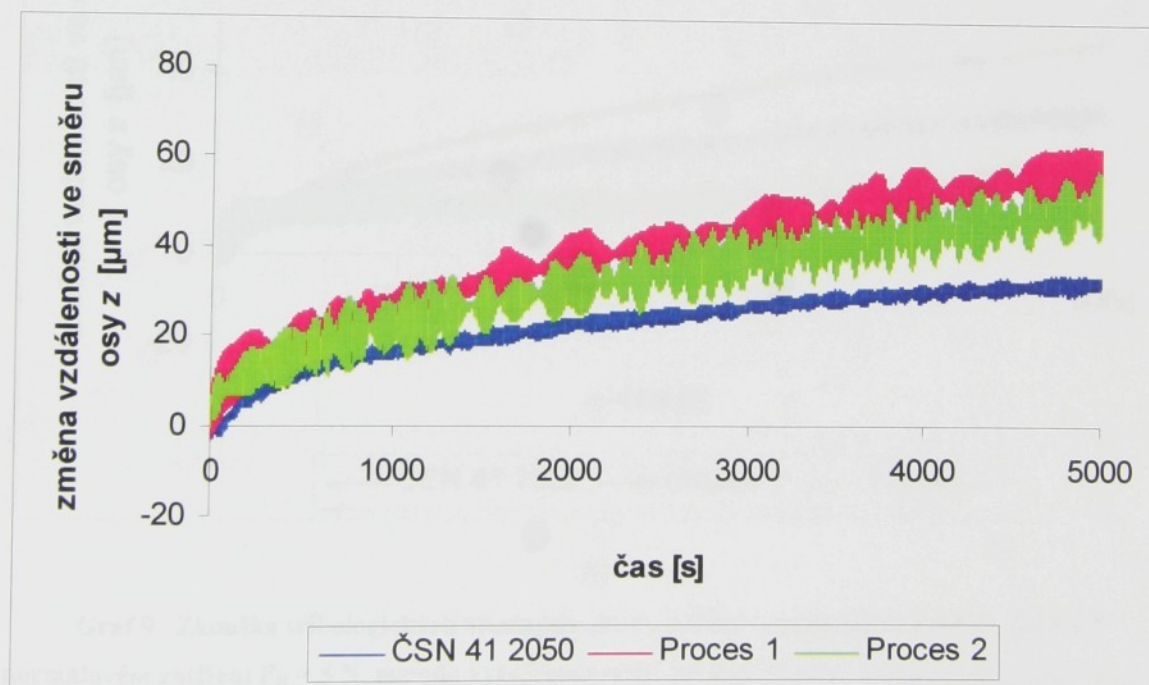
a) vypočtená hodnota koeficientu tření, b) změna vzdálenosti kuličky ve směru osy z

Během testů tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ po povrchové úpravě – sulfonitridaci dosahovaly po dobu trvání cca první třetiny experimentu třecí dvojice modifikovaný vzorek - ocelová kulička lepších hodnot koeficientu tření než

třecí dvojice ocel - ocelová kulička. Po zbylý čas experimentu byl koeficient tření všech typů třecích dvojic téměř shodný (Graf 8) [57].



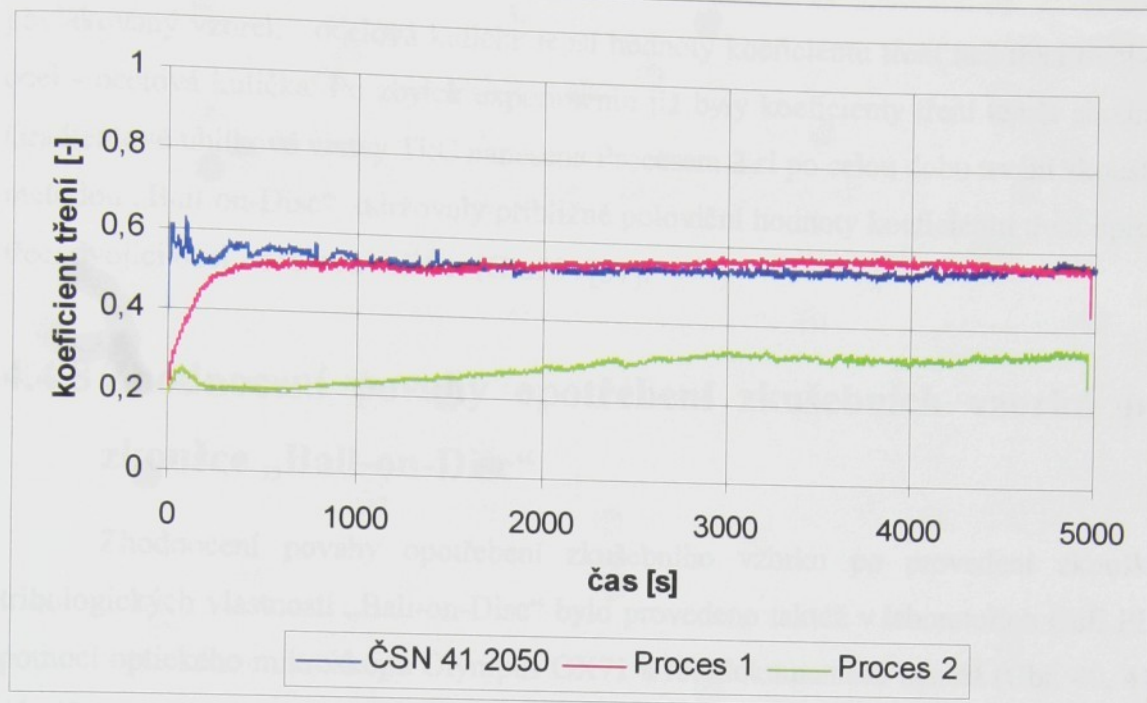
a)



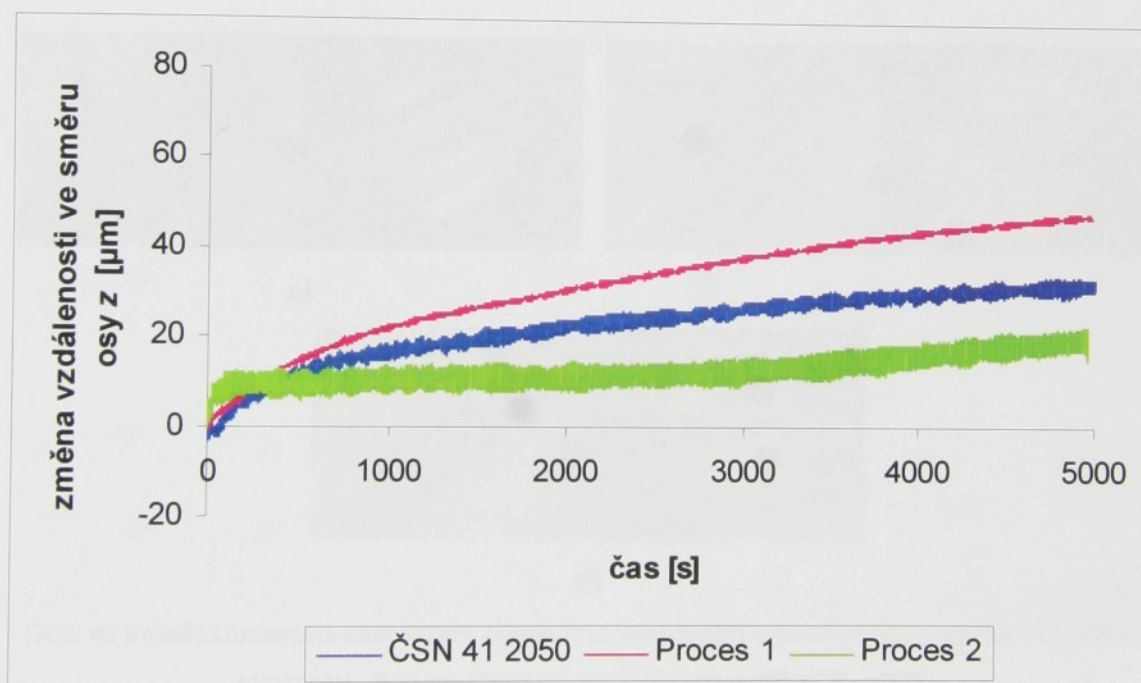
b)

Graf 8 Zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 2050 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, po sulfonitridaci;

a) vypočtená hodnota koeficientu tření, b) změna vzdálenosti kuličky ve směru osy z



a)



b)

Graf 9 Zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 2050 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, metoda vytváření vrstev RF PACVD/DC Magnetron Sputtering;

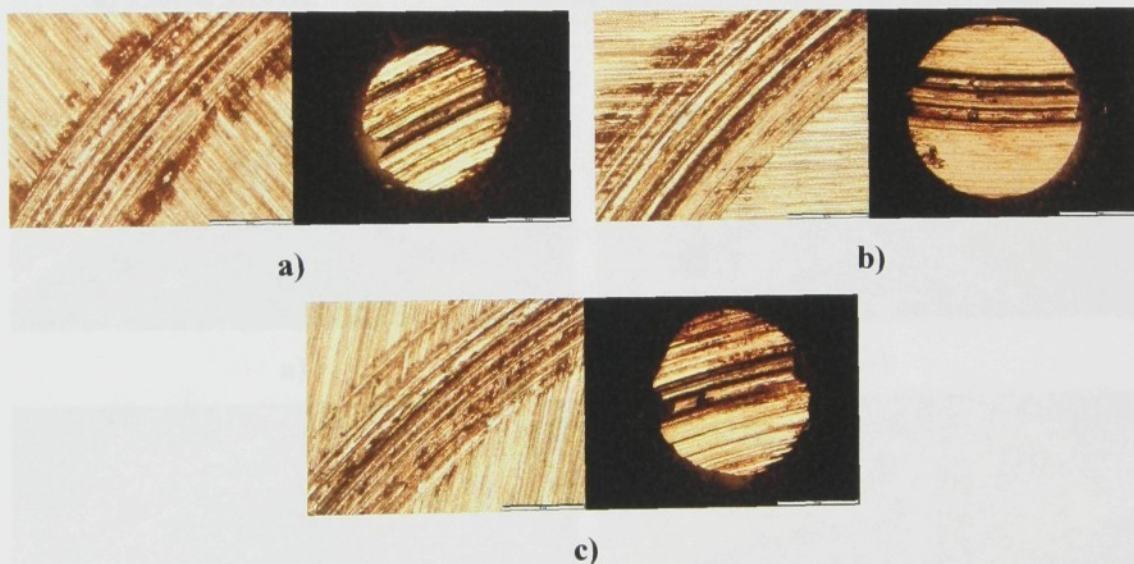
a) vypočtená hodnota koeficientu tření, b) změna vzdálenosti kuličky ve směru osy z

Během testů tribologických vlastností gradientových uhlíkových vrstev Ti:C vytvořených metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering Procesem 1 byly po dobu trvání cca první třetiny experimentu hodnoty koeficientu tření pro třecí dvojice

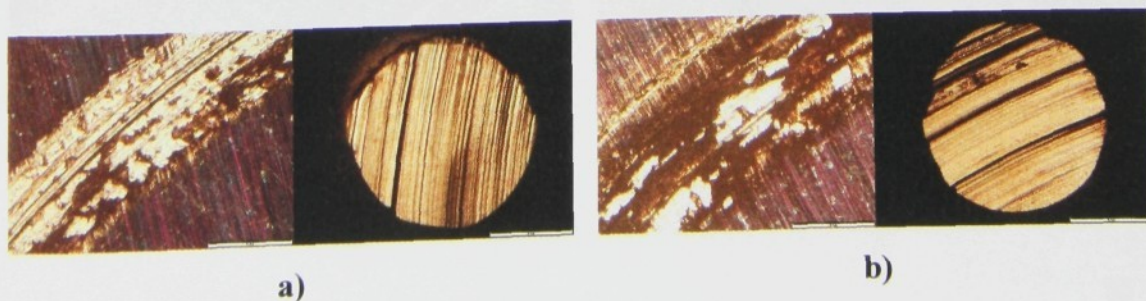
povlakovaný vzorek - ocelová kulička lepší hodnoty koeficientu tření než třecí dvojice ocel - ocelová kulička. Po zbytek experimentu již byly koeficienty tření téměř shodné. Gradientové uhlíkové vrstvy Ti:C nanesené Procesem 2 si po celou dobu trvání zkoušky metodou „Ball-on-Disc“ udržovaly přibližně poloviční hodnoty koeficientu tření oproti třecí dvojici ocel - ocelová kulička (Graf 9) [57].

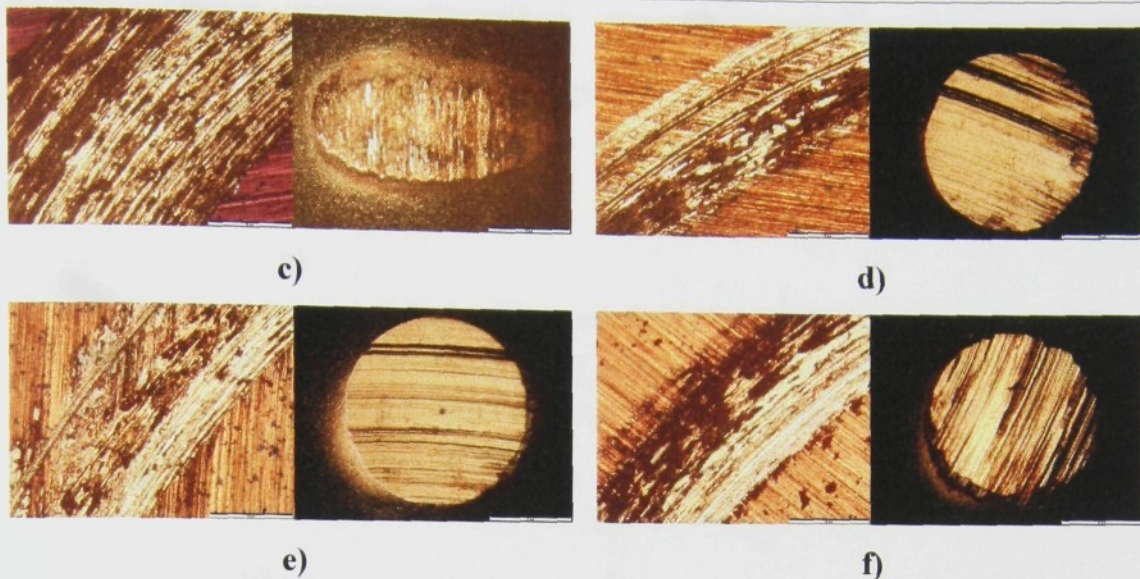
4.4.8 Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků po zkoušce „Ball-on-Disc“

Zhodnocení povahy opotřebení zkušebního vzorku po provedení zkoušky tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ bylo provedeno taktéž v laboratořích CoE PL, pomocí optického mikroskopu Olympus GX71 a fotodokumentace tamtéž (Obr. 40, 41, 42, 43 a 44). Soubor veškeré fotodokumentace v originálním rozlišení viz Příloha 11.



Obr. 40 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebních vzorků po zkoušce tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, nepovlakovaný substrát ČSN 41 2050;
a) Vzorek XX, b) Vzorek XXI, c) Vzorek XXII





Obr. 41 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebního vzorku po zkoušce tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, metoda vytváření vrstev RF PACVD;

a) Vzorek XXV,

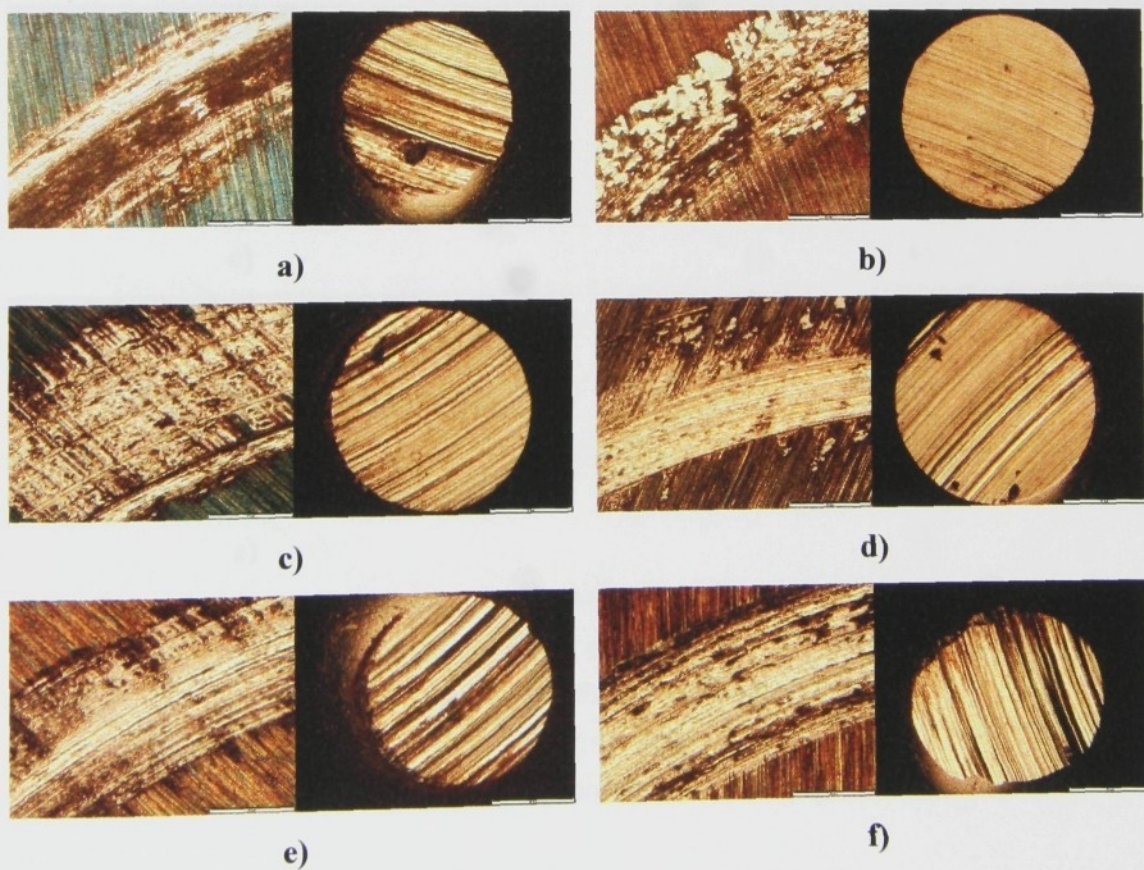
b) Vzorek XXVI,

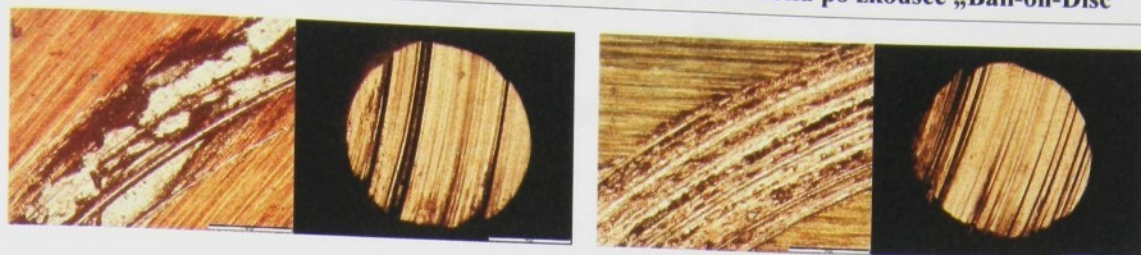
c) Vzorek XXVII,

d) Vzorek XXVIII,

e) Vzorek XXIX,

f) Vzorek XXX





g)

h)

Obr. 42 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebního vzorku po zkoušce tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, metoda vytváření vrstev MW/RF PACVD;

a) Vzorek I,

b) Vzorek II,

c) Vzorek III,

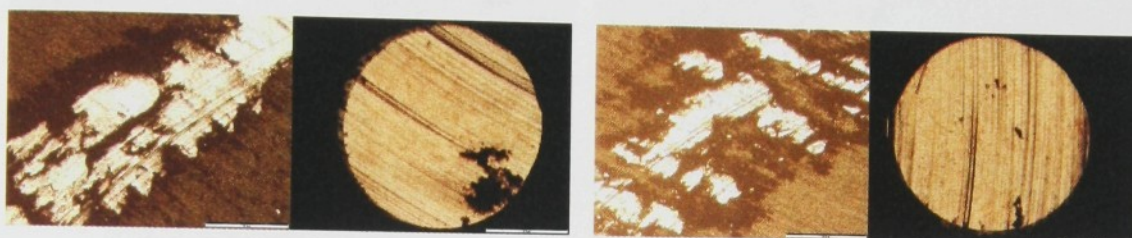
d) Vzorek IV,

e) Vzorek V,

f) Vzorek VI,

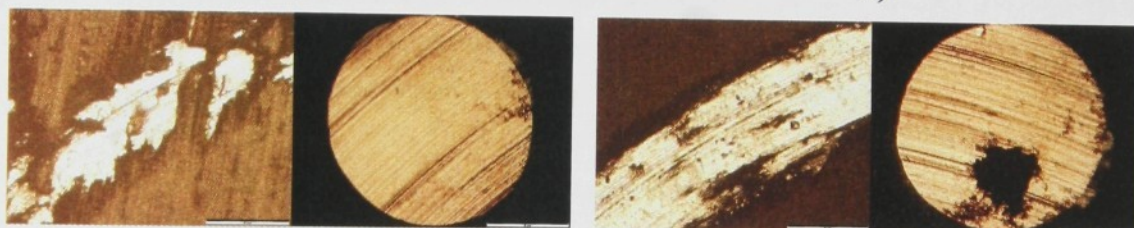
g) Vzorek XXIII,

h) Vzorek XXIV



a)

b)



c)

d)



e)

f)

Obr. 43 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebního vzorku po zkoušce tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, po sulfonitridaci;

a) Vzorek VII,

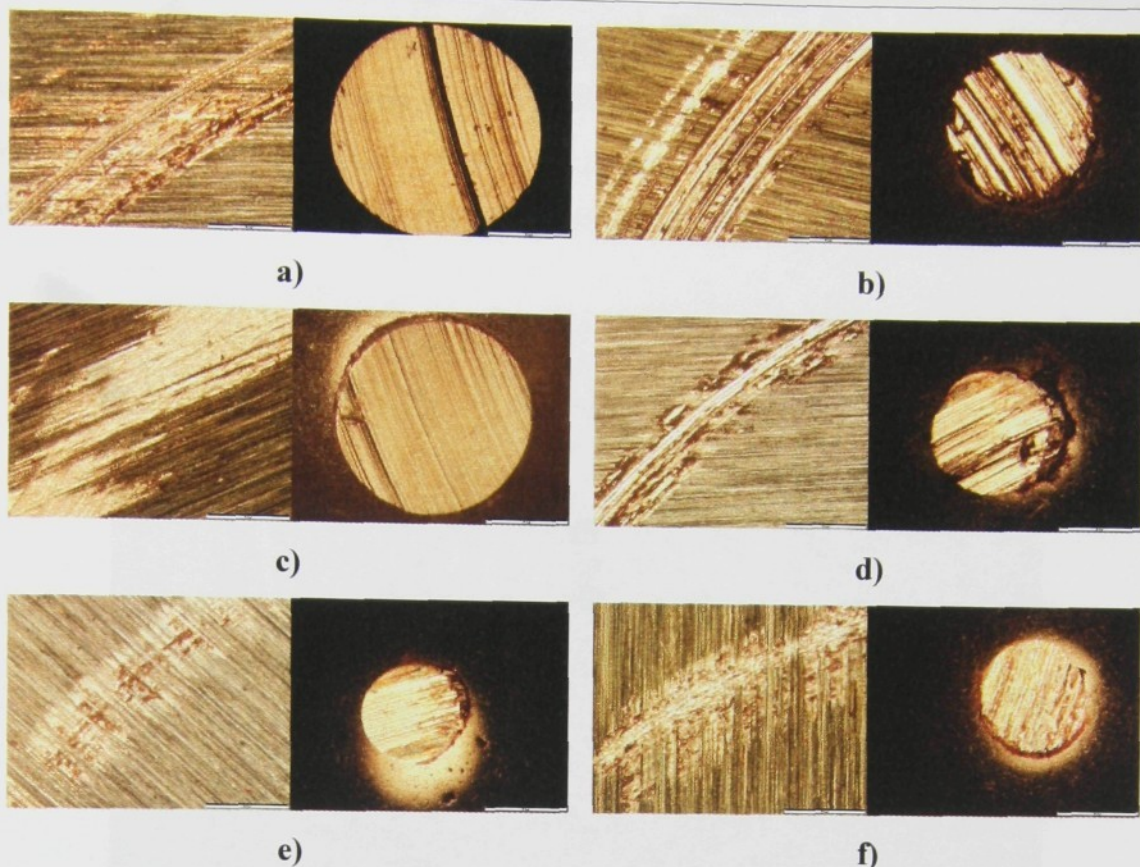
b) Vzorek VIII,

c) Vzorek IX,

d) Vzorek X ,

e) Vzorek XI,

f) Vzorek XII



Obr. 44 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebního vzorku po zkoušce tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, metoda vytváření vrstev RF PACVD/DC Magnetron Sputtering;

a) Vzorek XIII,

b) Vzorek XIV,

c) Vzorek XV,

d) Vzorek XVI,

e) Vzorek XVIII,

f) Vzorek XIX.

Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace korespondují s průběhy zkoušek tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ a potvrzují, že nejlepší odolnost proti opotřebení vykazují vzorky s gradientovými uhlíkovými vrstvami Ti:C, vytvořenými metodou RF PA CVD/DC Magnetron Sputtering.

Dále bylo plánováno zhodnocení opotřebení povrchu zkušebních vzorků pomocí optického profilometru MicroProf® (Obr. 45) v laboratoři KMT TUL. Kromě funkcí klasického profilometru dané zařízení disponuje i AFM senzorem.

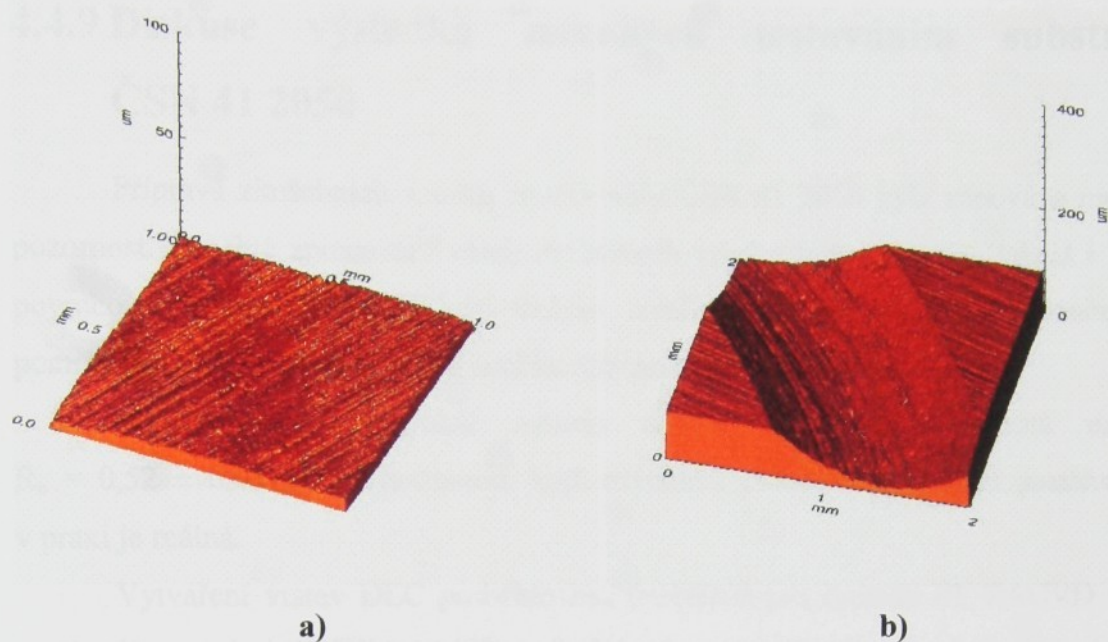
Pro kontrolní test byl zvolen jeden zkušební vzorek ze skupiny, kde povrchová vrstva vykazovala jednoznačně pozitivní vliv na tribologické vlastnosti (vzorek XVIII – vrstva typu Ti:C, Proces 2) a vzorek z méně úspěšné skupiny XXVII (metoda RF PACVD, Proces 1), kde již bylo opotřebení zkušebního vzorku více patrné.



Obr. 45 Optický profilometr MicroProf®, laboratoř KMT TUL

Negativní roli během experimentu sehrála velká drsnost základního materiálu ($R_a = 0,52 \pm 0,05 \mu\text{m}$), která byla sice cíleně volená, avšak znemožnila získat touto metodou bádání smysluplné výsledky pro celý soubor zkušebních vzorků. U vzorků, které se po povrchové úpravě vyznačovaly větší odolností proti opotřebení a jsou proto umístěny více ve středu zájmu této práce, byla stopa vzniklá vtlačováním zkušebního tělesa během experimentu „Ball-on-Disc“ na neleštěném substrátu mnohem hůře patrná (Obr. 46).

Po objektivním zhodnocení dosažených výsledků bylo u ostatních vzorků ze zkoumaného souboru od této zkoušky upuštěno.



Obr. 46 Stopa vzniklá vtláčováním zkušebního tělesa během experimentu „Ball-on-Disc“ do zkušebního vzorku, zobrazení pomocí optického profilometru MicroProf®

a) zkušební vzorek XVIII

b) zkušební vzorek XXVII

4.4.9 Diskuse výsledků získaných testováním substrátu ČSN 41 2050

Přípravě zkušebních vzorků ze substrátu ČSN 41 2050 byla věnována největší pozornost. Tepelné zpracování všech zkušebních vzorků bylo shodné a taktéž i jejich povrchová úprava. Broušení bylo voleno záměrně, jelikož leštění je ekonomicky poměrně náročné a proto se v automobilovém průmyslu příliš nepoužívá.

Nejprve byla kontrolně měřena drsnost substrátu. Výsledná drsnost $R_a = 0,52 \pm 0,05 \text{ } \mu\text{m}$ je hodnotou, jejíž existence u strojních součástí používaných v praxi je reálná.

Vytváření vrstev DLC proběhlo bez problémů pro metodu RF PACVD avšak v případě metody MW/RF PACVD došlo k jistým komplikacím. Z tohoto důvodu byly použity velmi různorodé parametry procesu díky čemuž vznikla velmi pestrá škála DLC vrstev s různými vlastnostmi.

Jako doplnění či spíše rozšíření záběru této disertační práce byly kromě vytváření vrstev DLC metodami, které byly aplikovány i na předchozí substráty, provedeny další modifikace substrátu – sulfonitridace a vytváření gradientových uhlíkových vrstev Ti:C metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering.

Při nanoindentační zkoušce tvrdosti bylo u vrstev vytvořených metodami RF PACVD a RF PACVD/DC Magnetron Sputtering měřením prokázáno pozitivní ovlivnění tvrdosti povrchově upraveného substrátu, u vrstev vytvořených metodou MW/RF PACVD byly již výsledky měření značně smíšené a v případě sulfonitridace zkušebních vzorků došlo spíše ke zhoršení tvrdosti povrchu oproti nepovlakovanému materiálu.

Z porovnání průměrných hodnot tvrdosti jednotlivých souborů zkušebních vzorků je patrné, že jednoznačně nejlepších výsledků co do tvrdosti získané povrchové vrstvy bylo dosaženo v případě vrstev vytvářených technologií RF PACVD/DC Magnetron Sputtering (10,5 GPa) a nejhorších výsledků v případě sulfonitridovaných vzorků (5,2 GPa). Tvrdosti zkušebních vzorků s vrstvami vytvářenými metodami RF PACVD (8,1 GPa) a MW/RF PACVD (7,7 GPa) byly obdobné jako u vzorku bez povrchové úpravy (7,1 GPa).

Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace odpovídají průběhům zkoušek tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“.

Bylo též zamýšleno zhodnocení povrchu zkušebních vzorků po zkoušce „Ball-on-Disc“ pomocí optického profilometru. Pro kontrolní test byl zvolen jeden zkušební vzorek ze skupiny, kde povrchová vrstva vykazovala jednoznačně pozitivní vliv na tribologické vlastnosti a vzorek z méně úspěšné skupiny, kde již bylo opotřebení zkušebního vzorku více patrné. U vzorků, které se po povrchové úpravě vyznačovaly větší odolností proti opotřebení a jsou proto umístěny více ve středu zájmu této práce, byla stopa vzniklá vtačováním zkušebního tělesa během experimentu „Ball-on-Disc“ vlivem relativně velké drsnosti substrátu mnohem hůře patrná. Proto bylo po zhodnocení dosažených výsledků u ostatních vzorků od této zkoušky upuštěno.

Zkušební vzorky byly dále podrobeny zkoušce tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“. Byla snímána hodnota třecí síly, teplota v komoře během testu a změna polohy kuličky ve směru osy z . Ze známých hodnot F_T a F_N byla dopočítána hodnota koeficientu tření.

Jako velmi různorodé lze označit hodnoty koeficientu tření vzorků s DLC vrstvou vytvořenou metodou MW/RF PACVD. Obecně je možno říci, že v tomto případě ke zlepšení koeficientu tření třecí dvojice povlakovaný substrát – ocelová kulička oproti dvojici ocel - ocelová kulička nedošlo.

Další skupinou byly zkušební vzorky s DLC vrstvou vytvořenou metodou RF PACVD a sulfonitridované vzorky. Oba tyto druhy povrchových modifikací substrátu měly za následek počáteční zlepšení koeficientu tření avšak po zbytek doby trvání experimentu došlo k vyrovnání s hodnotami koeficientu tření třecí dvojice ocel - ocelová kulička.

Gradientové uhlíkové vrstvy Ti:C nanesené metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering si po celou dobu trvání zkoušky metodou „Ball-on-Disc“ udržovaly velmi dobré hodnoty koeficientu tření oproti třecí dvojici ocel - ocelová kulička. Také míra opotřebení byla příznivější než u jiných typů povrchových modifikací.

Speciální pozornost si zaslouží Proces 2 metody RF PACVD/DC Magnetron Sputtering. Vzorky pokryté gradientovými uhlíkovými vrstvami Ti:C vytvořenými touto metodou měly nesrovnatelně lepší hodnoty koeficientu tření i míru opotřebení zkušebního vzorku – jednalo se o minimálně poloviční hodnoty než u ostatních prováděných experimentů metodou „Ball-on-Disc“. Jde o nejlepší výsledky jakých bylo v rámci této disertační práce dosaženo.

5 Diskuse

Úkolem předložené disertační práce bylo seznámit se s problematikou povrchových modifikací a tvorby bariérních vrstev a s hodnocením jejich tribologických vlastností. Dále provést povrchové modifikace materiálu, který se běžně vyskytuje v automobilovém průmyslu a otestovat zkušební vzorky za podmínek, které se co možná nejvíce blíží skutečnému zatížení reálných součástí. Změřit tvrdost modifikovaného substrátu nanoindentačním měřením a zhodnotit vybrané tribologické vlastnosti metodou „Ball-on-Disc“ a vizuálně pomocí optické mikroskopie.

Byla provedena modifikace povrchu tří různých substrátů – ČSN 41 2050, ČSN 41 5260 a ČSN 41 9436. V případě substrátu ČSN 41 9436 byly navíc na vybraných vzorcích nejdříve vytvořeny různé PVD vrstvy.

Na zkušebních vzorcích byly následně vytvářeny DLC vrstvy metodami RF PACVD a MW/RF PACVD. V případě substrátu ČSN 41 2050 byla na souboru vzorků provedena též sulfonitridace povrchu a byly vytvořeny gradientové uhlíkové vrstvy Ti:C metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering.

U vzorků z materiálu ČSN 41 9436 byla nejprve měřena metodou Kalotest tloušťka vytvořených PVD vrstev. Průměrná odchylka mezi hodnotami naměřenými jednotlivými přístroji byla 10 %.

Následovalo měření aritmetické střední hodnoty drsnosti R_a vzorků z materiálu ČSN 41 9436 s i bez PVD vrstev a substrátu ČSN 41 2050. V prvním případě šlo o zjištění, zda hodnoty drsnosti nepovlakovaného substrátu jsou obdobné jako drsnosti substrátu s již dříve vytvořenou PVD vrstvou. Případné diametrální rozdíly by totiž mohly negativně ovlivnit výsledky zkoušek tribologických vlastností. Tato podmínka byla splněna a bylo tedy možno přistoupit k vytváření DLC vrstev. Ve druhém případě se jednalo hlavně o potvrzení, zda byly dodrženy požadované hodnoty pro přípravu zkušebních vzorků z tohoto materiálu. Výsledná hodnota $R_a = 0,52 \pm 0,05 \mu\text{m}$ splňuje požadavky, tzn. je hodnotou, jejíž existence je u součástí běžně používaných v automobilovém průmyslu reálná. Důvodem byla snaha o co největší přiblížení se průmyslové praxi.

První metodou vytváření DLC vrstev byla metoda RF PACVD. U žádného typu substrátu nebyly zaznamenány zásadní problémy při optimalizaci procesu pro nový materiál.

V případě metody MW/RF PACVD bylo zaznamenáno nejvíce komplikací při vytváření DLC vrstev s plnohodnotnými vlastnostmi. Spíše než pro střídající se typy substrátů je tato metoda vhodná pro větší množství vzorků ze stejného typu materiálu, s obdobnou geometrií, kdy je dostatečný čas pro vyladění parametrů procesu.

Povrchová modifikace sulfonitridace byla zvolena jako doplnění již provedených experimentů pro větší komplexnost práce. Důvodem byla potřeba porovnání naměřených hodnot s klasickou metodou modifikace povrchu za účelem získání příznivých tribologických vlastností. Byly aplikovány dva typy procesů. V obou případech nebyl problém s optimalizací parametrů procesu pro nový materiál.

Vytváření gradientových uhlíkových vrstev Ti:C metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering bylo poslední z metod a problém s optimalizací procesu pro nový typ materiálu nebyl zaznamenán. Jedinou dosud uspokojivě nevysvětlenou otázkou zůstává případ vzorku XVII, který byl též přítomen v povlakovací komoře během Procesu 2, ale na povrchu vzorku nebyl pozorován ani náznak vytvoření tenké vrstvy.

Nanoindentační zkouška tvrdosti byla provedena pouze pro soubor vzorků z materiálu ČSN 41 2050 – tzn. pro soubor vzorků, u kterého bylo dosaženo nejnadějnějších výsledků z hlediska tribologických vlastností. Při nanoindentační zkoušce tvrdosti bylo u vrstev vytvořených metodami RF PACVD a RF PACVD/DC Magnetron Sputtering měřením prokázáno pozitivní ovlivnění tvrdosti povrchové upraveného substrátu, u vrstev vytvořených metodou MW/RF PACVD byly již výsledky měření značně smíšené a v případě sulfonitridace zkušebních vzorků došlo spíše ke zhoršení tvrdosti povrchu oproti nepovlakovanému materiálu.

Z porovnání průměrných hodnot nanoindentačního měření tvrdosti jednotlivých souborů zkušebních vzorků je patrné, že jednoznačně nejlepších výsledků co do tvrdosti získané povrchové vrstvy bylo dosaženo v případě vrstev vytvářených technologií RF PACVD/DC Magnetron Sputtering (10,5 GPa) a nejhorších výsledků v případě sulfonitridovaných vzorků (5,2 GPa). Tvrdosti zkušebních vzorků s vrstvami vytvářenými metodami RF PACVD (8,1 GPa) a MW/RF PACVD (7,7 GPa) byly obdobné jako u vzorku bez povrchové úpravy (7,1 GPa).

Zhodnocení DLC vrstev jako bariérních bylo v této práci prováděno z pohledu tribologických vlastností pomocí metody „Ball-on-Disc“. V případě substrátu ČSN 41 9436 byly při normálové síle $F_N = 5 \text{ N}$ i 10 N hodnoty koeficientu tření velmi různorodé. Vypočtená hodnota koeficientu tření však místy dosahovala i hodnot více než 1, což je nereálná hodnota. Pravděpodobně vlivem velikosti normálového napětí

došlo k narušení PVD vrstev a protože nebyly během experimentu odstraňovány tvrdé částčky, způsobily během zkoušky výrazné zhoršení hodnoty koeficientu tření i opotřebení. Nanovrstevnatá gradientní vrstva AlTiN v kombinaci s DLC vrstvou vytvořenou metodou RF PACVD dosáhla nejlepších výsledků při zatížení $F_N = 10 \text{ N}$. Pro zatížení $F_N = 5 \text{ N}$ v konečném hodnocení dopadla nejlépe opět nanovrstevnatá gradientní vrstva AlTiN společně s nanokompozitní multivrstvou TiAlSiN, v obou případech bez vytvořené DLC vrstvy.

Výsledky zkoušky tribologických vlastností DLC vrstev na substrátu ČSN 41 5260 byly obdobné pro obě metody vytváření vrstev. Jak v případě metody RF PACVD, tak i metodou MW/RF PACVD byly vytvořeny vrstvy, jejichž vypočtené koeficienty tření pro třecí dvojici povlakovaný vzorek - ocelová kulička vycházely nižší než pro dvojici ocel - ocelová kulička.

Pro substrát ČSN 41 2050 byly testovány tribologické vlastnosti čtyř různých modifikací povrchu. Metodou RF PACVD se podařilo vytvořit uhlíkové DLC vrstvy, které v porovnání s třecí dvojicí ocel - ocelová kulička měly během zkoušky vypočtenou hodnotu koeficientu tření lepší či srovnatelnou.

Uhlíkové DLC vrstvy vytvořené metodou MW/RF PACVD vykazovaly opět velmi různorodé výsledky, které se však v konečném hodnocení metody nedají považovat za dobré – při některých procesech došlo k vytvoření vrstvy s dobrými tribologickými vlastnostmi, při jiných zase naopak došlo ke zhoršení vypočtené hodnoty koeficientu tření oproti třecí dvojici ocel - ocelová kulička.

Výsledky získané ze zkoušky tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ sulfonitridovaných vzorků byly srovnatelné s výsledky uhlíkových DLC vrstev vytvořených metodou RF PACVD.

U gradientových uhlíkových vrstev Ti:C vytvořených metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering byly získány během zkoušky tribologických vlastností jednoznačně nejlepší hodnoty koeficientu tření i míry opotřebení zkušebního vzorku - jak na základě změny vzdálenosti kuličky ve směru osy z, tak i z vizuálního vyhodnocení pomocí optické mikroskopie. Speciální pozornost si zaslouží obzvláště Proces 2 - jednalo se o minimálně poloviční hodnoty než u ostatních experimentů metodou „Ball-on-Disc“. Z hlediska testování tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ byl Proces 2 nejlepší povrchovou modifikací provedenou v rámci řešení této disertační práce.

Vyhodnocení charakteru opotřebení zkušební vzorku a přitlačované kuličky po zkoušce a zhotovení odpovídající fotodokumentace bylo provedeno pomocí optického mikroskopu. Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace odpovídají průběhům zkoušek tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ a potvrzují, že nejlepší odolnost proti opotřebení vykazují vzorky s gradientovými uhlíkovými vrstvami Ti:C, vytvořenými metodou RF PA CVD/DC Magnetron Sputtering.

Bylo též zamýšleno zhodnocení povrchu zkušebních vzorků po zkoušce „Ball-on-Disc“ pomocí optického profilometru. Pro kontrolní test byl zvolen jeden zkušební vzorek ze skupiny, kde povrchová vrstva vykazovala jednoznačně pozitivní vliv na tribologické vlastnosti a vzorek z méně úspěšné skupiny, kde již bylo opotřebení zkušební vzorku více patrné. U vzorků, které se po povrchové úpravě vyznačovaly větší odolností proti opotřebení a jsou proto umístěny více ve středu zájmu této práce, byla stopa vzniklá vtlačováním zkušební tělesa během experimentu „Ball-on-Disc“ vlivem relativně velké drsnosti substrátu mnohem hůře patrná. Po objektivním zhodnocení dosažených výsledků bylo u ostatních vzorků ze zkoumaného souboru od této zkoušky upuštěno.

V době konání experimentů v rámci této disertační práce se metoda RF PACVD/DC Magnetron Sputtering ještě vyvíjela a připravovala k patentovému řízení. Stanovené cíle však tato metoda dokázala bezezbytku splnit – bez problémů ji bylo možno aplikovat na zkušební vzorek z materiálu, který tepelným i povrchovým zpracováním odpovídá součásti reálně používané v automobilovém průmyslu. Vytvořená gradientová uhlíková vrstva Ti:C umožnila během testu tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ snížení koeficientu tření i míru opotřebení třecí dvojice povlakovaný vzorek – ocelová kulička oproti třecí dvojici ocel – ocelová kulička. V současnosti je též testována možnost aplikace této metody na slitiny neželezných kovů (např. slitiny hliníku).

6 Závěr

V rámci předložené disertační práce byla provedena rešerše, jejímž obsahem bylo seznámení s problematikou tvorby a hodnocení vlastností bariérních vrstev.

V praktické části bylo dosaženo následujících závěrů:

Měření tloušťky vrstev metodou Kalotest ve firmě SHM s. r. o i v laboratořích KMT TUL byly poměrně spolehlivě stanoveny hodnoty tloušťky tenkých PVD vrstev, průměrná odchylka mezi hodnotami naměřenými jednotlivými přístroji je 10 %.

Mezi hodnotou drsnosti R_a substrátu s vytvořenou PVD vrstvou a samotného substrátu v případě zkušebních vzorků z materiálu ČSN 41 9436 není diametrální rozdíl.

Hodnota drsnosti substrátu ČSN 41 2050 $R_a = 0,52 \pm 0,05 \mu\text{m}$ splňuje požadavky, tzn. je hodnotou, jejíž existence je u součástí běžně používaných v automobilovém průmyslu reálná.

Při vytváření uhlíkových vrstev metodou RF PACVD, RF PACVD/DC Magnetron Sputtering a procesu sulfonitridace nebyly zaznamenány problémy s optimalizací procesu pro nový materiál. Komplikace při vytváření DLC vrstev s plnohodnotnými vlastnostmi vykazovala metoda MW/RF PACVD.

Nanoindentační zkouška tvrdosti byla provedena pouze pro soubor vzorků z materiálu ČSN 41 2050. Nejvyšší hodnotu tvrdosti získané povrchové vrstvy bylo dosaženo v případě vrstev vytvářených technologií RF PACVD/DC Magnetron Sputtering (10,5 GPa) a nejhorších výsledků v případě sulfonitridovaných vzorků (5,2 GPa). Tvrdosti zkušebních vzorků s vrstvami vytvářenými metodami RF PACVD (8,1 GPa) a MW/RF PACVD (7,7 GPa) byly obdobné jako u vzorku bez povrchové úpravy (7,1 GPa).

V případě substrátu ČSN 41 9436 při testu tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ a normálové síle $F_N = 10 \text{ N}$ dosáhla nejlepších výsledků nanovrstevnatá gradientní vrstva AlTiN v kombinaci s DLC vrstvou vytvořenou metodou RF PACVD.

Zkouška tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ substrátu ČSN 41 9436 při zatížení $F_N = 5 \text{ N}$ dopadla nejlépe pro nanovrstevnatou gradientní vrstvu AlTiN společně s nanokompozitní multivrstvou TiAlSiN, v obou případech bez vytvořené DLC vrstvy.

Výsledky zkoušky tribologických vlastností DLC vrstev na substrátu ČSN 41 5260 byly obdobné pro metody RF PACVD i MW/RF PACVD, vypočtené

koeficienty tření pro třecí dvojici povlakovaný vzorek - ocelová kulička vycházely nižší než pro dvojici ocel - ocelová kulička.

Metodou RF PACVD se na substrátu ČSN 41 2050 podařilo vytvořit uhlíkové DLC vrstvy, které v porovnání s třecí dvojicí ocel - ocelová kulička měly během zkoušky vypočtenou hodnotu koeficientu tření lepší či srovnatelnou.

V případě substrátu ČSN 41 2050 vykazovaly uhlíkové DLC vrstvy vytvořené metodou MW/RF PACVD velmi různorodé výsledky.

Pro substrát ČSN 41 2050 byly vybrané tribologické vlastnosti sulfonitridovaných vzorků srovnatelné s vlastnostmi uhlíkových DLC vrstev vytvořených metodou RF PACVD.

Gradientové uhlíkové vrstvy Ti:C vytvořené metodou **RF PACVD/DC Magnetron Sputtering** na substrátu ČSN 41 2050 vykazovaly během zkoušky tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ **nejlepší hodnoty koeficientu tření i míry opotřebení zkušební vzorku.**

Zhodnocení povahy opotřebení zkušební vzorku optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace koresponduje s průběhy zkoušek tribologických vlastností.

U vzorků, které se po povrchové úpravě vyznačovaly větší odolností proti opotřebení bylo opotřebení způsobené vtláčováním zkušební tělesa po zkoušce „Ball-on-Disc“ vlivem relativně velké drsnosti substrátu mnohem hůř patrné a proto bylo od zhodnocení povrchu zbylých vzorků optickým profilometrem upuštěno.

Na základě získaných poznatků a závěrů je možno konstatovat, že cíl práce - **nalézt vhodnou modifikaci povrchu (bariélní vrstvu), která by měla jednoznačně pozitivní vliv na tribologické vlastnosti** – byl splněn.

7 Literatura

- [1] SUCHÁNEK, J., ZDRAVECKÁ, E.: *Volba otěruvzdorných vrstev a povlaků ocelí*, <http://www.strojarstvo.sk>, 2007-06-23.
- [2] BURAKOWSKI, T., WIERZCHOŃ, T.: *Inżynieria powierzchni metali*, Warszawa 1995, ISBN 83-204-1812-7.
- [3] KULA, P.: *Inżynieria warstwy wierzchniej*, Łódź 2000, ISBN 83-87198-96-X.
- [4] SEDLÁČEK, V.: *Povrchy a povlaky kovů*, skripta ČVUT, Praha 1992, ISBN 80-01-00799-5.
- [5] HOLUBÁŘ, P., ŠÍMA, M., ZINDULKA, O.: *Technologie úprav nástrojů před a po povlakování*, MM Průmyslové spektrum 09/2005, ISSN 1212-2572.
- [6] MUSIL, J., VYSKOČIL, J.: *Tenké vrstvy nitridu titanu*, ACADEMIA, Praha 1989, ISBN 80-200-0183-2.
- [7] DAĐOUREK, K.: *Vybrané technologie povrchových úprav*, skripta TUL, Liberec 2007, ISBN 978-80-7372-168-8.
- [8] NIEDZIELSKI, P.: *Warstwy węglowe na narzędziach skrawających*, habilitační práce, Łódź 2005.
- [9] MITURA, S., NIEDZIELSKI, P., WALKOWIAK, B.: *Nanodiam*, PWN, Warszawa 2006, ISBN-13: 978-83-01-14951-2(01), ISBN-10: 83-01-14951-5(01).
- [10] KACZOROWSKI, W.: *Warstwy węglowe wytwarzane w plazmie dwuczestotliwosciowej*, disertační práce, Łódź 2005.
- [11] MITURA, S.: *Znaczenie elektronów w procesie niskociśnieniowej syntezy diamentu*, habilitační práce, Łódź 1992.
- [12] HOLLAND, L., OJHA, S. M.: *Thin Solid Films*, 38 (1976) L17.
- [13] CHAPMAN, B.: *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, John Wiley & Sons, New York 1980.
- [14] *Chemická depozice z plynné fáze*, <http://cs.wikipedia.org>, 2007-06-25.
- [15] CLAPA, M., BATORY, D.: *Improving adhesion and wear resistance of carbon coatings using Ti:C gradient layers*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 20, Issues 1-2, p.415 - 418, 2007, ISSN 1734-8412.
- [16] MUSIL, J.: *Deposition of thin films using microwave plasmas: present status and trends*, Vacuum, 47 (1996), 144-155.

- [17] ZDANOWSKI, J.: *Nanoszenie warstw cienkich z udzialem bombardowania jonami*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Technika Elektronowa, In Konferencja Naukowa ELTE 1994, T.2 , 812-816.
- [18] SOKOLOWSKA, A.: *Niekonwencjonalne srodki syntezy materialów*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1991.
- [19] PLUHAŘ, J., KORITA, J.: *Strojírenské materiály*, SNTL/ALFA, Praha 1981.
- [20] FIALA, J., MENT, V., ŠUTTA, P.: *Struktura a vlastnosti materiálů*, Academia, 2003, ISBN 80-200-1223-0.
- [21] HOLUBÁŘ, P., JÍLEK, M., RŮŽIČKA, M.: *Moderní PVD povlaky pro řezné aplikace a tváření*, MM Průmyslové spektrum 09/2004, ISSN 1212-2572.
- [22] ŠTĚPÁNEK, I., BLÁHOVÁ, O., KOLEGA, M.: *Tenké vrstvy – vytváření vlastnosti*, Plzeň 1994.
- [23] MITURA, K., NIEDZIELSKI, P., BARTOSZ, G., MOLL, J., WALKOWIAK, B., PAWŁOWSKA, Z., LOUDA, P., KIEĆ-ŚWIERCZYŃSKA, M., MITURA, S.: *Interactions between carbon coatings and tissue*, Surface and Coatings Technology, In Press, Corrected Proof, Available online 13 December 2005.
- [24] COUV RAT, P., DENIS, M., LANGER, M., MITURA, S., NIEDZIELSKI, P., MARCINI AK, J.: *The corrosion tests of amorphous carbon coatings deposited by r.f. dense plasma onto steel with different chromium contents*, Diamond and Related Materials 4 (1995), 1251-1254.
- [25] VACEK, J., MICHL, J.: *Molekulární stavebnice*, Vesmír, Volume 5 (2002), p. 256-261, ISSN 1214-4029.
- [26] LOUDA, P., TŮMOVÁ, Š.: *Potenciál a možnosti využití nanotechnologií v automobilovém průmyslu*, In Sborník 5.strategická konference IIR - Auto 2006. Praha : Institute for International Research Gmbh, 2006. no ISBN.
- [27] LOUDA, P., TŮMOVÁ, Š.: *Možnosti využití nanotechnologií v automobilovém průmyslu*, In Sborník 6.strategická konference IIR - Auto 2007. Praha : Institute for International Research Gmbh, 2007. no ISBN.
- [28] ZAIDI, H., FRENE, J., SENOUCI, A., SCHMIDT, M., PAULMIER, D.: *Carbon surface modifications during sliding test and fiction*, Surface and Coatings Technology 123 (2000) 185 – 191.
- [29] TŮMOVÁ, Š.: *Application of Carbon Films in Medicine*, In Czech-Polish Workshop on Composites as Biomaterials, Praha: Institute of Rock Structure and Mechanics, 2007. no ISBN.

- [30] CVRČEK, L.: *a-C:H - Od polymerů po tvrdé otěruvzdorné vrstvy*, MM Průmyslové spektrum 04/2003, ISSN 1212-2572.
- [31] <http://www.techno-coat.de>, 2007.
- [32] TŮMOVÁ, Š., LOUDA, P., ROŽEK, Z.: *Uhlíkové vrstvy a jejich aplikace v medicíně*, JMO 3/2007, p. 69 – 70, ISSN 0447-6441.
- [33] MITURA, K., MITURA, S.: *Nanokrystaliczny diament synteza, właściwości, zastosowania*, Łódź, 2006.
- [34] ŠUBRTOVÁ, I.: *Biokompatibilita uhlíkových vrstev*, disertační práce, Liberec 2006.
- [35] MITURA S. and coll.: *Influence of carbon coatings origin on the properties important for biomedical application*, Diamond and Related Materials 5 (1996) 1185–1188.
- [36] BAKOWICZ- MITURA, K.: *Bioaktywność diamentu*, JMO 3/2007, p. 69 – 70, ISSN 0447-6441.
- [37] ROŽEK, Z., TŮMOVÁ, Š.: *Applications of nanotechnology in automotive industry*, International Conference Vacuum and Plasma Surface Engineering. Liberec: Technical University of Liberec, 2006, p. 58, ISBN 80-7372-129-5.
- [38] TŮMOVÁ, Š., LOUDA, P., ROŽEK, Z.: *Aplikace nanotechnologií v průmyslové praxi*, In Sborník 16. stretnutí materiálových kateder ČR a SR, Smolenice, AlumniPress2007, ISBN 978-80-8096-016-2.
- [39] LOUDA, P., TŮMOVÁ, Š.: *Rizika nanotechnologií*, In Sborník 6.strategická konference IIR - Auto 2007. Praha : Institute for International Research GmbH, 2007. no ISBN.
- [40] TŮMOVÁ, Š.: *Optimalizace povrchových úprav sklářských forem z hlediska životnosti*, Diplomová práce, 2004 TUL.
- [41] *Základy techniky měření drsnosti povrchu*, přístrojová dokumentace firmy Mahr, 1997.
- [42] TYKAL, M.: *Normalizace struktury povrchu, současný stav a trendy vývoje*, internetový časopis Kvalita a Geometrické specifikace produktů, http://gps.fme.vutbr.cz/STAH_INFO/41_Tykal_TNK7.pdf, 2007-08-01.
- [43] BLÁHOVÁ, O.: *Nanoindentační měření povrchových vrstev*, habilitační práce, Plzeň 2007.

- [44] KŘÍŽ, A.: Hodnocení vlastností tenkých vrstev nitridu kovu, internetový časopis http://www.ateam.zcu.cz/HODNOCENI_VLASTNOSTI_TENKYCH_VRSTEV_%20NITRIDU_KOVU.pdf, 2007-08-01.
- [45] PEŠEK, L., ZUBKO, P., VADASOVÁ, Z., AMBRIŠKO, Ľ.: Mechanical properties of reference blocks for instrumented hardness measurement and factors affecting measurement accuracy, In Lokálne mechanické vlastnosti 2005, Košice, ISBN 80-8073-405-4.
- [46] <http://www.csm-instruments.com>, 2007.
- [47] Informační materiály firmy CSM Instruments, 2007.
- [48] <http://www.itee.radom.pl>, 2007.
- [49] Informační materiály Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego, 2007.
- [50] FÜRBAKER, I., MACEK, K., STEIDL, J., a kolektiv autorů: *Lexikon technických materiálů se zahraničními ekvivalenty*, Praha: Verlag Dashöfer, 2001. příloha CD. ISBN 80-86229-02-5.
- [51] www.shm-cz.cz, 2007.
- [52] Informační materiály firmy SHM, s.r.o., 2007.
- [53] <http://www.techno-coat.de>, 2007.
- [54] TŮMOVÁ, Š.: *Vybrané tribologické vlastnosti bariérních vrstev při absenci lubrikačního média*, In VIII. Medzinárodná vedecká konferencia mladých. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2006, pp.253-259, ISBN 80-228-1596-9.
- [55] TŮMOVÁ, Š.: *Experimentální stanovení tribologických vlastností bariérních vrstev pro kontaktní dvojice metodou pin-on-disc*, In Vědecká pojednání XII/2006. Liberec: Academic coordination Center Journal - TU Liberec, 2006, p.315- 321, ISSN 1801-1128.
- [56] TŮMOVÁ, Š., GRABARCZYK, J.: *Choiced tribological characteristics of carbon coatings on Mn-Cr-V steel*, In International Conference Vacuum and Plasma Surface Engineering. Liberec: Technical University of Liberec, 2006, p. 66, ISBN 80-7372-129-5.
- [57] TŮMOVÁ, Š.: *Experimental Assesment of tribological characteristics of barrier coatings*, In Proceedings of PhD 2006 Conference. Plzeň: ZU Plzeň, 2006, p.101-102, ISBN 80-7043-486-4.

8 Přílohy

Příloha 1 – Rejstřík obrázků.

Příloha 2 – Rejstřík grafů.

Příloha 3 – Rejstřík tabulek.

Příloha 4 – Měření drsnosti povrchu substrátu ČSN 41 9436.

Příloha 5 – Měření drsnosti povrchu substrátu ČSN 41 2050.

Příloha 6 – Měření tribologických vlastností substrátu ČSN 41 9436.

Příloha 7 – Měření tribologických vlastností substrátu ČSN 41 5260.

Příloha 8 – Měření tribologických vlastností substrátu ČSN 41 2050.

Příloha 9 – Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků substrátu ČSN 41 9436.

Příloha 10 – Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků substrátu ČSN 41 5260.

Příloha 11 – Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků substrátu ČSN 41 2050.

Příloha 12 – Nanoindentační měření tvrdosti zkušebních vzorků substrátu ČSN 41 2050.

4 Experimentální část

V rámci této disertační práce byla provedena modifikace povrchu tří různých substrátů – ČSN 41 2050, ČSN 41 5260 a ČSN 41 9436. V případě substrátu ČSN 41 9436 se jednalo o vzorky s již nanesenými různými PVD vrstvami i o samotný substrát. Na vzorcích byly následně vytvářeny DLC vrstvy metodami RF PACVD a MW/RF PACVD. V případě substrátu ČSN 41 2050 byly na souboru vzorků též vytvářeny gradientové uhlíkové vrstvy Ti:C metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering a byla provedena sulfonitridace.

U vzorků ze substrátu ČSN 41 9436 a ČSN 41 2050 byla měřena aritmetická střední hodnota drsnosti substrátu R_a . U zbylého typu substrátu již tato zkouška prováděna nebyla. Důvodem byla snaha o větší přiblížení se průmyslové praxi a tím pádem i běžnějším hodnotám drsnosti povrchů na což bylo pamatováno již při vlastní přípravě vzorků.

U skupin vzorků substrátu ČSN 41 2050 byla změřena nanotvrdost.

Zhodnocení DLC vrstev jako bariérních bylo prováděno z pohledu tribologických vlastností pomocí metody „Ball-on-Disc“. Byla snímána hodnota třecí síly, teplota v komoře během testu a změna polohy kuličky ve směru osy z . Známé hodnoty F_T a F_N umožnily dopočítat hodnoty koeficientu tření.

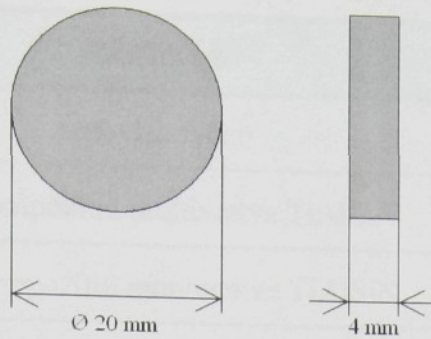
Na závěr byly optickou mikroskopií zhotoveny snímky zachycující jak charakter opotřebení zkušebního vzorku po zkoušce, tak i přitlačované kuličky.

Bylo též zamýšleno zhodnocení povrchu zkušebních vzorků po zkoušce „Ball-on-Disc“ pomocí optického profilometru, ovšem po úvodních experimentech od toho bylo upuštěno.

4.1 Použitý substrát

Na měření a experimenty byly použity tři typy substrátů: ČSN 41 2050, ČSN 41 5260 a ČSN 41 9436 (jejich chemické složení viz Tab. 9). Ve všech případech bylo provedeno zušlechťení základního materiálu.

Napovlakování a následnému testování předcházela příprava vzorků – jejich nařezání a broušení/leštění povrchu plochy určené k depozici vrstvy. Rozměry vzorků jsou uvedeny na Obr. 20.



Obr. 20 Rozměry vzorku základního materiálu

Tab. 9 Chemické složení použitých substrátů [50]

Označení	Chemické složení v %							
	C	Cr	Cu	Mn	Ni	P	S	Si
ČSN 41 2050	0,42 – 0,5	0 – 0,25	0 – 0,3	0,5 – 0,8	0 – 0,3	0 – 0,04	0 – 0,04	0,17 – 0,37
ČSN 41 5260	0,47 – 0,55	0,9 – 1,2	–	0,15 – 0,4	0 – 0,3	0 – 0,035	0 – 0,035	0,7 - 1
ČSN 41 9436	1,8 – 2,05	11 – 12,5	–	0,2 – 0,45	0 – 0,5	0 – 0,035	0 – 0,035	0,2 – 0,45

Následně byla ve spolupráci s CoE PĚ vytvořena vrstva DLC, popř. gradientová uhlíková vrstva Ti:C nebo sulfonitridace.

4.2 Substrát ČSN 41 9436

Ocel ČSN 41 9436 je nástrojová vysokolegovaná chromová ocel pro práci za studena s oblastí použití pro řezné nástroje, nástroje pro stříhání za studena, nástroje pro tváření za studena, formy a nástroje pro drcení a mletí [50]. Zkušební vzorky byly zušlechťeny na 57 – 64 HRC. Na substrátu byly u vybraných vzorků navíc ve firmě SHM, s. r. o. vytvořeny metodou PVD bariérní vrstvy: plazmaticky vytvořené nanokompozitní multi- a monovrstva TiAlSiN, nanovrstevnatá gradientní vrstva AlTiN a monovrstva TiN (počty vzorků viz Tab. 10, fotodokumentace Obr. 21). Poté následovalo vytvoření vrstev DLC metodami RF PACVD a MW/RF PACVD ve spolupráci s CoE PĚ.

Tab. 10 Počty vzorků a typy tenkých vrstev původně vytvořených na substrátu ČSN 41 9436

	Typ vrstvy	Počet vzorků k dispozici
Substrát ČSN 41 9436	nepovlakováno	101
	nanokompozitní multivrstva TiAlSiN	8
	nanokompozitní monovrstva TiAlSiN	8
	nanovrstevná gradientní vrstva AlTiN	9
	monovrstva TiN	9

Některé z experimentů byly použity jako podklad pro vypracování diplomové práce Tůmová Š.: Optimalizace povrchových úprav sklářských forem z hlediska životnosti (Optimalization of surface treatment of glass for the purpose of prolonging their service life) – obhájeno 06/2004 na Katedře materiálu, Technická univerzita v Liberci.

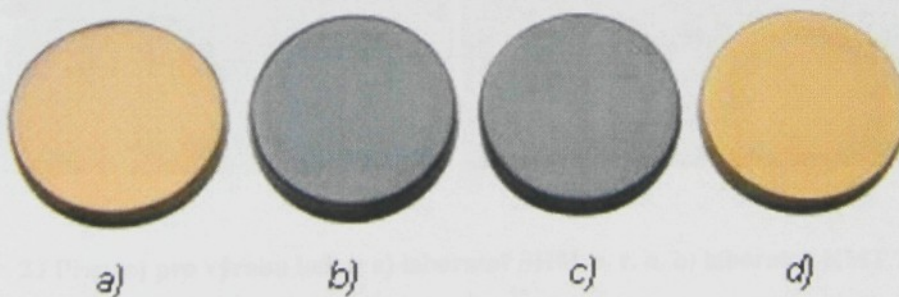
Nepovlakované vzorky byly označeny arabskými číslicemi 0 – 101. Povlakované vzorky byly pro zjednodušení označeny zkratkami vycházejícími z jejich názvů (převzato od SHM s.r.o):

MT.....nanokompozitní multivrstva TiAlSiN

Si.....nanokompozitní monovrstva TiAlSiN

G.....nanovrstevnatá gradientní vrstva AlTiN

TiN.....monovrstva TiN [51]



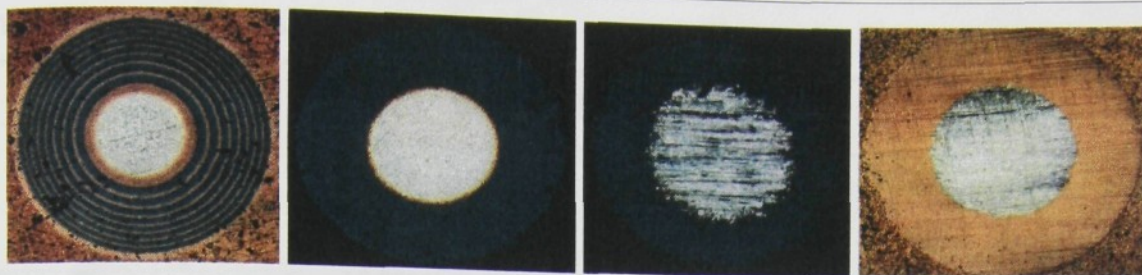
Obr. 21 Substrát ČSN 41 9436 - zkušební vzorky s PVD vrstvami od firmy SHM, s.r.o

a) nanokompozitní multivrstva TiAlSiN,

b) nanokompozitní monovrstva TiAlSiN,

c) nanovrstevná gradientní vrstva AlTiN,

d) monovrstva TiN



a)

b)

c)

d)

Obr. 22 Fotodokumentace kalot od firmy SHM, s. r. o

a) nanokompozitní multivrstva TiAlSiN,

c) nanovrstevná gradientní vrstva AlTiN,

b) nanokompozitní monovrstva TiAlSiN,

d) monovrstva TiN [52]

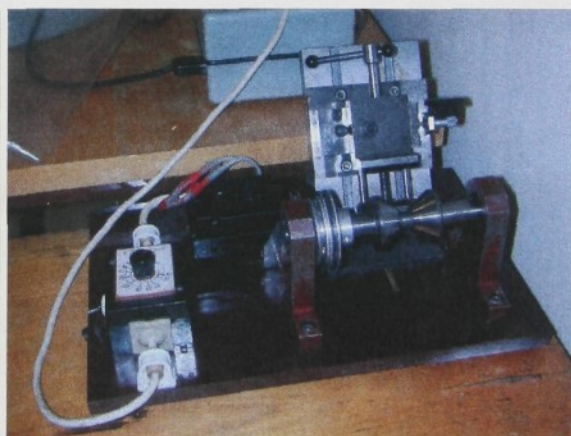
4.2.1 Měření tloušťky vrstev – Kalotest

Měření tloušťky t bariérních PVD vrstev metodou Kalotest proběhlo v laboratořích KMT TUL (přístroj viz Obr. 23 b).

Při broušení kalot do vzorků byla použita kulička o průměru $d_k = 36,5$ mm. Odečítání rozměrů mezikruží kalot se provádělo na mikrotvrdoměru Zwick 3212. U vzorků byla změřena tloušťka vrstvy také přímo ve firmě SHM, s. r. o (přístroj viz Obr. 23 a) a k zaslaným vzorkům byla přiložena i fotodokumentace kalot (Obr. 22).



a)



b)

Obr. 23 Přístroj pro výrobu kalot; a) laboratoř SHM, s. r. o, b) laboratoř KMT TUL

Výsledky naměřených hodnot tloušťky vrstev jsou uvedeny v Tab. 11. Průměrná odchylka mezi hodnotami naměřenými jednotlivými přístroji je 10 %.

Tab. 11 Hodnoty tloušťky vrstev

Vrstva	t [μm]	
	měřeno v laboratoři KMT TUL	měřeno v SHM, s.r.o
nanokompozitní multivrstva TiAlSiN	2,07	2,6
nanokompozitní monovrstva TiAlSiN	4,35	4,2
nanovrstevná gradientní vrstva AlTiN	2,93	3,05
monovrstva TiN	5,23	4,87

4.2.2 Měření drsnosti

Měření drsnosti povrchu zkušebních vzorků proběhlo v laboratořích CoE PĚ. Dotykovým profilometrem Hommel Tester T 1000 s přídatným modulem LV 15 (Obr. 24) byla měřena drsnost všech zkušebních vzorků z materiálu ČSN 41 9436 povlakovaných bariérními PVD vrstvami (34 ks zkušebních vzorků) i bez (101 ks zkušebních vzorků).



a)



b)

Obr. 24 Dotykový profilometr Hommel Tester T 1000,
a) boční pohled, b) čelní pohled; laboratoř CoE PĚ

Parametry testu: vyhodnocovaná délka $L_t = 4,8$ mm je rozdělena na 6 dílčích stejně velkých základních délek $L_c = 0,8$ mm. Výsledná hodnota aritmetické střední hodnoty drsnosti R_a (Tab. 12 a Tab. 13) je průměrnou hodnotou z 5 měření. Pokud docházelo k minimálnímu rozptylu naměřených hodnot - vzorky označené *) - ze 3 měření. Jednotlivé naměřené hodnoty viz Příloha 4.

Tab. 12 Měření drsnosti základního materiálu ČSN 41 9436

Vzorek	R_a [μm]	Vzorek	R_a [μm]	Vzorek	R_a [μm]	Vzorek	R_a [μm]
1	$0,3 \pm 0,2$	26 *)	$0,04 \pm 0,02$	51 *)	$0,06 \pm 0,01$	76 *)	$0,07 \pm 0,02$
2	$0,3 \pm 0,2$	27 *)	$0,04 \pm 0,01$	52 *)	$0,07 \pm 0,02$	77 *)	$0,03 \pm 0,01$
3	$0,11 \pm 0,03$	28 *)	0,04	53 *)	$0,07 \pm 0,03$	78 *)	$0,05 \pm 0,01$
4	$0,3 \pm 0,2$	29 *)	$0,08 \pm 0,04$	54 *)	$0,06 \pm 0,02$	79 *)	$0,03 \pm 0,02$
5	$0,08 \pm 0,03$	30 *)	$0,07 \pm 0,04$	55 *)	$0,06 \pm 0,02$	80 *)	$0,04 \pm 0,03$
6	$0,4 \pm 0,3$	31 *)	$0,04 \pm 0,01$	56 *)	$0,06 \pm 0,03$	81 *)	$0,03 \pm 0,01$
7	$0,16 \pm 0,06$	32 *)	$0,04 \pm 0,02$	57 *)	$0,05 \pm 0,01$	82 *)	$0,11 \pm 0,01$
8	$0,06 \pm 0,01$	33 *)	$0,04 \pm 0,01$	58 *)	$0,04 \pm 0,03$	83 *)	$0,09 \pm 0,01$
9	$0,2 \pm 0,2$	34 *)	$0,05 \pm 0,02$	59 *)	$0,06 \pm 0,01$	84	$0,05 \pm 0,02$
10	$0,18 \pm 0,09$	35 *)	$0,06 \pm 0,01$	60 *)	$0,06 \pm 0,01$	85	$0,08 \pm 0,05$
11	$0,13 \pm 0,06$	36 *)	$0,05 \pm 0,02$	61 *)	$0,06 \pm 0,01$	86	$0,06 \pm 0,03$
12	$0,12 \pm 0,06$	37 *)	0,04	62 *)	$0,09 \pm 0,03$	87	0,07
13	$0,07 \pm 0,02$	38 *)	$0,05 \pm 0,01$	63 *)	$0,06 \pm 0,01$	88	$0,06 \pm 0,02$
14	$0,19 \pm 0,09$	39 *)	$0,05 \pm 0,01$	64 *)	$0,06 \pm 0,02$	89	$0,07 \pm 0,01$
15	$0,15 \pm 0,06$	40 *)	$0,05 \pm 0,01$	65 *)	$0,06 \pm 0,02$	90	$0,08 \pm 0,02$
16	$0,10 \pm 0,04$	41 *)	$0,06 \pm 0,02$	66 *)	$0,06 \pm 0,01$	91	$0,08 \pm 0,01$
17	$0,23 \pm 0,08$	42 *)	$0,05 \pm 0,01$	67 *)	$0,06 \pm 0,01$	92	$0,08 \pm 0,01$
18	$0,2 \pm 0,1$	43 *)	$0,06 \pm 0,02$	68 *)	$0,07 \pm 0,03$	93	$0,08 \pm 0,01$
19	$0,14 \pm 0,07$	44 *)	$0,06 \pm 0,01$	69 *)	$0,05 \pm 0,03$	94	$0,07 \pm 0,02$

20	$0,11 \pm 0,08$	45 *)	$0,05 \pm 0,02$	70 *)	$0,08 \pm 0,04$	95	$0,10 \pm 0,05$
21	$0,3 \pm 0,2$	46 *)	$0,06 \pm 0,02$	71 *)	$0,06 \pm 0,02$	96	$0,08 \pm 0,02$
22	$0,3 \pm 0,2$	47 *)	$0,06 \pm 0,03$	72 *)	$0,06 \pm 0,01$	97	$0,07 \pm 0,01$
23	$0,23 \pm 0,09$	48 *)	$0,05 \pm 0,01$	73 *)	$0,05 \pm 0,01$	98	$0,07 \pm 0,03$
24	$0,2 \pm 0,2$	49 *)	$0,06 \pm 0,02$	74 *)	$0,05 \pm 0,01$	99	$0,07 \pm 0,02$
25	$0,08 \pm 0,03$	50 *)	$0,06 \pm 0,03$	75 *)	$0,08 \pm 0,03$	100	$0,08 \pm 0,03$
						101	$0,07 \pm 0,01$

Tab. 13 Měření drsnosti základního materiálu ČSN 41 9436 s vytvořenou PVD vrstvou

Vzorek	$R_a [\mu m]$	Vzorek	$R_a [\mu m]$	Vzorek	$R_a [\mu m]$	Vzorek	$R_a [\mu m]$
MT 13	$0,2 \pm 0,1$	Si 11	$0,2 \pm 0,2$	G 12	$0,15 \pm 0,07$	TiN 1	$0,05 \pm 0,02$
MT 14	$0,30 \pm 0,09$	Si 12	$0,21 \pm 0,06$	G 13	$0,07 \pm 0,03$	TiN 2	$0,04 \pm 0,02$
MT 15	$0,3 \pm 0,2$	Si 13	$0,2 \pm 0,2$	G 14	$0,14 \pm 0,09$	TiN 3	$0,07 \pm 0,05$
MT 16	$0,13 \pm 0,08$	Si 14	$0,2 \pm 0,2$	G 15	$0,14 \pm 0,09$	TiN 4	$0,05 \pm 0,03$
MT 17	$0,22 \pm 0,08$	Si 16	$0,11 \pm 0,05$	G 16	$0,17 \pm 0,07$	TiN 5	$0,05 \pm 0,02$
MT 18	$0,18 \pm 0,04$	Si 17	$0,10 \pm 0,07$	G 17	$0,16 \pm 0,08$	TiN 6	$0,06 \pm 0,04$
MT 19	$0,10 \pm 0,07$	Si 18	$0,2 \pm 0,2$	G 18	$0,20 \pm 0,07$	TiN 7	$0,06 \pm 0,03$
MT 20	$0,13 \pm 0,07$	Si 19	$0,2 \pm 0,1$	G 19	$0,11 \pm 0,06$	TiN 8	$0,06 \pm 0,04$
				G 20	$0,14 \pm 0,06$	TiN 9	$0,10 \pm 0,04$

Cílem experimentu bylo rozčlenit zkušební vzorky do skupin podle kvality povrchového zpracování a ověřit, zda hodnoty drsností vrstev vytvořených na substrátu korespondují řádově s hodnotami drsností substrátu. Tato základní podmínka byla splněna a následně bylo tedy možno přistoupit k vytváření DLC na samotném i na PVD povlakovaném substrátu.

4.2.3 Vytváření vrstev metodou RF PACVD

Vytváření vrstev DLC metodou RF PACVD na samotných i PVD povlakovaných vzorcích bylo provedeno v laboratořích CoE PĚ, zařízení pro vytváření vrstev viz Obr. 25.



Obr. 25 Zařízení pro vytváření vrstev metodou RF PACVD; laboratoř CoE PĚ

Pro vstupní testy byl vybrán z každé skupiny s PVD vrstvami jeden vzorek a dva vzorky s nepovlakovaným povrchem. Při volbě parametrů procesů (Tab. 14) bylo využito zkušeností členů týmu CoE PĚ. Jako pracovní plyn byl použit metan.

Tab. 14 Parametry procesů vytváření vrstev metodou RF PACVD

Vzorek č.		V_b [V]	τ [min]	Q_{CH_4} [sccm]
55	Čištění	700	15	-
	Depozice	700	30	20
56	Čištění	700	15	-
	Depozice	700	30	20
MT 15	Čištění	750	23	-
	Depozice	750	30	20

TiN 3	Čištění	750	15	-
	Depozice	750	30	20
Si 18	Čištění	750	15	-
	Depozice	750	30	30
G 15	Čištění	750	15	-
	Depozice	750	30	30

4.2.4 Vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD

Vytváření vrstev DLC metodou MW/RF PACVD na samotných i PVD povlakovaných vzorcích bylo provedeno v laboratořích CoE PĚ, zařízení pro vytváření vrstev viz Obr. 26. Pracovním plynem byl metan.



Obr. 26 Zařízení pro vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD; laboratoř CoE PĚ

Pro vstupní testy byl vybrán z každé skupiny s PVD vrstvami jeden vzorek a šest vzorků s nepovlakovaným povrchem. Při volbě parametrů procesů (Tab. 15) bylo taktéž využito bohatých zkušeností členů týmu CoE PĚ.

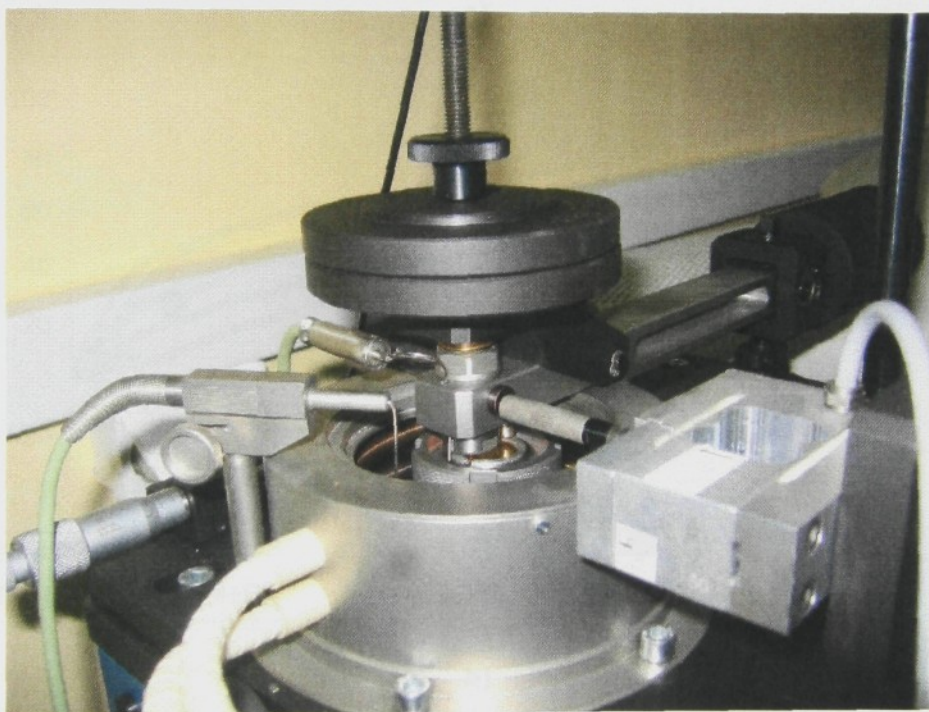
Optimalizace parametrů procesu pro zkušební vzorky se substrátem ČSN 41 9436 s vytvořenou PVD vrstvou nebyla příliš úspěšná a vytvoření DLC vrstev metodou MW/RF PACVD se podařilo pouze v případě PVD vrstev Si a G.

Tab. 15 Parametry procesů vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD

Vzorek č.		P_{MW} [W]	V_b [V]	P_{RF} [W]	τ [min]	Q_{CH_4} [sccm]
2	Čištění	300	200	80	30	-
	Depozice	300	200	110	10	20
3	Čištění	300	200	80	30	-
	Depozice	300	100	80	10	60
4	Čištění	300	200	80	30	-
	Depozice	300	300	180	10	60
5	Čištění	300	200	80	30	-
	Depozice	300	200	110	10	60
77	Čištění 1	450	400	200	20	-
	Čištění 2	450	700	300	5	-
	Depozice	450	500	400	5	60
78	Čištění	300	200	80	30	-
	Depozice	300	300	180	5	60
MT 13	Čištění	300	200	80	14	-
	Depozice	300	400	280	4	60
Si 19	Čištění	300	200	80	14	-
	Depozice	300	400	280	4	60
G 14	Čištění	300	200	80	14	-
	Depozice	300	400	280	4	60
TiN 6	Čištění	300	200	80	14	-
	Depozice	300	400	280	4	60

4.2.5 Hodnocení tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“

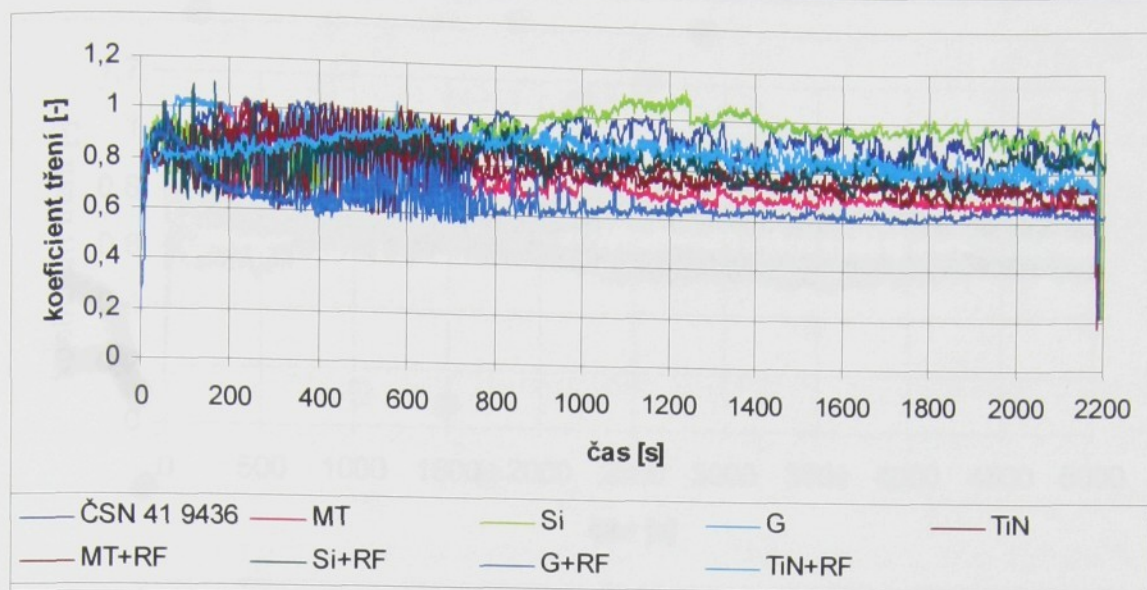
Hodnocení tribologických vlastností vrstev DLC bylo provedeno v laboratořích CoE PŁ. Vhodnou zkouškou pro zjištění tribologických vlastností materiálu je zkouška metodou „Ball-on-Disc“. Vzorek byl rotačně upnut a otáčky nastaveny na 136 rpm. Ve směru osy z byla ve vzdálenosti 7 mm od osy rotace na vzorek přitlačována kulička z oceli LH 15 PN H84041, ekvivalent české normy odpovídá ČSN 41 4100 popř. ČSN 41 4109. Ve směru osy z působila na vzorek normálová síla, kterou je možno regulovat hmotností závaží. Detail zařízení pro zkoušku viz Obr. 27.



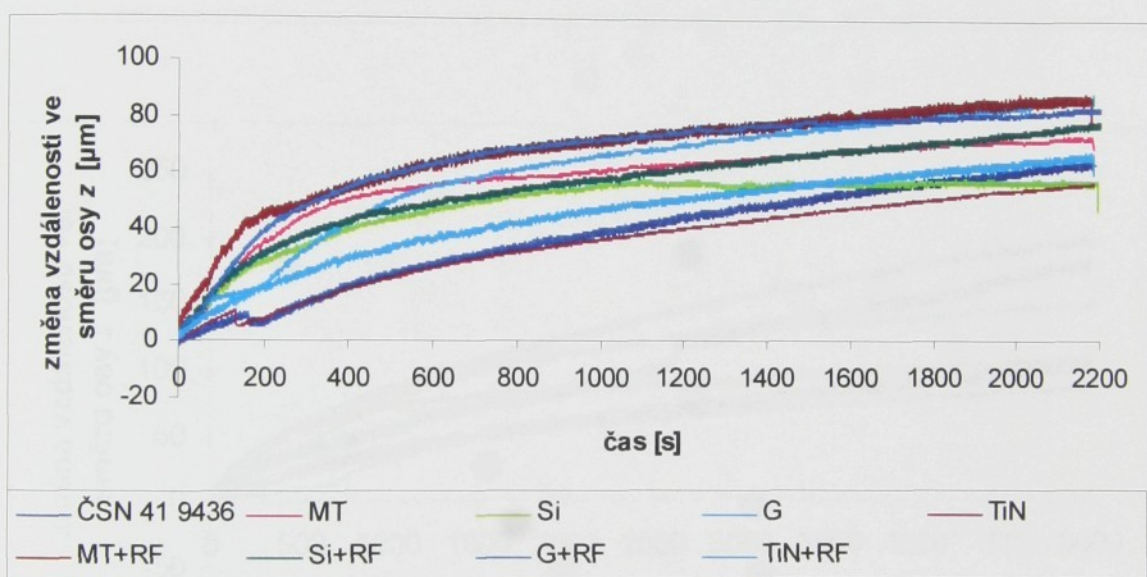
Obr. 27 Detail zařízení pro zkoušku metodou „Ball-On-Disc“; laboratoř CoE PŁ

Byla snímána hodnota třecí síly, teplota v komoře během testu a změna polohy kuličky ve směru osy z . Ze známých hodnot F_T a F_N lze dopočítat hodnoty koeficientu tření [54, 55, 56, 57].

Zkušební vzorky povlakované metodou PVD a následně RF PACVD byly testovány při $F_N = 5$ N po dobu 5000 otáček (cca 40 minut), zkušební vzorky povlakované metodou MW/RF PACVD při $F_N = 10$ N po dobu 11500 otáček (cca 90 minut). Průběhy zkoušek pro jednotlivé vzorky viz Příloha 6 [54, 55].



a)

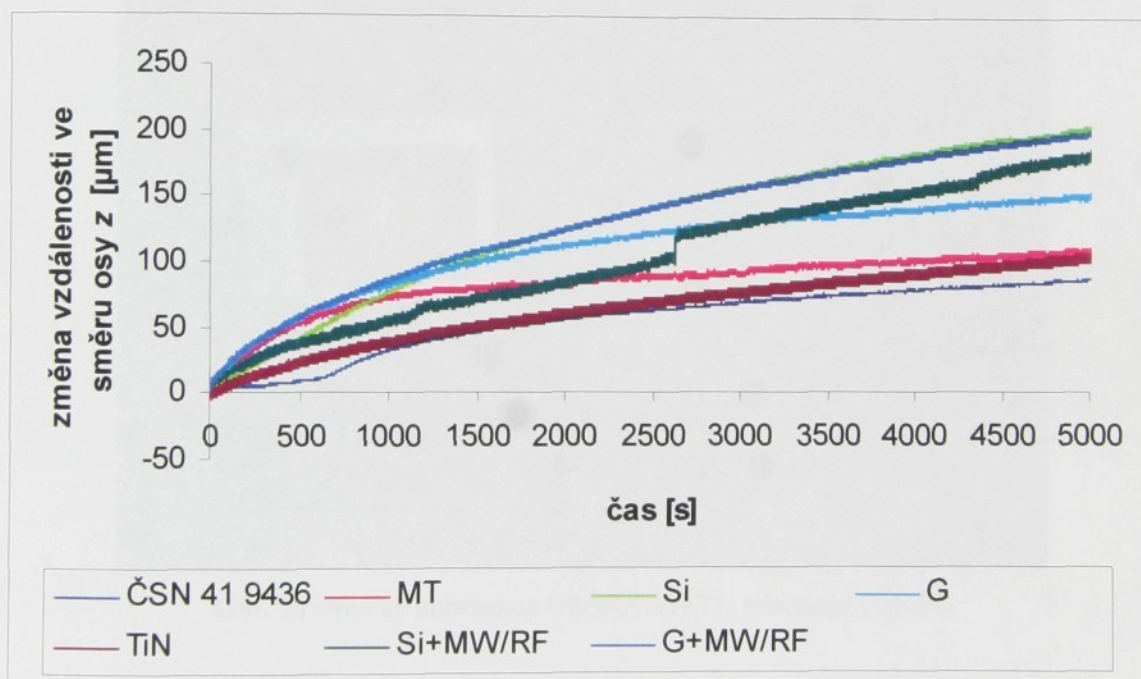
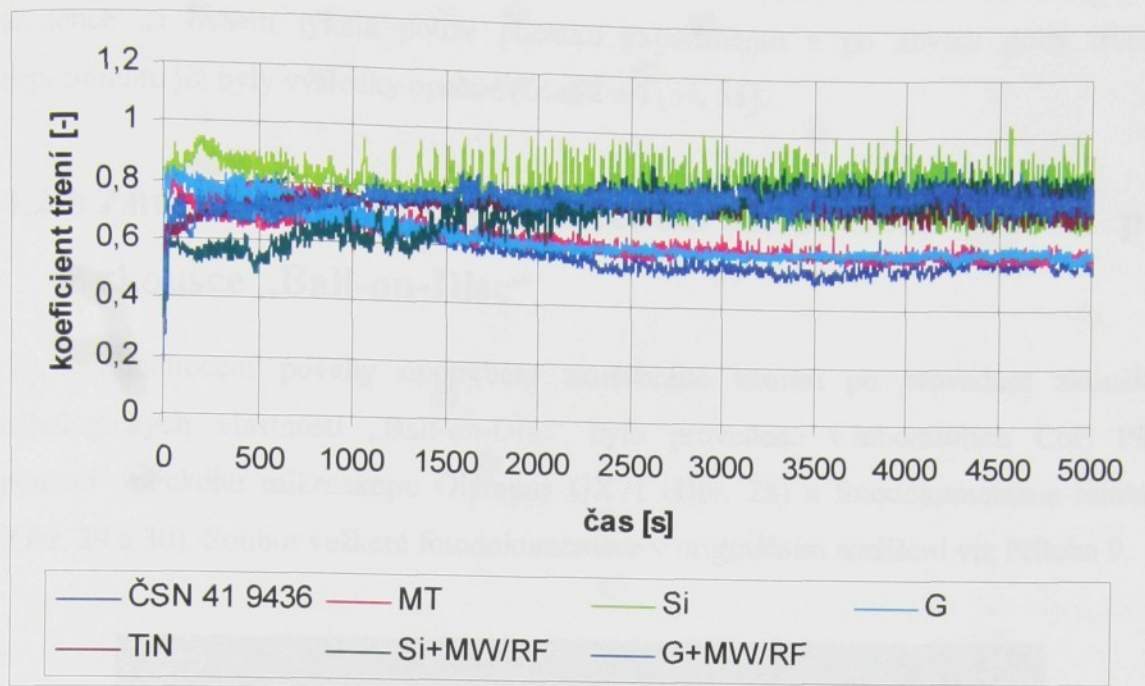


b)

Graf 1 Zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$; a) vypočtená hodnota koeficientu tření,

b) změna vzdálenosti kuličky ve směru osy z

Při $F_N = 5 \text{ N}$ vykazovaly třecí dvojice povlakovaný vzorek - ocelová kulička u dvou typů vrstev vytvářených metodou PVD zpočátku lehce horší hodnoty koeficientu tření než třecí dvojice ocel - ocelová kulička. Během počáteční fáze trvání experimentu se však tyto hodnoty přiblížili hodnotám třecí dvojice ocel - ocelová kulička a v převážné části trvání experimentu byl již trend takový, že lepších hodnot dosahovaly bez výjimky třecí dvojice povlakovaný vzorek - ocelová kulička (Graf 1 a)) [54, 55]



Graf 2 Zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 10 \text{ N}$; a) vypočtená hodnota koeficientu tření,

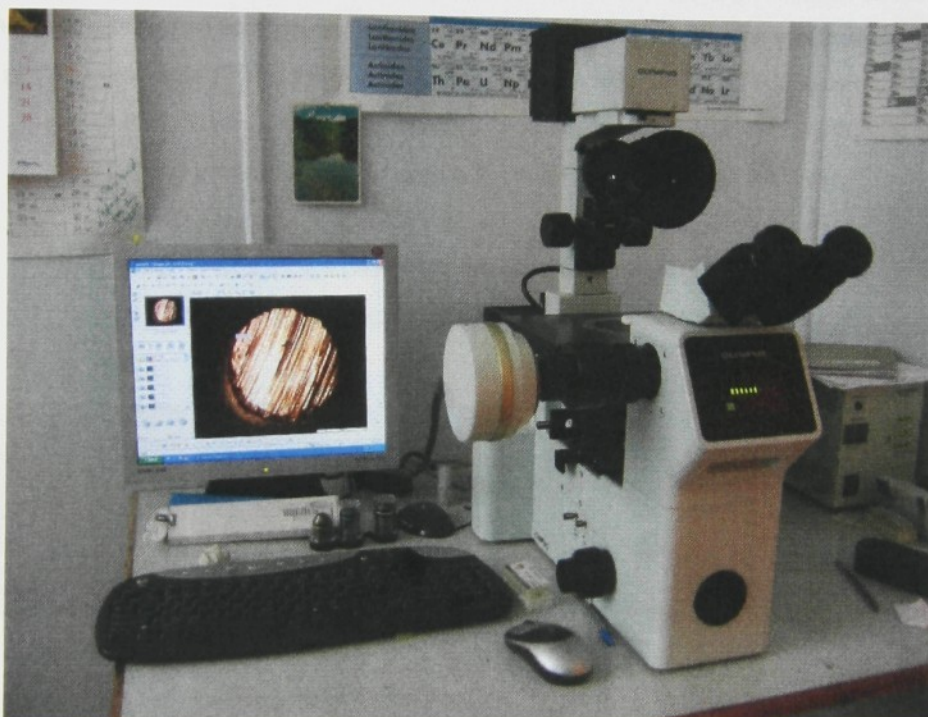
b) změna vzdálenosti kuličky ve směru osy z

Během testů tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ při $F_N = 10 \text{ N}$ vykazovaly třecí dvojice povlakovaný vzorek - ocelová kulička lepší hodnoty koeficientu tření než třecí dvojice ocel (nepovlakovaný vzorek) - ocelová kulička. Tato

tendence se ovšem týkala pouze počátku experimentu a po zbytek doby trvání experimentu již byly výsledky opačné (Graf 2 a)) [54, 55].

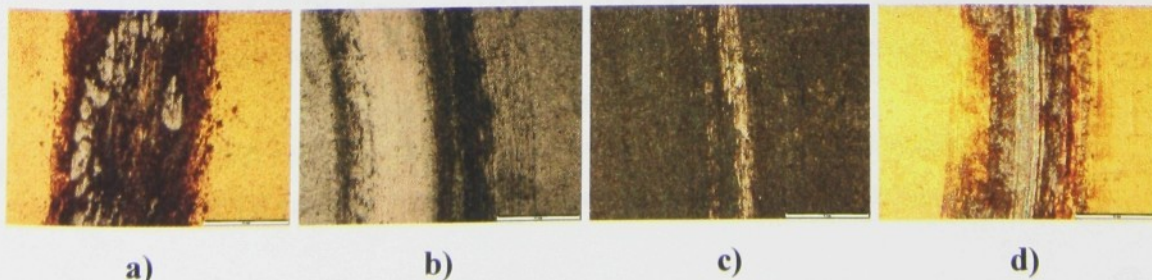
4.2.6 Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků po zkoušce „Ball-on-Disc“

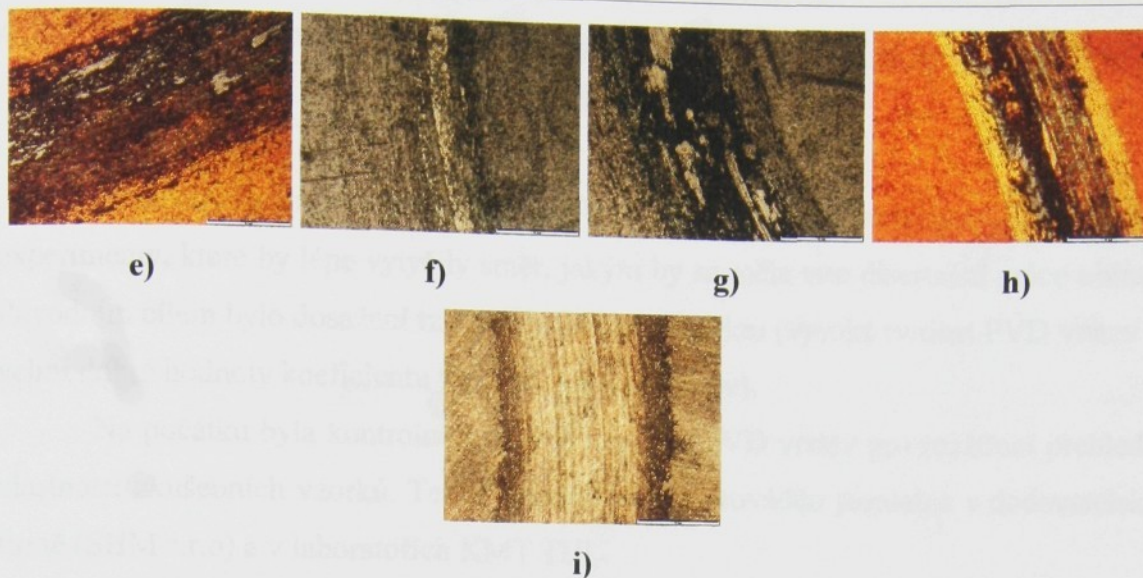
Zhodnocení povahy opotřebení zkušebního vzorku po provedení zkoušky tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ bylo provedeno v laboratořích CoE PŁ, pomocí optického mikroskopu Olympus GX71 (Obr. 28) a fotodokumentace tamtéž (Obr. 29 a 30). Soubor veškeré fotodokumentace v originálním rozlišení viz Příloha 9.



Obr. 28 Optický mikroskop Olympus GX71; laboratoř CoE PŁ

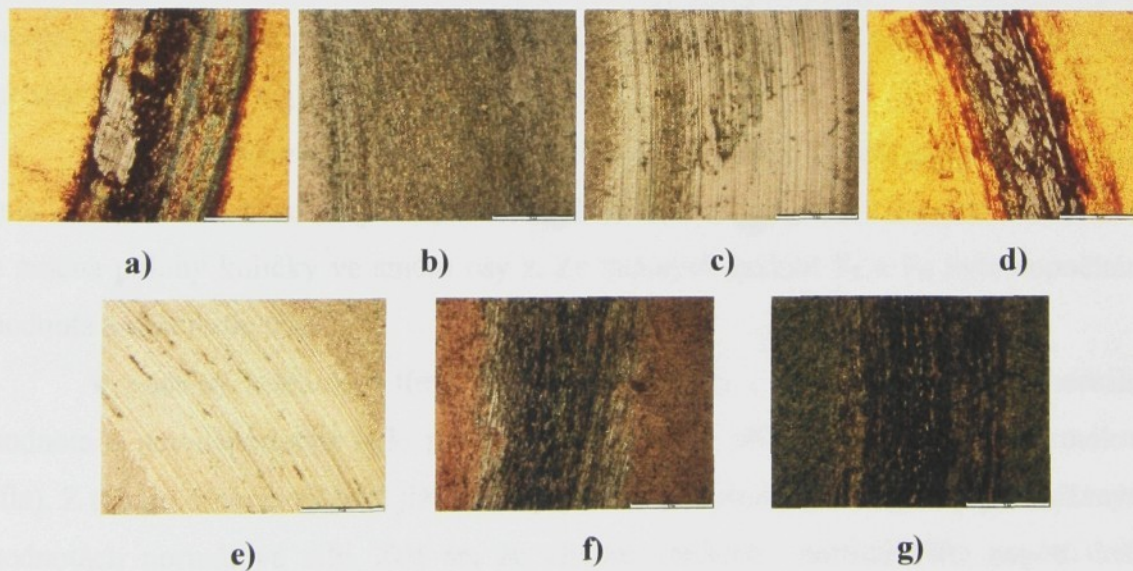
Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace korespondují s průběhy zkoušek tribologických vlastností „Ball-on-Disc“.





Obr. 29 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebního vzorku po zkoušce tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$;

- a) PVD vrstva MT, b) PVD vrstva Si, c) PVD vrstva G, d) PVD vrstva TiN,
 e) PVD vrstva MT + DLC vrstva vytvořená metodou RF PACVD,
 f) PVD vrstva Si + DLC vrstva vytvořená metodou RF PACVD,
 g) PVD vrstva G + DLC vrstva vytvořená metodou RF PACVD,
 g) PVD vrstva TiN + DLC vrstva vytvořená metodou RF PACVD,
 i) nepovlakovaný substrát ČSN 41 9436



Obr. 30 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebního vzorku po zkoušce tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 10 \text{ N}$;

- a) PVD vrstva MT, b) PVD vrstva Si, c) PVD vrstva G, d) PVD vrstva TiN,
 e) nepovlakovaný substrát ČSN 41 9436,
 f) PVD vrstva Si + DLC vrstva vytvořená metodou MW/RF PACVD,
 g) PVD vrstva G + DLC vrstva vytvořená metodou MW/RF PACVD

4.2.7 Diskuse výsledků získaných testováním substrátu ČSN 41 9436

Testování vzorků ze substrátu ČSN 41 9436 bylo zamýšleno jako vstupní experimenty, které by lépe vytyčily směr, jakým by se měla tato disertační práce ubírat. Původním cílem bylo dosažení tzv. sandwichového efektu (vysoká tvrdost PVD vrstev a velmi dobré hodnoty koeficientu tření uhlíkových vrstev).

Na počátku byla kontrolně změřena tloušťka PVD vrstev pro rozšíření přehledu vlastností zkušebních vzorků. Tento experiment byl prováděn paralelně v dodavatelské firmě (SHM s.r.o) a v laboratořích KMT TUL.

Dále byla též měřena drsnost samotného substrátu a substrátu s vytvořenou PVD vrstvou. V měřeném souboru nebyly zjištěny žádné zásadní odchylky, které by poukazovaly na nevhodnost následného použití konkrétních vzorků.

I přes snahu zkušených pracovníků CoE PL se nepodařila pro všechny zkušební vzorky optimalizace parametrů procesu, konkrétně vytváření DLC vrstev metodou MW/RF PACVD na PVD vrstvách MT a TiN, ale i na samotném substrátu. Z tohoto dílčího neúspěchu vyplývá, že tento materiál substrátu není příliš univerzální a pro budoucí praktické aplikace a pro účely této disertační práce bude lépe zaměřit se na materiál, u kterého se problémy s optimalizací procesu vyskytují v podstatně menší míře nebo pokud možno výjimečně.

Zkušební vzorky byly dále podrobeny zkoušce tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“. Byla snímána hodnota třecí síly, teplota v komoře během testu a změna polohy kuličky ve směru osy z. Ze známých hodnot F_T a F_N byla dopočítána hodnota koeficientu tření.

Vypočtený koeficient tření však vychází místy i vyšší než 1 což je nerealná hodnota – pravděpodobně bylo pro testování zvoleno příliš velké zatížení (normálová síla). Z tohoto důvodu se také již všechny ostatní experimenty odehrávaly při snížených hodnotách normálové síly. Zdá se, že vlivem velikosti normálového napětí došlo k narušení PVD vrstev a protože nedošlo během experimentu k odstranění tvrdých částecek, způsobily během zkoušky výrazné zhoršení hodnoty koeficientu tření i opotřebení. Také volba kombinace PVD vrstev a DLC vrstev bez jejich difúzního spojení se nejevila jako příliš výhodná.

Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace odpovídají průběhu zkoušek tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“.

Protože cílem práce bylo zkoumat vlastnosti vrstev jako bariérních z hlediska jejich tribologických vlastností se zaměřením převážně do oblasti automobilového průmyslu, nebyly hodnoty F_N pro následující experimenty sníženy. Snaha o přiblížení se co nejvíce reálnému použití v automobilovém průmyslu (např. hřídel v motoru) vedla dohodu, že všechny ostatní experimenty již budou prováděny při hodnotách $F_N = 5 \text{ N}$ a dojde ke změně substrátu na materiál, který je skutečně používán pro reálné součásti automobilu.

4.3 Substrát ČSN 41 5260

Materiál ČSN 41 5260 je Mn-Cr-V ocel k zušlechťování s oblastí použití pro namáhané strojní součásti silničních motorových vozidel, čepy, pružiny, hřídele, vřetena, poloosy a pístnice [50]. Na substrátu byly vytvořeny vrstvy DLC metodami RF PACVD a MW/RF PACVD ve spolupráci s CoE PŁ. Počty vzorků jsou uvedeny v Tab. 16.

Některé z experimentů byly použity jako podklad pro vypracování bakalářské práce Bartoníček P.: Ověření povlaků snižujících opotřebení třecích dvojic (Examination of contact layers reducing friction pair wear) – obhájeno 06/2006 na Katedře materiálu, Technická univerzita v Liberci.

Tab. 16 Počty vzorků substrátu ČSN 41 5260

	Metoda	Počet vzorků k dispozici
Substrát ČSN 41 5260	nepovlakováno	3
	RF PACVD	3
	MW/RF PACVD	1

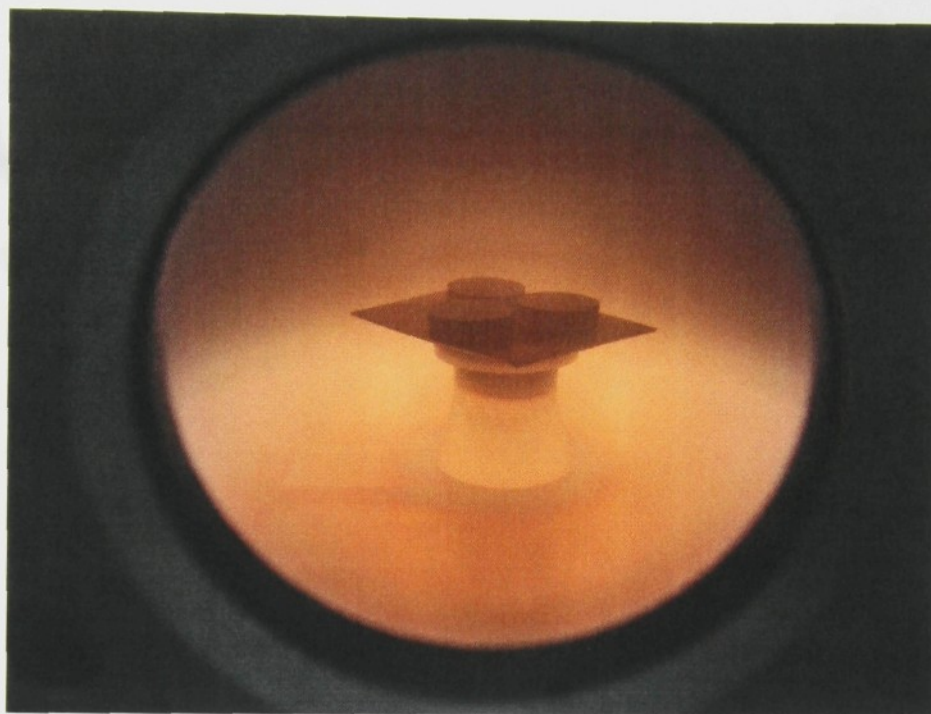
4.3.1 Vytváření vrstev metodou RF PACVD

Vytváření vrstev DLC metodou RF PACVD bylo provedeno v laboratořích CoE PŁ. Parametry procesů (Tab. 17) byly voleny na základě zkušeností členů týmu CoE PŁ, pracovním plynem byl metan. Na Obr. 31 je detail zkušebních vzorků během procesu vytváření uhlíkových vrstev DLC metodou RF PACVD.

Tab. 17 Parametry procesů vytváření vrstev metodou RF PACVD

Vzorek č.		V_b [V]	τ [min]	Q_{CH_4} [sccm]
4	Čištění	700	15	-
	Depozice	700	30	20
9	Čištění	700	15	-
	Depozice	700	30	20

11	Čištění	700	15	-
	Depozice	700	30	20



Obr. 31 Detail zkušebních vzorků během procesu vytváření uhlíkových vrstev metodou RF PACVD; laboratoř CoE PL

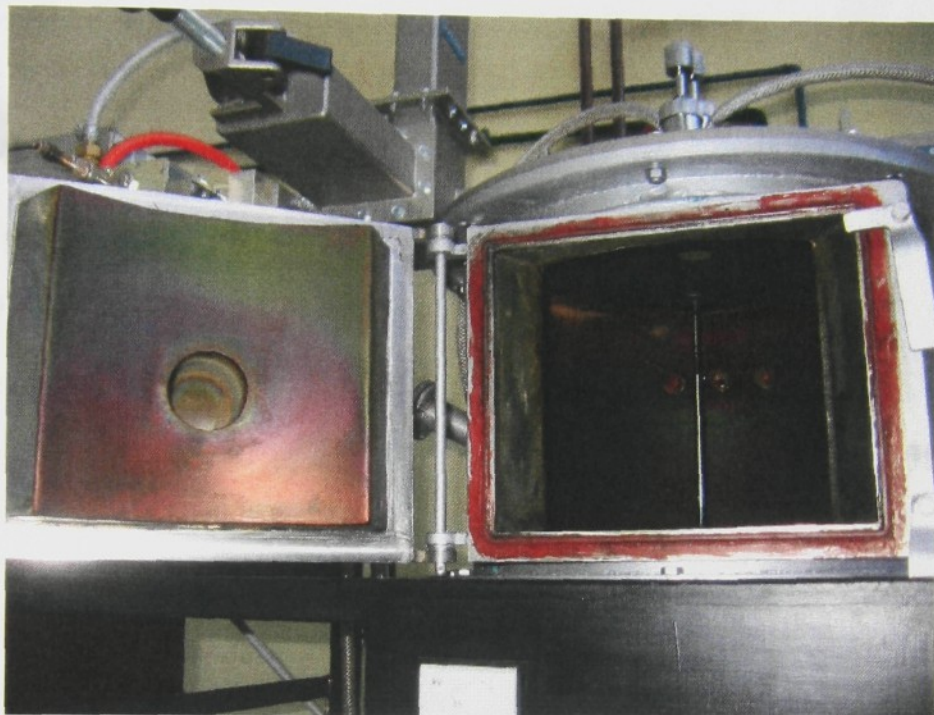
4.3.2 Vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD

Nanášení vrstev DLC metodou RF PACVD bylo uskutečněno v laboratořích CoE PL. Volba parametrů procesu (Tab. 18) se řídila zkušenostmi členů týmu CoE PL. Jako pracovní plyn byl použit metan. Detail povlakovací komory pro vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD viz Obr. 32.

Tab. 18 Parametry procesů vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD

Vzorek č.		P_{MW} [W]	V_b [V]	P_{RF} [W]	τ [min]	Q_{CH_4} [sccm]
13	Čištění	300	700	250	30	-
	Depozice	300	500	400	10	60

Vytvoření DLC vrstev metodou MW/RF PACVD bylo úspěšné pouze v jednom případě. Po zhodnocení okolností a výsledků „Ball-on-Disc“ testu již nebylo věnováno úsilí dalším pokusům o optimalizaci parametrů procesu.



Obr. 32 Povlakovací komora pro vytváření DLC vrstev metodou MW/RF PACVD; laboratoř CoE PŁ

4.3.3 Hodnocení tribologických vlastností metodou

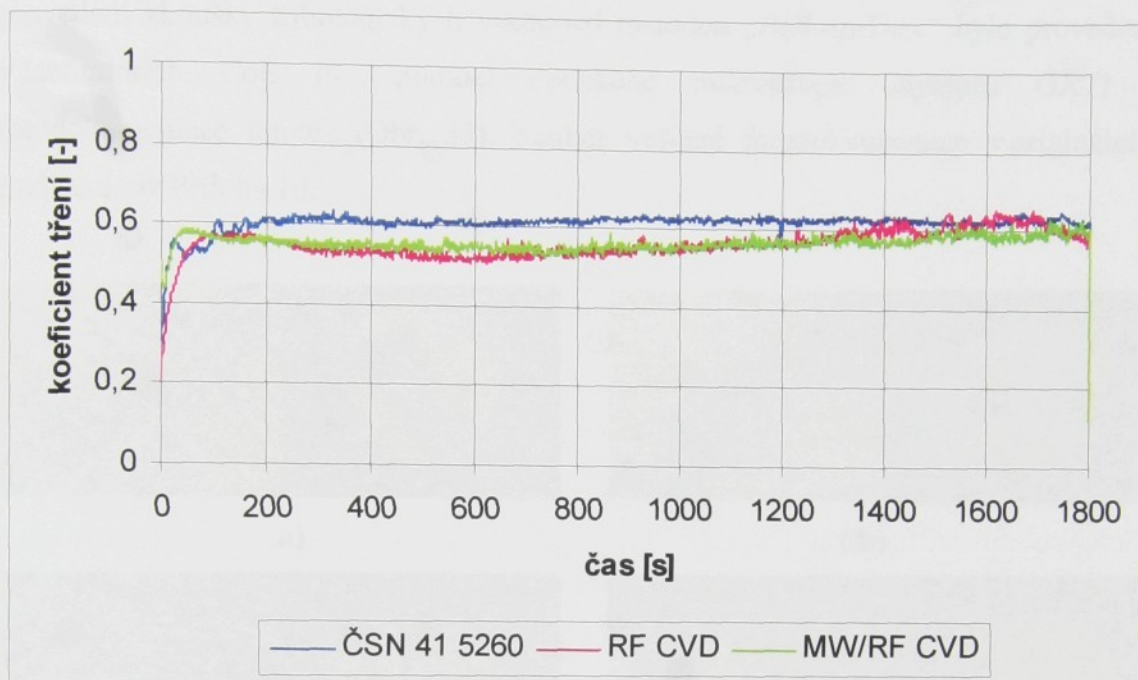
„Ball-on-Disc“

Hodnocení tribologických vlastností vrstev DLC bylo provedeno v laboratořích CoE PŁ. Vzorek byl rotačně upnut a otáčky stanoveny na 136 rpm. Ve směru osy z byla ve vzdálenosti 7 mm od osy rotace na vzorek přitlačována kulička z oceli ŁH 15 PN H84041, ekvivalent české normy odpovídá ČSN 41 4100 popř. ČSN 41 4109.

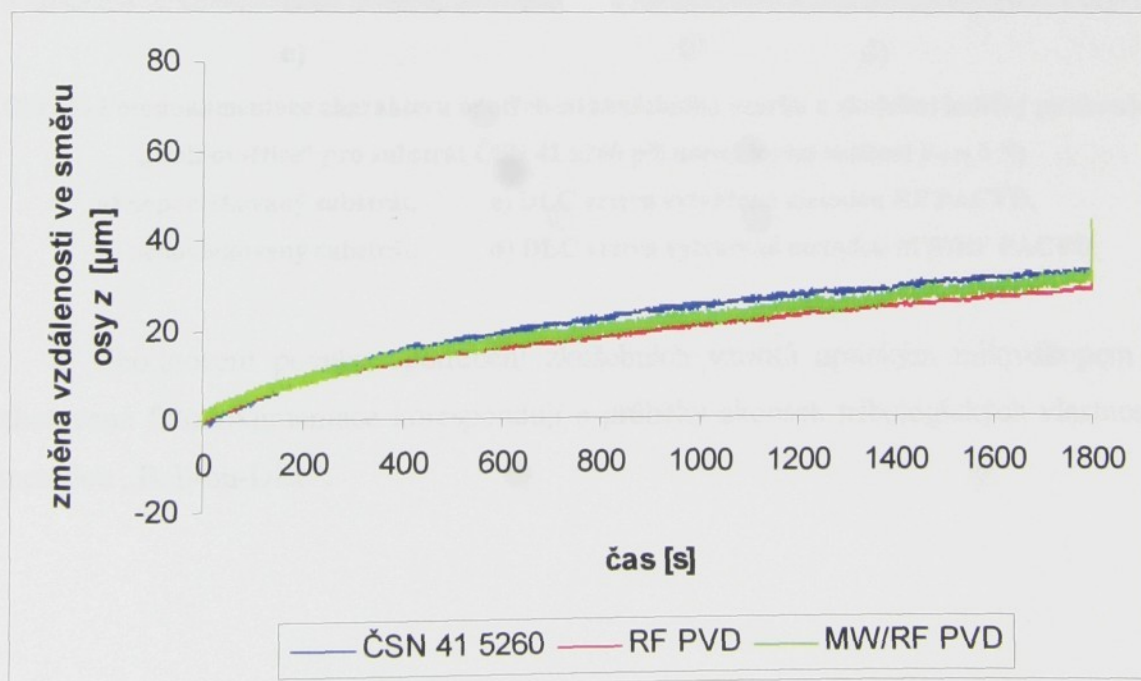
Zkušební vzorky povlakované metodami RF PACVD a MW/RF PACVD byly testovány při $F_N = 5$ N po dobu 30 minut (cca 4100 otáček). Průběhy zkoušek pro jednotlivé vzorky viz Příloha 7.

Třecí dvojice povlakovaný vzorek - ocelová kulička vykazovaly u obou typů DLC vrstev zpočátku nepatrně horší hodnoty koeficientu tření než třecí dvojice ocel - ocelová kulička. Během počáteční fáze trvání experimentu se však tyto hodnoty přiblížili hodnotám třecí dvojice ocel - ocelová kulička a v převážné části trvání experimentu byl již trend takový, že lepších hodnot dosahovaly bez výjimky třecí

dvojice povlakovaný vzorek - ocelová kulička. Ke konci doby trvání experimentu došlo k vyrovnání hodnot koeficientu tření dvojic povlakovaný vzorek - ocelová kulička i ocel - ocelová kulička (Graf 3 a)). [56]



a)

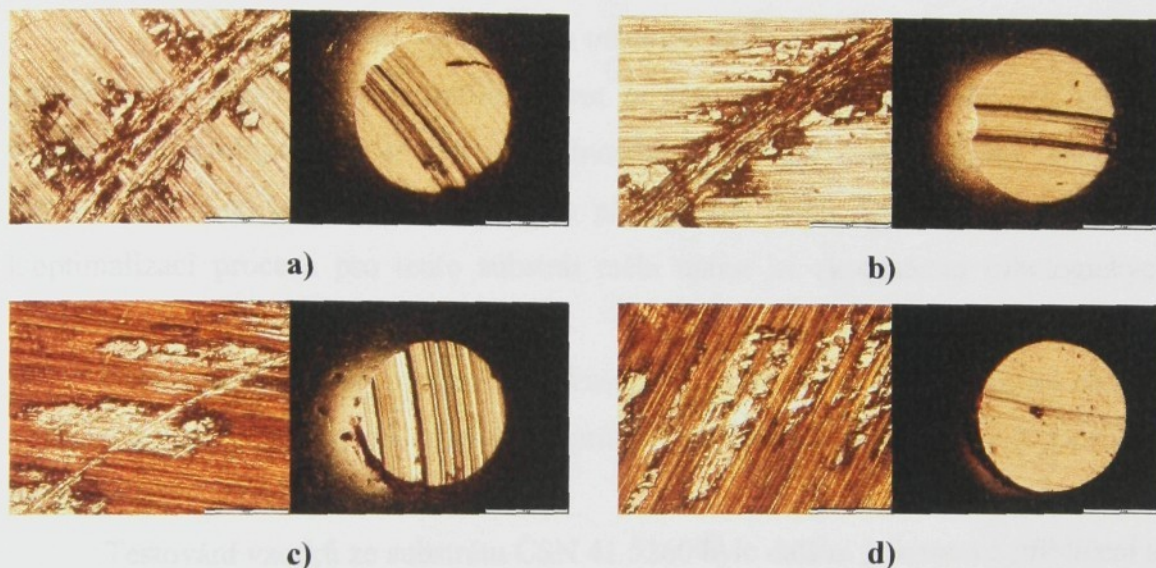


b)

Graf 3 Zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 5260 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$; a) vypočtená hodnota koeficientu tření, b) změna vzdálenosti kuličky ve směru osy z

4.3.4 Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků po zkoušce „Ball-on-Disc“

Zhodnocení povahy opotřebení zkušebního vzorku a přitlačované kuličky po provedení zkoušky tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ bylo provedeno v laboratořích CoE PL, pomocí optického mikroskopu Olympus GX71 a fotodokumentace tamtéž (Obr. 33). Soubor veškeré fotodokumentace v originálním rozlišení viz Příloha 10.



Obr. 33 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebního vzorku a zkušební kuličky po zkoušce „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 5260 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$;

a) nepovlakovaný substrát,

c) DLC vrstva vytvořená metodou RF PACVD,

b) nepovlakovaný substrát,

d) DLC vrstva vytvořená metodou MW/RF PACVD

Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace korespondují s průběhy zkoušek tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“.

4.3.5 Diskuse výsledků získaných testováním substrátu ČSN 41 5260

Materiál ČSN 41 5260 je Mn-Cr-V ocel k zušlechťování s oblastí použití pro namáhané strojní součásti silničních motorových vozidel.

Na zkušebních vzorcích byly vytvořeny DLC vrstvy metodou RF PACVD bez výrazných problémů a při testování tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ i při následném hodnocení povahy opotřebení zkušebního vzorku a přitlačované kuličky vykazovaly dobré výsledky.

V případě DLC vrstev vytvářených metodou MW/RF PACVD však nastaly jisté komplikace a nebylo možno optimalizovat proces jejich vytváření tak, aby vznikla vrstva s plnohodnotnými užitnými vlastnostmi. Zkouška tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ jenom potvrdila předpoklad, že by se pozornost spíše než k optimalizaci procesu pro tento substrát měla upírat ke zkoumáním tribologických vlastností jiného povlakovaného materiálu.

Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace odpovídají průběhům zkoušek tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“.

Testování vzorků ze substrátu ČSN 41 5260 bylo dalším pokusem o přiblížení se reálnému použití strojní součásti v automobilovém průmyslu. Ani v tomto případě volba materiálu substrátu nebyla ideální a proto se znovu přistoupilo k volbě jiného materiálu.

4.4 Substrát ČSN 41 2050

Ocel ČSN 41 2050 je uhlíková ocel k zušlechťování a povrchovému kalení s oblastí použití pro hřídele těžních strojů, turbokompresorů a karuselů, větší ozubená kola, šneky, ozubené věnce, rotory šroubových kompresorů, ojnice, pístnice, vřetena, plunžry, písty, čepy, šrouby, dopravní válečky, lamely spojek, kladičky, lůžka, spojovací součásti, unašeče aj. [50]. Přípravě zkušebních vzorků z tohoto substrátu byla po zkušenostech z předchozích experimentů věnována největší pozornost. Zkušební vzorky byly zušlechtěny na 46 - 53 HRC – kaleny z 860 °C do vody a následně popuštěny 1 hodinu na teplotě 530 °C a volně ochlazeny na vzduchu. Poté následovalo stejně jako u ostatních vzorků povlakování vrstvami DLC pomocí metod RF PACVD a MW/RF PACVD a dále pak vytváření gradientových uhlíkových vrstev Ti:C metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering a sulfonitridace taktéž ve spolupráci s CoE PL. Plánované rozdělení vzorků ze základního materiálu ČSN 41 2050 je v Tab. 19.

Tab. 19 Plánované rozdělení vzorků substrátu ČSN 41 2050

	Metoda	Počet vzorků k dispozici
Substrát ČSN 41 2050	nepovlakováno	3
	RF PACVD	6
	MW/RF PACVD	8
	sulfonitridace	6
	RF PACVD/DC Magnetron Sputtering	7

Nepovlakované vzorky byly označeny římskými číslicemi I – XXX.:

I - VI.....metoda MW/RF PACVD

VII - XII.....sulfonitridace

XIII - XIX.....metoda RF PACVD/DC Magnetron Sputtering

XX – XXII.....nepovlakováno

XXIII - XXIV.....metoda MW/RF PACVD

XXV – XXX.....metoda RF PACVD.

4.4.1 Měření drsnosti

Měření drsnosti povrchu zkušebních vzorků bylo provedeno v laboratořích CoE PŁ. Profilometrem Hommel Tester T 1000 (Obr. 34) byla měřena drsnost náhodně vybraného souboru 8 vzorků (XXIII – XXX) z materiálu ČSN 41 2050.



Obr. 34 Dotkový profilometr Hommel Tester T1000; laboratoř CoE PŁ

Tab. 20 Měření drsnosti základního materiálu ČSN 41 2050

Vzorek č.	R_{a1} [μm]	R_{a2} [μm]	R_{a3} [μm]	R_a [μm]
XXIII	0,47	0,49	0,48	$0,48 \pm 0,01$
XXIV	0,51	0,52	0,49	$0,51 \pm 0,02$
XXV	0,54	0,59	0,41	$0,51 \pm 0,09$
XXVI	0,58	0,53	0,61	$0,57 \pm 0,04$
XXVII	0,61	0,58	0,68	$0,62 \pm 0,05$
XXVIII	0,50	0,50	0,49	$0,50 \pm 0,01$
XXIX	0,45	0,59	0,44	$0,49 \pm 0,08$
XXIX	0,41	0,49	0,50	$0,47 \pm 0,05$
Průměrná hodnota R_a souboru vzorků:				$0,52 \pm 0,05$

Parametry testu: vyhodnocovaná délka $L_t = 4,8$ mm je rozdělena na 6 dílčích stejně velkých základních délek $L_c = 0,8$ mm. Výsledná hodnota aritmetické střední hodnoty drsnosti R_a (Tab. 20) je průměrnou hodnotou ze 3 měření. Jednotlivé naměřené hodnoty viz Příloha 5.

Cílem experimentu bylo ověřit, zda hodnoty drsností substrátu korespondují s hodnotami drsností reálných strojních součástí. Tato základní podmínka byla splněna a následně se proto přistoupilo k vytváření uhlíkových vrstev na substrátu.

4.4.2 Vytváření vrstev metodou RF PACVD

Vytváření vrstev DLC metodou RF PACVD na substrátu ČSN 41 2050 bylo provedeno taktéž v laboratořích CoE PĚ. Při volbě parametrů procesu (Tab. 21) bylo přihlédnuto ke zkušenostem členů týmu CoE PĚ, pracovním plynem byl metan. Na Obr. 35 je ukázáno rozmístění zkušebních vzorků na elektrodě před vytvářením uhlíkových vrstev metodou RF PACVD.



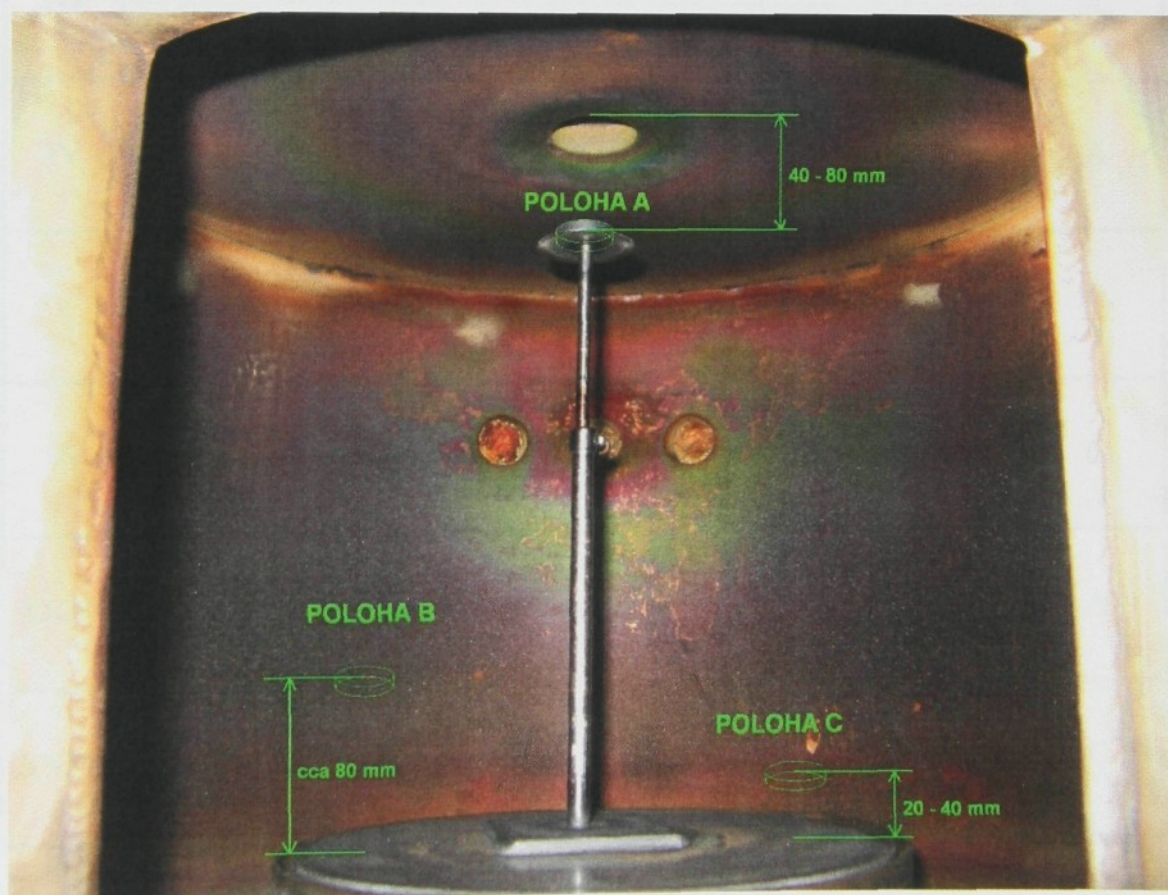
Obr. 35 Zkušební vzorky na elektrodě; laboratoř CoE PĚ

Tab. 21 Parametry procesů vytváření vrstev metodou RF PACVD

Vzorek č.			V_b [V]	τ [min]	Q_{CH_4} [sccm]
XXV	Proces 1	Čištění	720	10	-
XXVI		Depozice	720	15	20
XXVII					
XXVIII	Proces 2	Čištění	720	16	-
XXIX		Depozice	720	15	30
XXX					

4.4.3 Vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD

Vytváření vrstev DLC metodou MW/RF PACVD na zkušebních vzorcích bylo provedeno rovněž v laboratořích CoE PL.



Obr. 36 Schématické znázornění poloh vzorků v povlakovací komoře během procesů MW/RF PACVD; laboratoř CoE PL

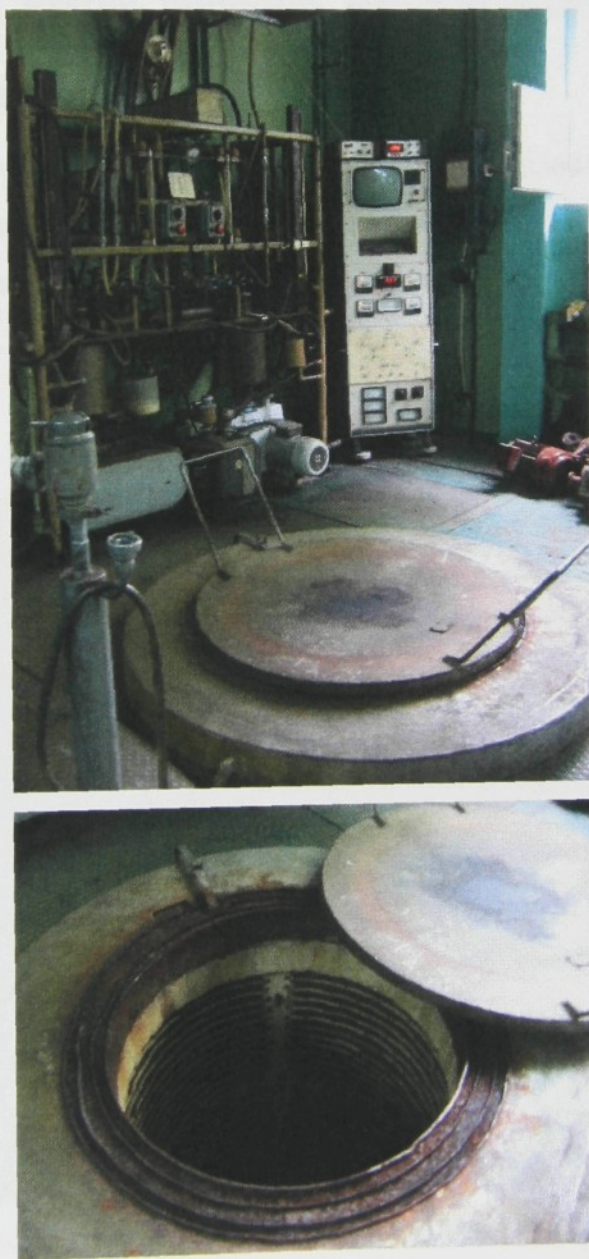
Při volbě parametrů procesu (Tab. 22) byly opět využity zkušenosti členů týmu CoE PL. Pracovním plynem při čištění byl argon, pro depozici metan. Polohy zkušebních vzorků v komoře během procesu vytváření DLC vrstvy jsou schématicky znázorněny na Obr. 36.

Tab. 22 Parametry procesů vytváření vrstev metodou MW/RF PACVD

Vzorek č.		P_{MW} [W]	V_b [V]	P_{RF} [W]	τ [min]	Q_{Ar} [sccm]	Q_{CH_4} [sccm]	Poloha v komoře
I	Čištění	600	850	1000	10	-	-	A
	Depozice	600	650	1000	5	-	20	
II	Čištění	300	750 - 800	500	40	5 - 10	-	B
	Depozice	300	750 - 800	1000	10	-	20 - 10	
III	Čištění	300	700	300	30	10	-	A
	Depozice	300	750	850	15	-	20	
IV	Čištění	300	700	300	30	10	-	A
	Depozice	300	750	850	21	-	20	
V	Čištění	300	750 - 800	500	40	5 - 10	-	C
	Depozice	300	750 - 800	1000	10	-	20 - 10	
VI	Čištění	300	750 - 800	500	40	5 - 10	-	C
	Depozice	300	750 - 800	1000	30	-	20 - 10	
XXIII	Čištění	300	700	300	30	10	-	A
	Depozice	300	750	850	7,5	-	20	
XXIV	Čištění	300	750 - 800	500	40	5 - 10	-	C
	Depozice	300	750 - 800	1000	10	-	20 - 10	

4.4.4 Sulfonitridace

Sulfonitridace povrchu zkušebních vzorků se řadí k tradičním technologickým procesům chemicko-tepelného zpracování, které jsou ve strojírenství aplikovány za účelem vytvoření vrstev s příznivými tribologickými vlastnostmi. Toto bylo důvodem její realizace, neboť vznikla potřeba porovnání výsledků provedených experimentů s hodnotami získanými po tradiční metodě modifikace povrchu. Proces sulfonitridace proběhl v laboratořích katedry CoE PŁ. Zařízení pro sulfonitridaci viz Obr. 37. Jednalo se o dva typy procesů – Proces 1 je používán převážně pro litinu, Proces 2 spíše pro ocel. Parametry procesů jsou v Tab. 23.



Obr. 37 Zařízení pro sulfonitridaci; laboratoř CoE PŁ

Tab. 23 Parametry procesů sulfonitridace

Vzorek č.		T [°C]	τ [hod]
VII	Proces 1	540	5
VIII			
IX			
X	Proces 2	570	6
XI			
XII			

4.4.5 Vytváření vrstev metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering

Vytváření gradientové uhlíkové vrstvy Ti:C metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering na zkušebních vzorcích ze substrátu ČSN 41 2050 bylo uskutečněno v laboratořích CoE PL. Zařízení pro vytváření uhlíkových vrstev touto metodou viz Obr. 38, parametry procesů jsou uvedeny v Tab. 24, pracovním plynem byl metan.



Obr. 38 Zařízení pro vytváření vrstev metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering; laboratoř CoE PL

Tab. 24 Parametry procesů vytváření vrstev metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering

Vzorek č.			I_M [A]	V_b [V]	τ [min]	Q_{CH_4} [sccm]
XIII XIV XV	Proces 1	I. etapa	5	-	2	-
		II. etapa	5	300	2	20 - 40
		III. etapa	5 - 1	300	2	40
		IV. etapa	-	300	5	60
XVI XVIII XIX	Proces 2	I. etapa	5	-	4	-
		II. etapa	5	300	4	20 - 40
		III. etapa	5 - 1	300	4	40
		IV. etapa	-	300	5	60

Proces 2 byl aplikován i na vzorek XVII, avšak z dosud nezjištěných důvodů nedošlo vůbec k vytvoření vrstvy na jeho povrchu. Příčina tohoto jevu nebyla uspokojivě vysvětlena.

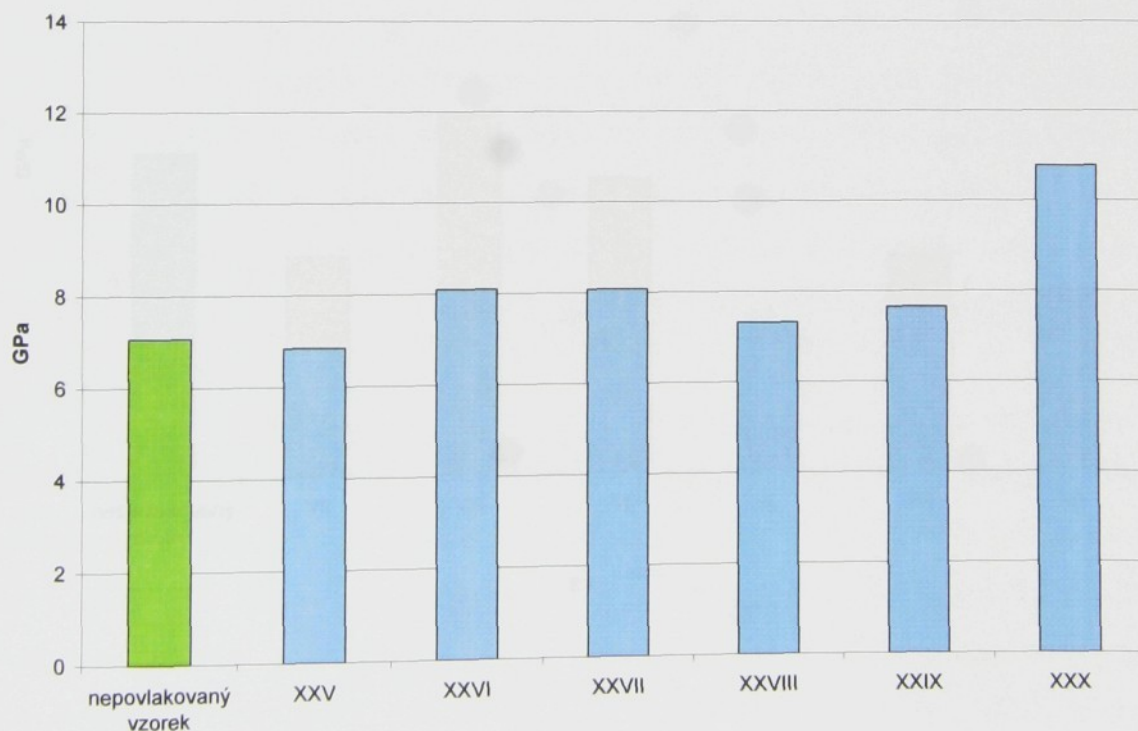
4.4.6 Nanoindentační měření tvrdosti

Nanoindentační měření tvrdosti povrchově upravených zkušebních vzorků bylo provedeno v laboratořích NTC ZČU za pomoci přístroje NanoIndenter XP (Obr. 39). Součástí vybavení přístroje je také modul CSM (*ang. Continuous Stiffness Measurement*) pro kontinuální měření tuhosti, což umožňuje určování hloubkových změn mechanických vlastností z jednoho vtisku. Jako vnikací tělísko byl použit Berkovichův indentor.

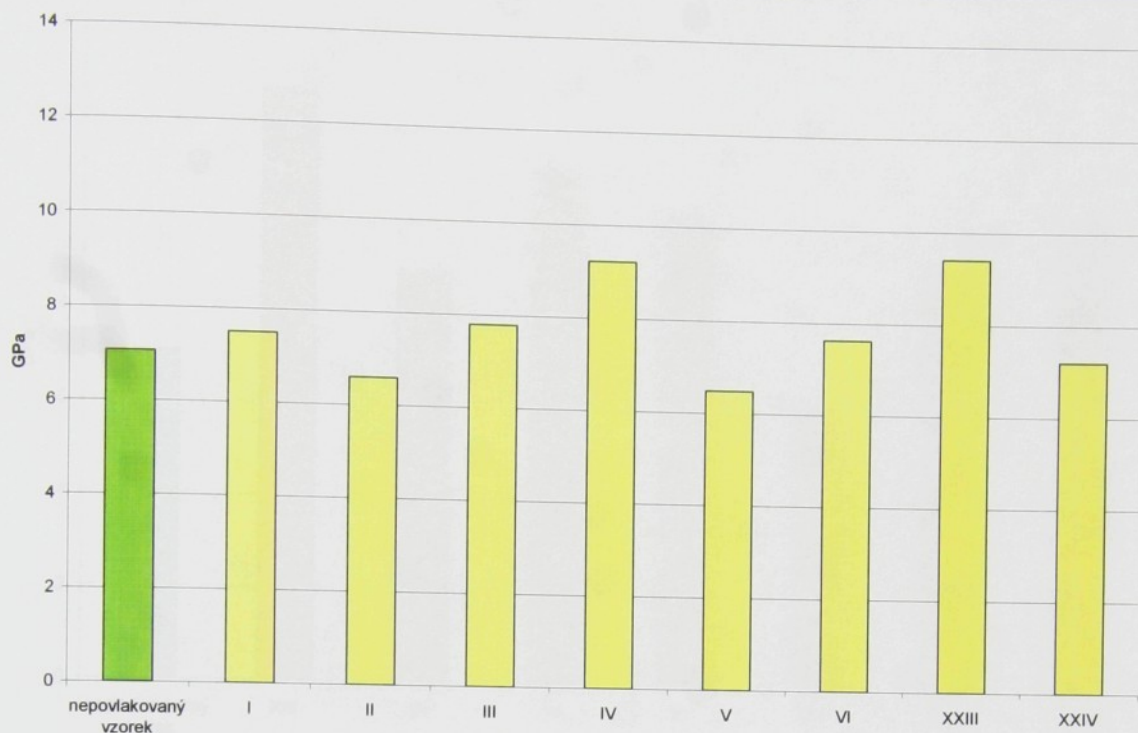


Obr. 39 NanoIndenter XP; laboratoř NTC ZČU

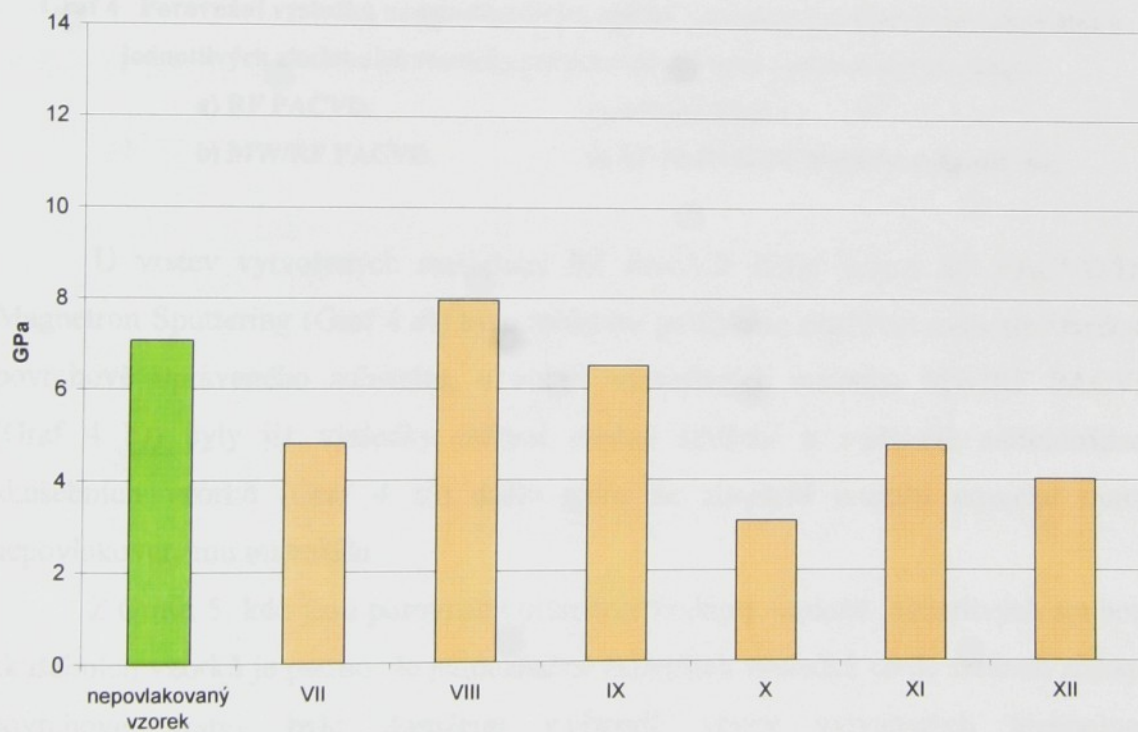
Z důvodu prevence před ovlivněním výsledků měření vlastnostmi substrátu byl jako vyhodnocovací interval zvolen 45 -100 nm, což splňuje základní kritérium relativní hloubky vtisku ($\beta = h/t < 0,1$) pro hodnocení tvrdosti u tenkých tvrdých vrstev.



a)



b)



c)



d)

Graf 4 Porovnání výsledků nanoindentačních měření tvrdosti nepovlakovaného materiálu a jednotlivých zkušebních vzorků s povrchovou úpravou vytvořenou technologií:

a) RF PACVD,

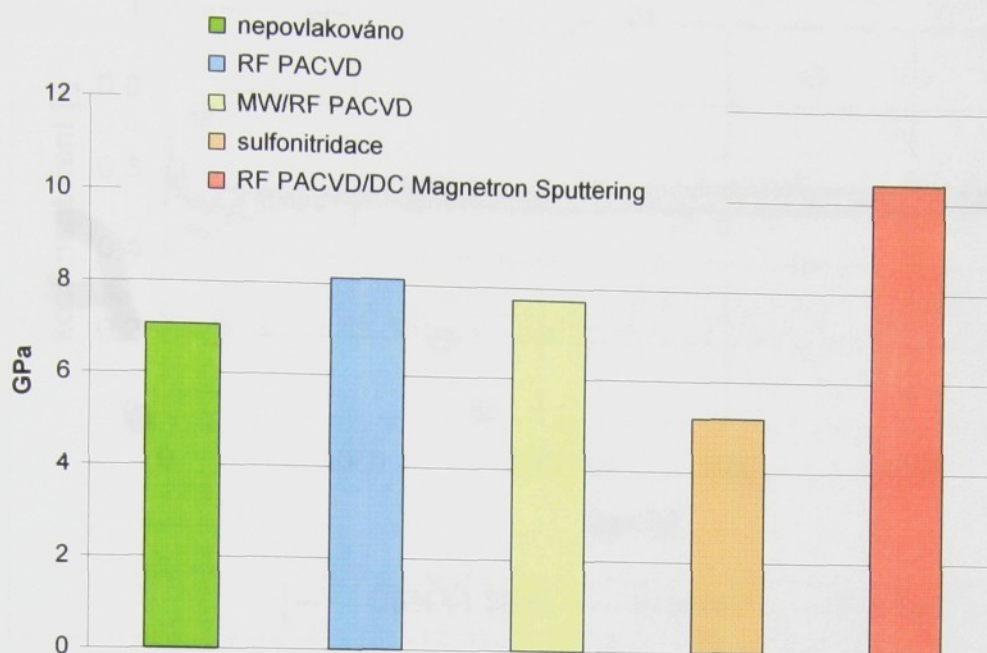
c) sulfonitridace,

b) MW/RF PACVD,

d) RF PACVD/DC Magnetron Sputtering

U vrstev vytvořených metodami RF PACVD (Graf 4a)) a RF PACVD/DC Magnetron Sputtering (Graf 4 d)) bylo měřením prokázáno pozitivní ovlivnění tvrdosti povrchově upraveného substrátu, u vrstev vytvořených metodou MW/RF PACVD (Graf 4 b)) byly již výsledky měření značně smíšené a v případě sulfonitridace zkušebních vzorků (Graf 4 c)) došlo spíše ke zhoršení tvrdosti povrchu oproti nepovlakovanému materiálu.

Z Grafu 5, kde jsou porovnány průměrné hodnoty tvrdosti jednotlivých souborů zkušebních vzorků je patrné, že jednoznačně nejlepších výsledků co do tvrdosti získané povrchové vrstvy bylo dosaženo v případě vrstev vytvářených technologií RF PACVD/DC Magnetron Sputtering (10,5 GPa) a nejhorších výsledků v případě sulfonitridovaných vzorků (5,2 GPa). Tvrdosti zkušebních vzorků s vrstevkami vytvářenými metodami RF PACVD (8,1 GPa) a MW/RF PACVD (7,7 GPa) byly obdobné jako u vzorku bez povrchové úpravy (7,1 GPa). Jednotlivé průběhy nanoindentačních měření tvrdosti viz Příloha 12.



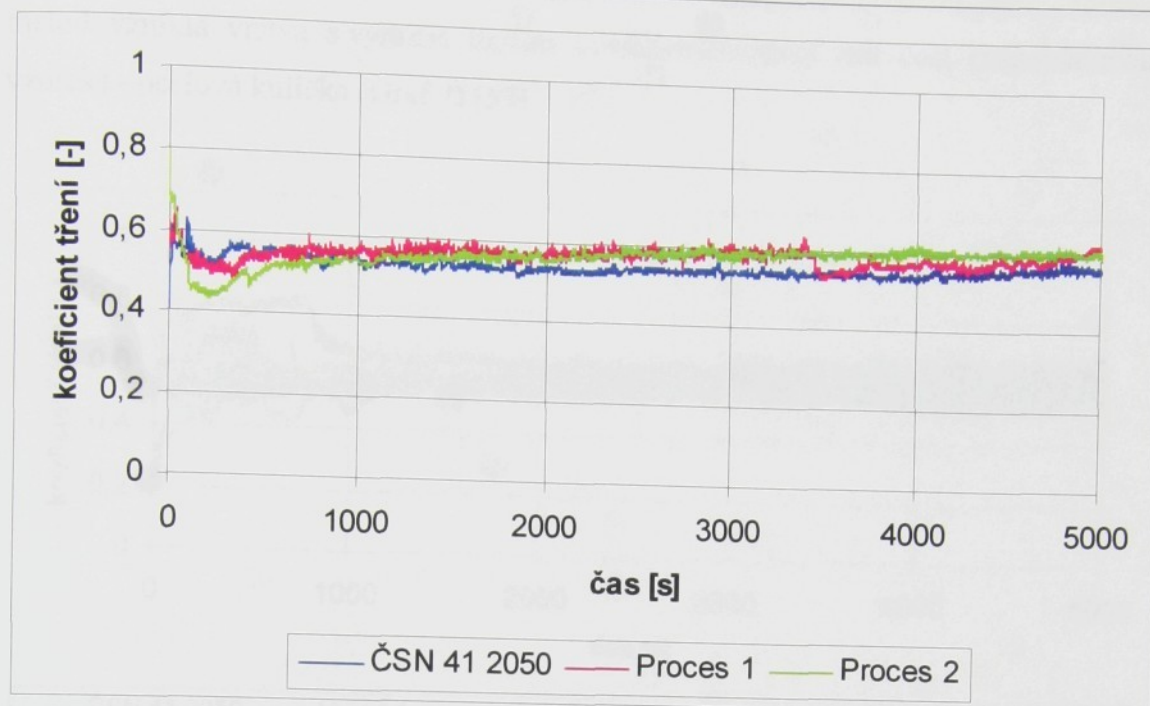
Graf 5 Průměrné hodnoty tvrdosti jednotlivých souborů zkušebních vzorků

4.4.7 Hodnocení tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“

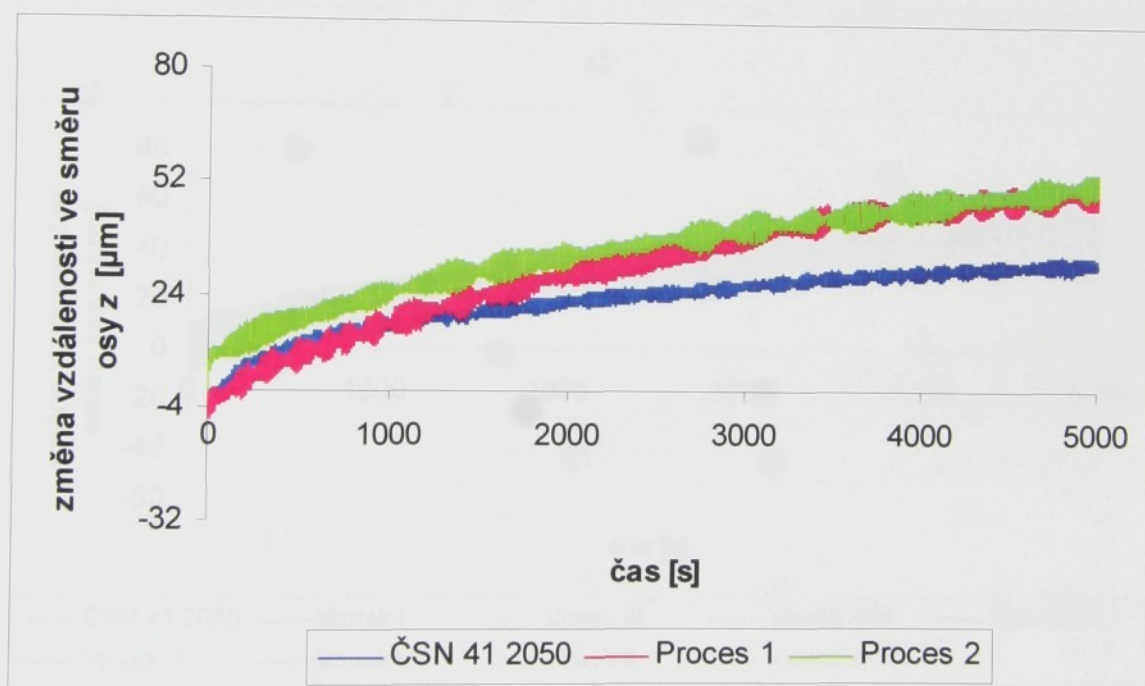
Hodnocení tribologických vlastností vrstev DLC bylo provedeno v laboratořích CoE PŁ metodou „Ball-on-Disc“. Vzorek byl rotačně upnut a otáčky nastaveny na 136 rpm. Ve směru osy z je ve vzdálenosti 7 mm od osy rotace na vzorek přitlačována kulička z oceli 1H 15 PN H84041, ekvivalent české normy odpovídá ČSN 41 4100 popř. ČSN 41 4109.

Zkušební vzorky byly testovány při $F_N = 5 \text{ N}$ po dobu 11500 otáček (cca 90 minut). Průběhy zkoušek pro jednotlivé vzorky viz Příloha 8 [57].

U DLC vrstev vytvořených metodami RF PACVD na počátku experimentu vykazovaly třecí dvojice povlakovaný vzorek - ocelová kulička u typů vrstev vytvářených oběma procesy mírně lepší hodnoty koeficientu tření než třecí dvojice ocel - ocelová kulička. Po cca 1/5 testovací doby se však hodnoty koeficientů vyrovnaly a po zbytek experimentu lepších hodnot dosahovaly dvojice ocel - ocelová kulička (Graf 6) [57].



a)



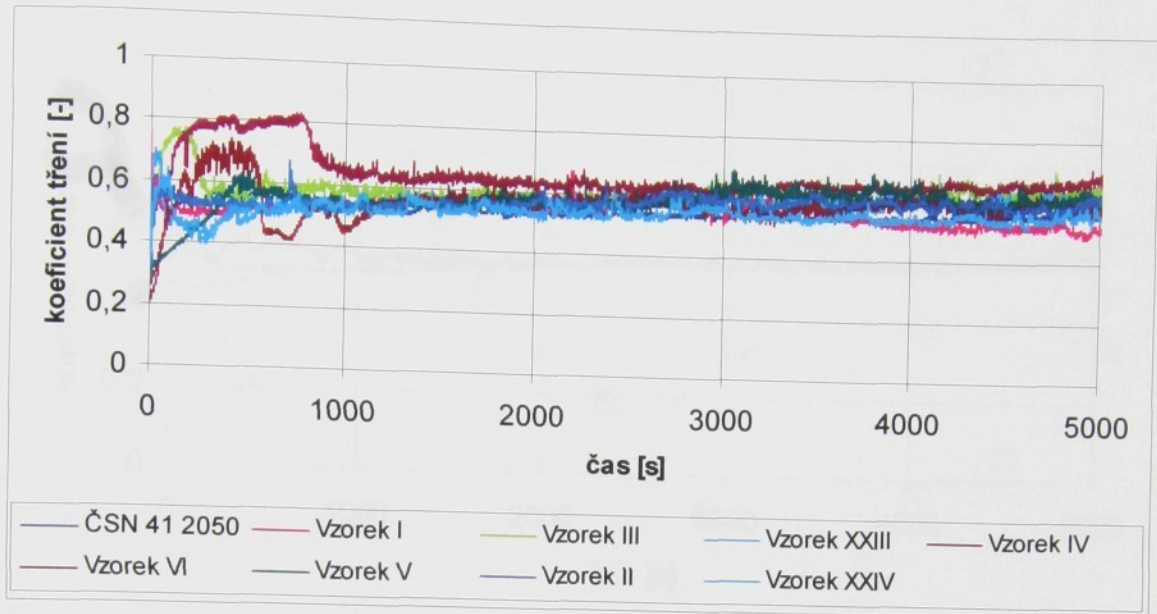
b)

Graf 6 Zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 2050 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, metoda vytváření vrstev RF PACVD;

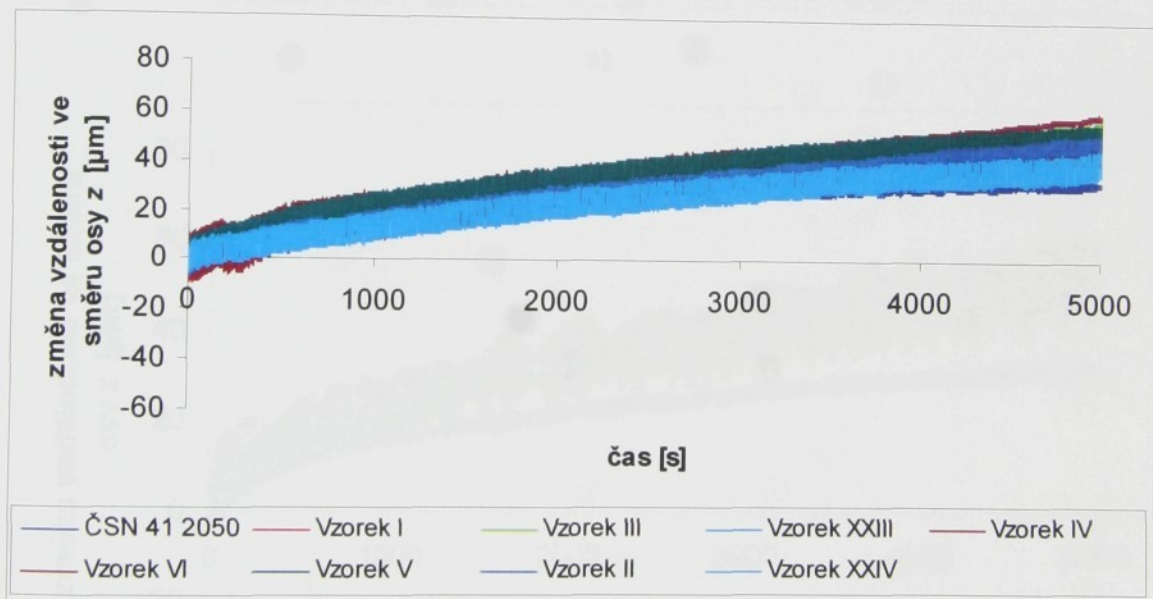
a) vypočtená hodnota koeficientu tření, b) změna vzdálenosti kuličky ve směru osy z

Koeficienty tření DLC vrstev vytvořených metodami MW/RF PACVD během testů tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ vykazovaly velmi různorodé hodnoty. Obecně však není možno říci, že by některou z uvedených MW/RF PACVD

metod vznikla vrstva s výrazně lepším koeficientem tření než ocel (nepovlakovaný vzorek) - ocelová kulička (Graf 7) [57].



a)



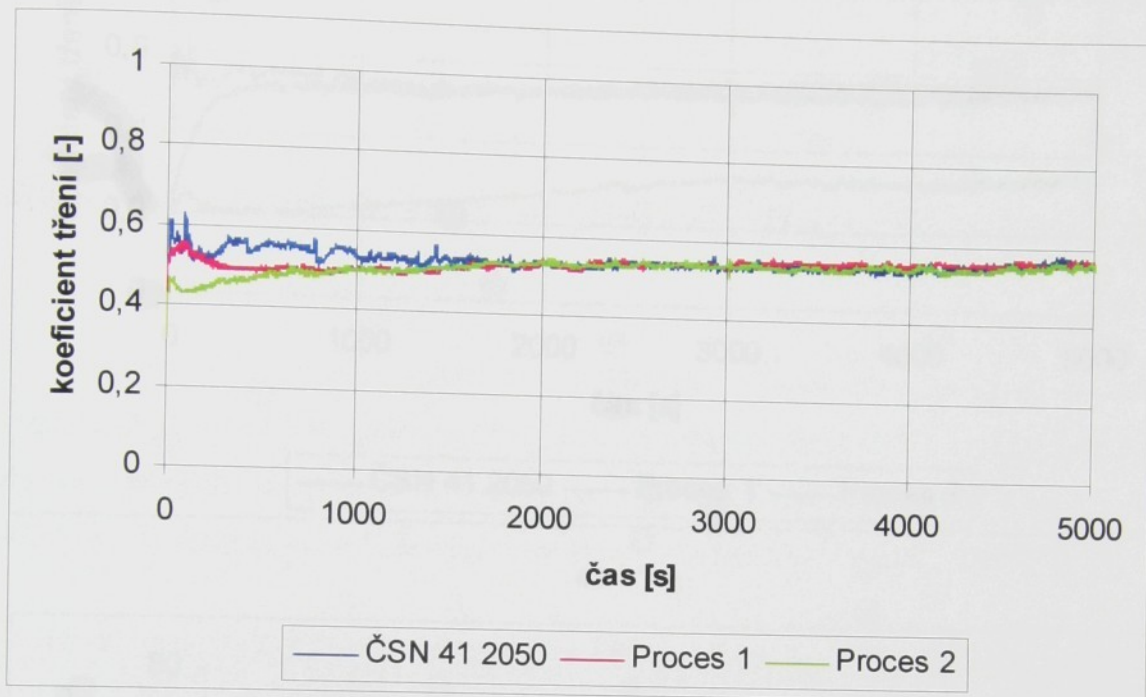
b)

Graf 7 Zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 2050 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, metoda vytváření vrstev MW/RF PACVD;

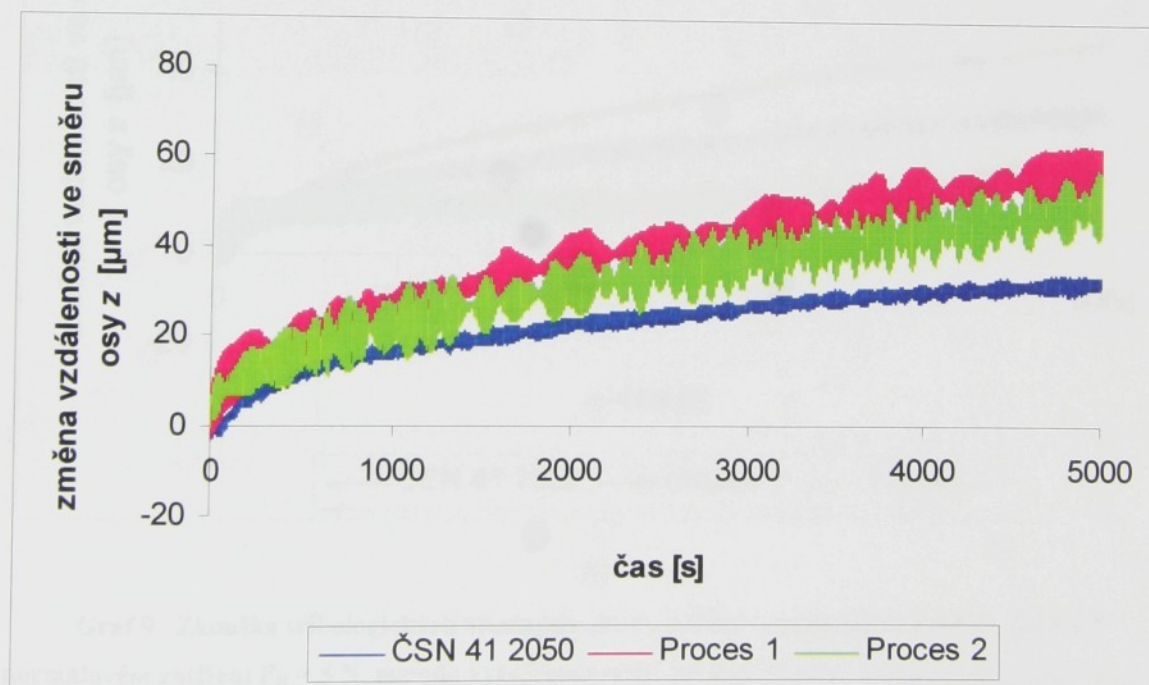
a) vypočtená hodnota koeficientu tření, b) změna vzdálenosti kuličky ve směru osy z

Během testů tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ po povrchové úpravě – sulfonitridaci dosahovaly po dobu trvání cca první třetiny experimentu třecí dvojice modifikovaný vzorek - ocelová kulička lepších hodnot koeficientu tření než

třecí dvojice ocel - ocelová kulička. Po zbylý čas experimentu byl koeficient tření všech typů třecích dvojic téměř shodný (Graf 8) [57].



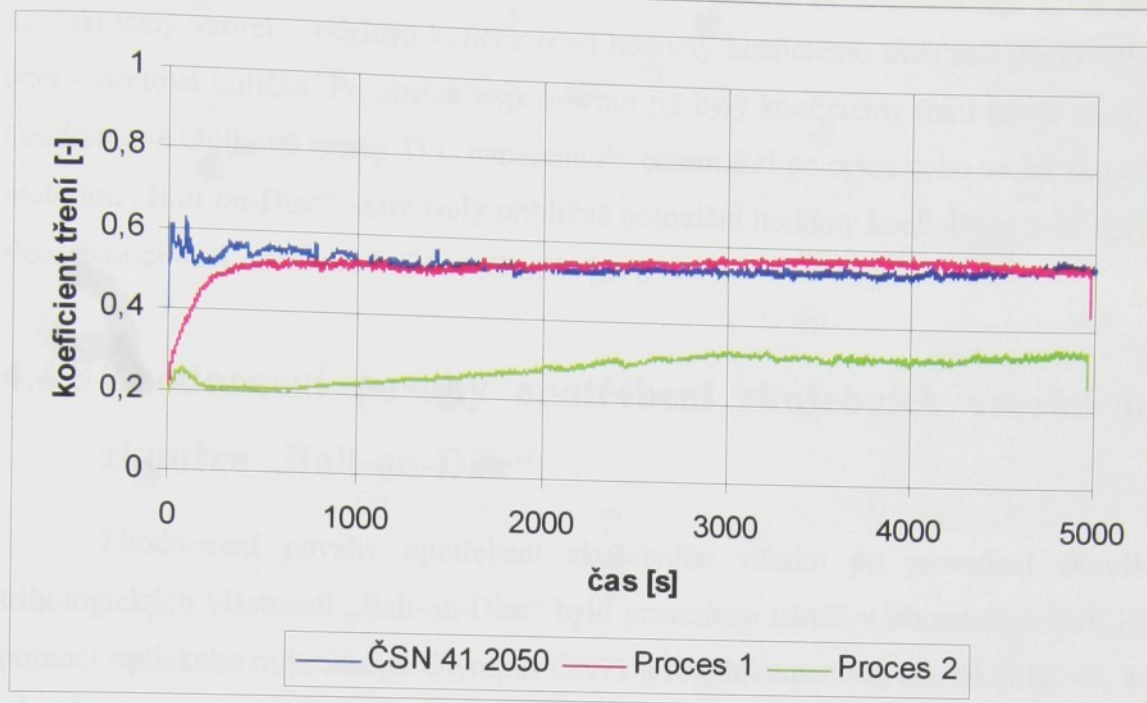
a)



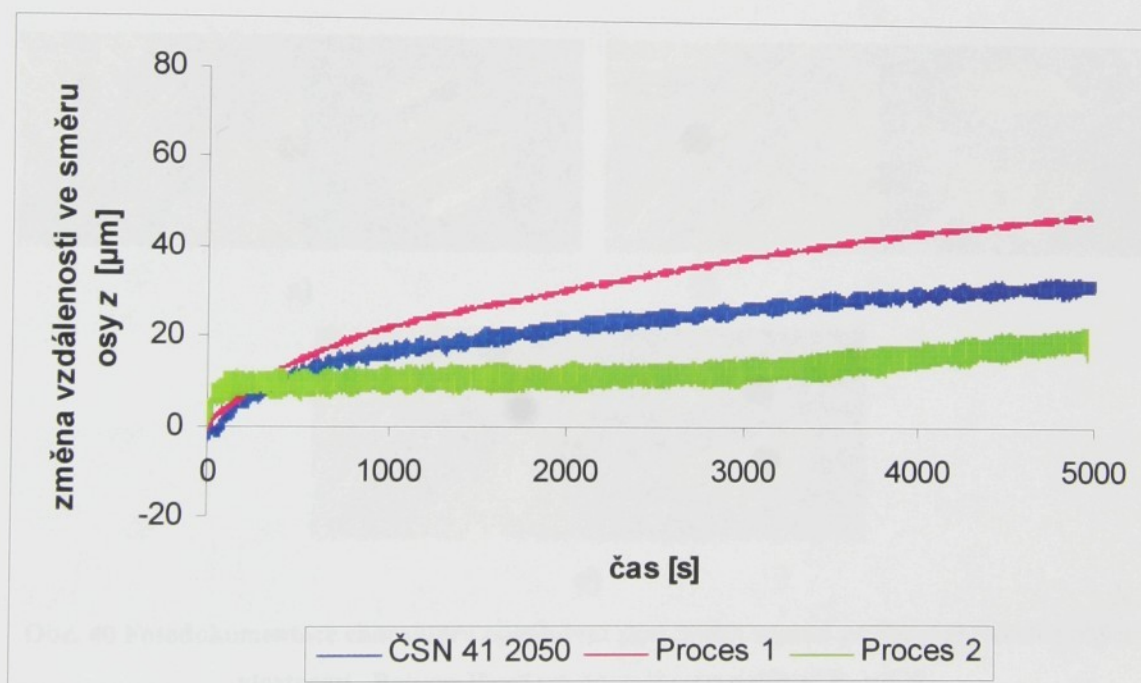
b)

Graf 8 Zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 2050 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, po sulfonitridaci;

a) vypočtená hodnota koeficientu tření, b) změna vzdálenosti kuličky ve směru osy z



a)



b)

Graf 9 Zkouška tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 2050 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, metoda vytváření vrstev RF PACVD/DC Magnetron Sputtering;

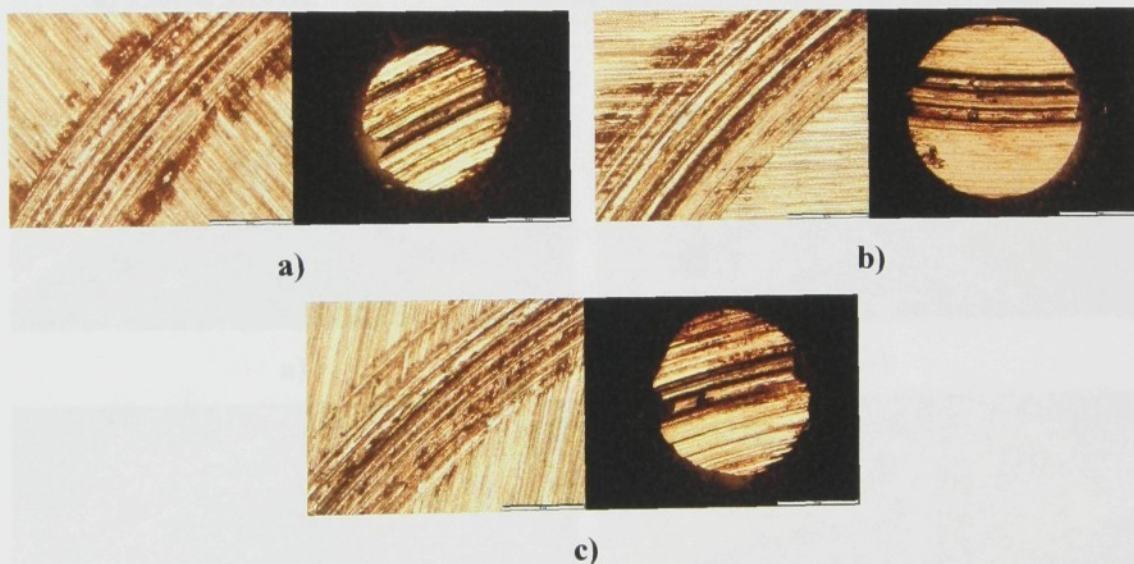
a) vypočtená hodnota koeficientu tření, b) změna vzdálenosti kuličky ve směru osy z

Během testů tribologických vlastností gradientových uhlíkových vrstev Ti:C vytvořených metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering Procesem 1 byly po dobu trvání cca první třetiny experimentu hodnoty koeficientu tření pro třecí dvojice

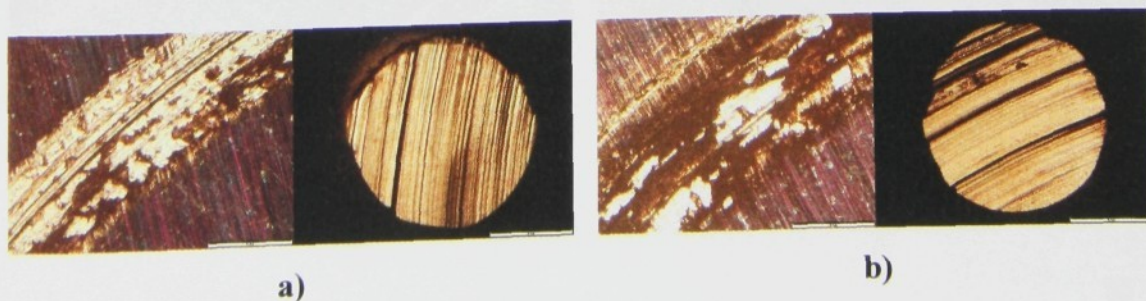
povlakovaný vzorek - ocelová kulička lepší hodnoty koeficientu tření než třecí dvojice ocel - ocelová kulička. Po zbytek experimentu již byly koeficienty tření téměř shodné. Gradientové uhlíkové vrstvy Ti:C nanesené Procesem 2 si po celou dobu trvání zkoušky metodou „Ball-on-Disc“ udržovaly přibližně poloviční hodnoty koeficientu tření oproti třecí dvojici ocel - ocelová kulička (Graf 9) [57].

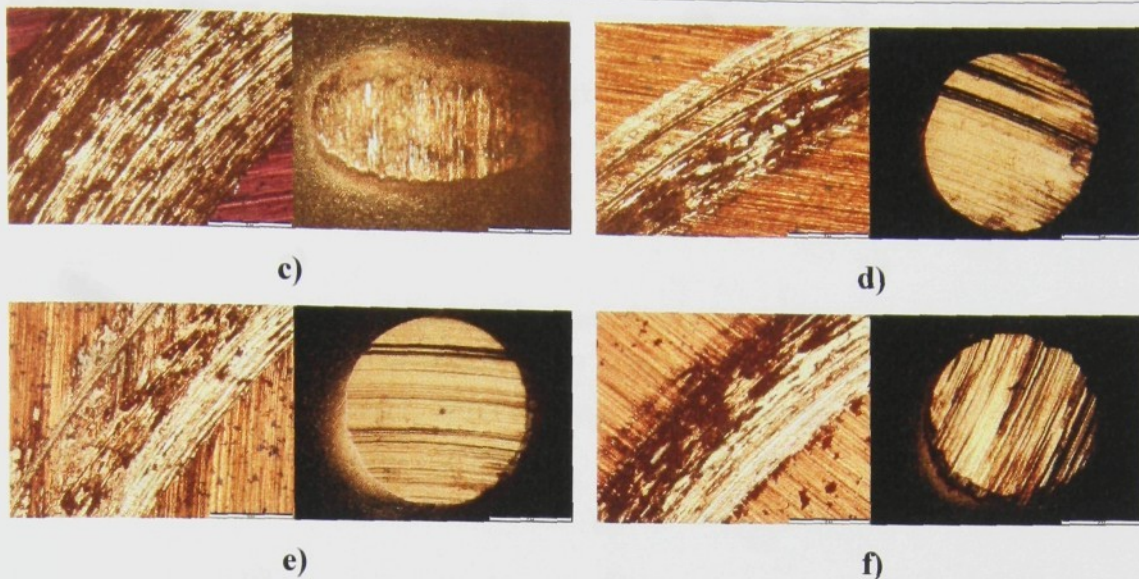
4.4.8 Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků po zkoušce „Ball-on-Disc“

Zhodnocení povahy opotřebení zkušebního vzorku po provedení zkoušky tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ bylo provedeno taktéž v laboratořích CoE PL, pomocí optického mikroskopu Olympus GX71 a fotodokumentace tamtéž (Obr. 40, 41, 42, 43 a 44). Soubor veškeré fotodokumentace v originálním rozlišení viz Příloha 11.



Obr. 40 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebních vzorků po zkoušce tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, nepovlakovaný substrát ČSN 41 2050;
a) Vzorek XX, b) Vzorek XXI, c) Vzorek XXII





Obr. 41 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebního vzorku po zkoušce tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, metoda vytváření vrstev RF PACVD;

a) Vzorek XXV,

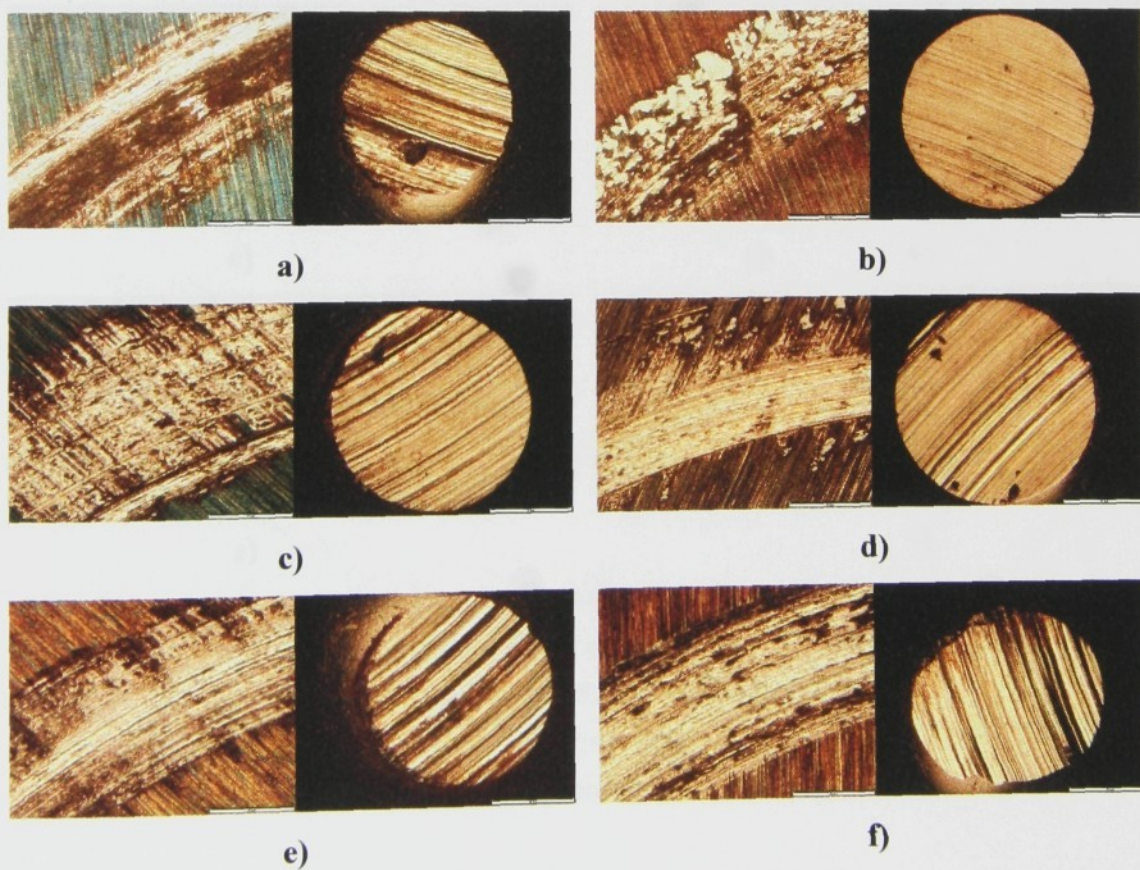
b) Vzorek XXVI,

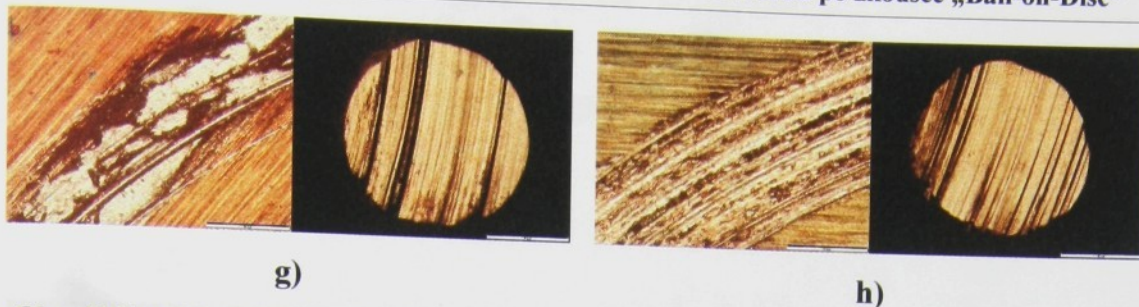
c) Vzorek XXVII,

d) Vzorek XXVIII,

e) Vzorek XXIX,

f) Vzorek XXX





Obr. 42 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebního vzorku po zkoušce tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, metoda vytváření vrstev MW/RF PACVD;

a) Vzorek I,

b) Vzorek II,

c) Vzorek III,

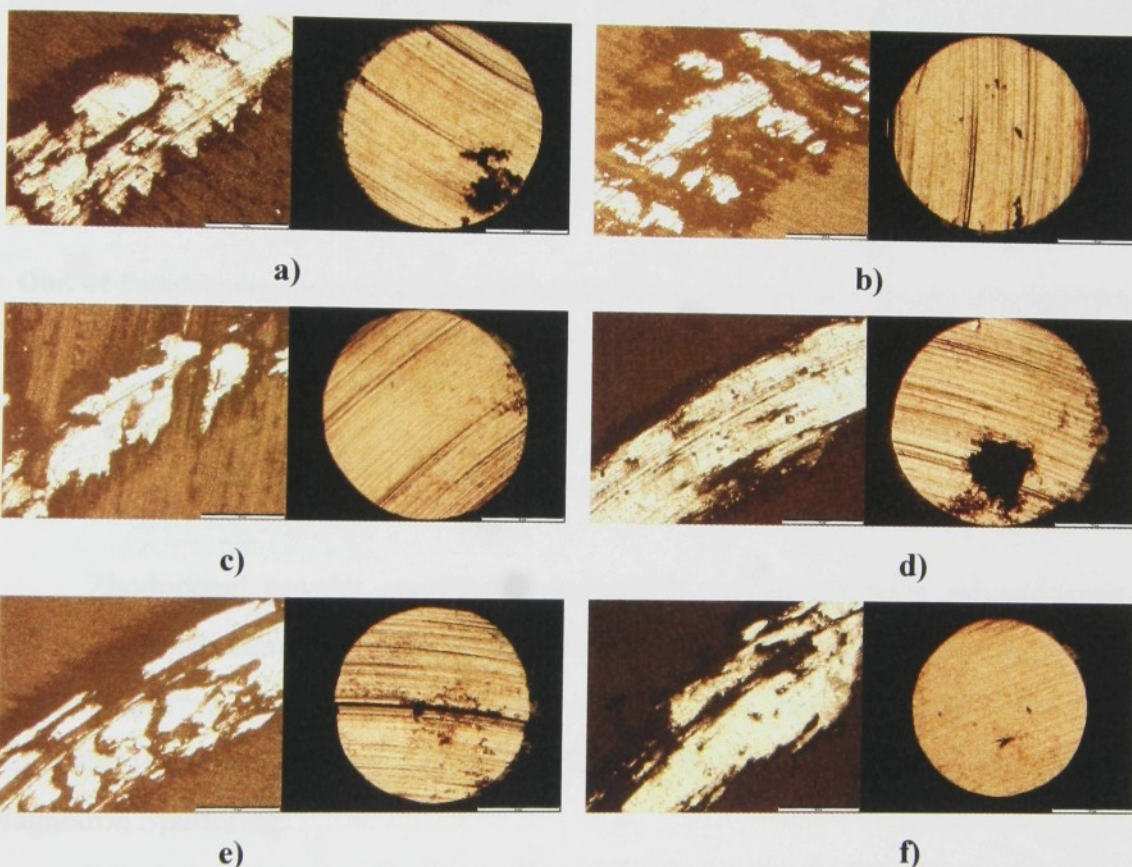
d) Vzorek IV,

e) Vzorek V,

f) Vzorek VI,

g) Vzorek XXIII,

h) Vzorek XXIV



Obr. 43 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebního vzorku po zkoušce tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, po sulfonitridaci;

a) Vzorek VII,

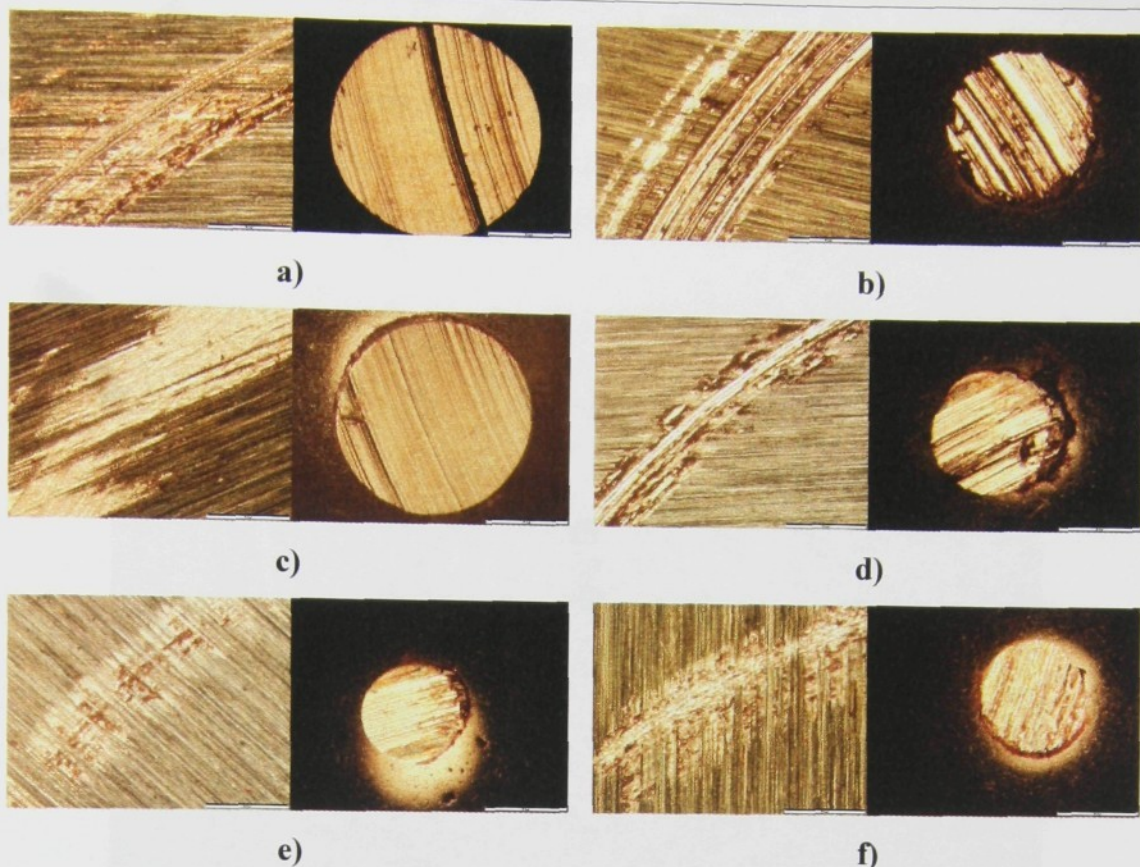
b) Vzorek VIII,

c) Vzorek IX,

d) Vzorek X ,

e) Vzorek XI,

f) Vzorek XII



Obr. 44 Fotodokumentace charakteru opotřebení zkušebního vzorku po zkoušce tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ pro substrát ČSN 41 9436 při normálovém zatížení $F_N = 5 \text{ N}$, metoda vytváření vrstev RF PACVD/DC Magnetron Sputtering;

a) Vzorek XIII,

b) Vzorek XIV,

c) Vzorek XV,

d) Vzorek XVI,

e) Vzorek XVII,

f) Vzorek XIX.

Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace korespondují s průběhy zkoušek tribologických vlastností „Ball-on-Disc“ a potvrzují, že nejlepší odolnost proti opotřebení vykazují vzorky s gradientovými uhlíkovými vrstvami Ti:C, vytvořenými metodou RF PA CVD/DC Magnetron Sputtering.

Dále bylo plánováno zhodnocení opotřebení povrchu zkušebních vzorků pomocí optického profilometru MicroProf® (Obr. 45) v laboratoři KMT TUL. Kromě funkcí klasického profilometru dané zařízení disponuje i AFM senzorem.

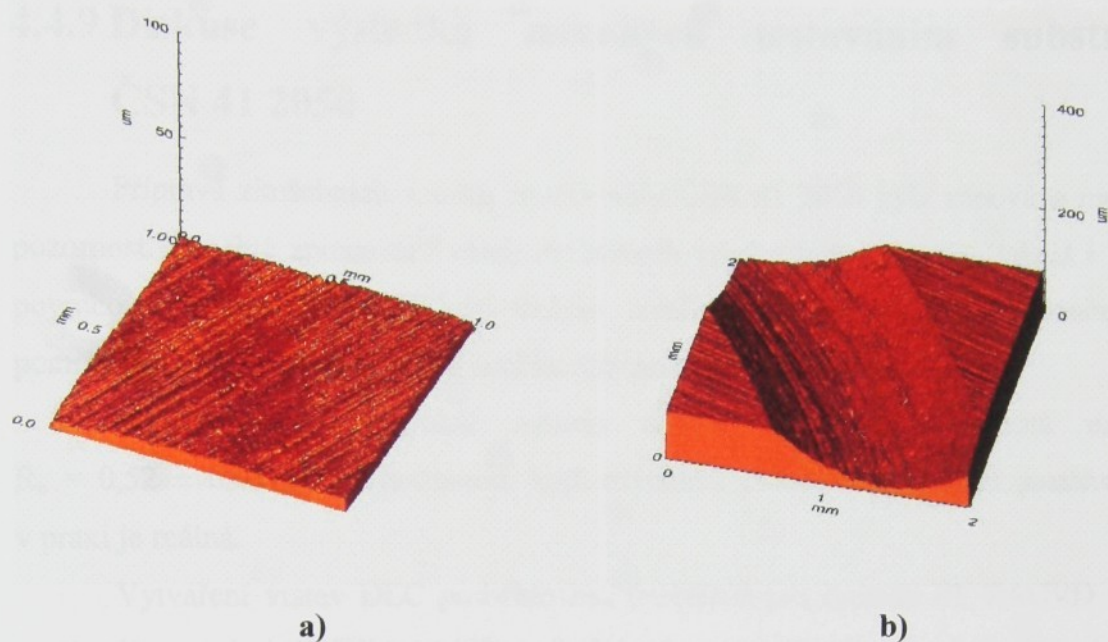
Pro kontrolní test byl zvolen jeden zkušební vzorek ze skupiny, kde povrchová vrstva vykazovala jednoznačně pozitivní vliv na tribologické vlastnosti (vzorek XVIII – vrstva typu Ti:C, Proces 2) a vzorek z méně úspěšné skupiny XXVII (metoda RF PACVD, Proces 1), kde již bylo opotřebení zkušebního vzorku více patrné.



Obr. 45 Optický profilometr MicroProf®, laboratoř KMT TUL

Negativní roli během experimentu sehrála velká drsnost základního materiálu ($R_a = 0,52 \pm 0,05 \mu\text{m}$), která byla sice cíleně volená, avšak znemožnila získat touto metodou bádání smysluplné výsledky pro celý soubor zkušebních vzorků. U vzorků, které se po povrchové úpravě vyznačovaly větší odolností proti opotřebení a jsou proto umístěny více ve středu zájmu této práce, byla stopa vzniklá vtlačováním zkušebního tělesa během experimentu „Ball-on-Disc“ na neleštěném substrátu mnohem hůře patrná (Obr. 46).

Po objektivním zhodnocení dosažených výsledků bylo u ostatních vzorků ze zkoumaného souboru od této zkoušky upuštěno.



Obr. 46 Stopa vzniklá vtláčováním zkušebního tělesa během experimentu „Ball-on-Disc“ do zkušebního vzorku, zobrazení pomocí optického profilometru MicroProf®

a) zkušební vzorek XVIII

b) zkušební vzorek XXVII

4.4.9 Diskuse výsledků získaných testováním substrátu ČSN 41 2050

Přípravě zkušebních vzorků ze substrátu ČSN 41 2050 byla věnována největší pozornost. Tepelné zpracování všech zkušebních vzorků bylo shodné a taktéž i jejich povrchová úprava. Broušení bylo voleno záměrně, jelikož leštění je ekonomicky poměrně náročné a proto se v automobilovém průmyslu příliš nepoužívá.

Nejprve byla kontrolně měřena drsnost substrátu. Výsledná drsnost $R_a = 0,52 \pm 0,05 \text{ } \mu\text{m}$ je hodnotou, jejíž existence u strojních součástí používaných v praxi je reálná.

Vytváření vrstev DLC proběhlo bez problémů pro metodu RF PACVD avšak v případě metody MW/RF PACVD došlo k jistým komplikacím. Z tohoto důvodu byly použity velmi různorodé parametry procesu díky čemuž vznikla velmi pestrá škála DLC vrstev s různými vlastnostmi.

Jako doplnění či spíše rozšíření záběru této disertační práce byly kromě vytváření vrstev DLC metodami, které byly aplikovány i na předchozí substráty, provedeny další modifikace substrátu – sulfonitridace a vytváření gradientových uhlíkových vrstev Ti:C metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering.

Při nanoindentační zkoušce tvrdosti bylo u vrstev vytvořených metodami RF PACVD a RF PACVD/DC Magnetron Sputtering měřením prokázáno pozitivní ovlivnění tvrdosti povrchově upraveného substrátu, u vrstev vytvořených metodou MW/RF PACVD byly již výsledky měření značně smíšené a v případě sulfonitridace zkušebních vzorků došlo spíše ke zhoršení tvrdosti povrchu oproti nepovlakovanému materiálu.

Z porovnání průměrných hodnot tvrdosti jednotlivých souborů zkušebních vzorků je patrné, že jednoznačně nejlepších výsledků co do tvrdosti získané povrchové vrstvy bylo dosaženo v případě vrstev vytvářených technologií RF PACVD/DC Magnetron Sputtering (10,5 GPa) a nejhorších výsledků v případě sulfonitridovaných vzorků (5,2 GPa). Tvrdosti zkušebních vzorků s vrstvami vytvářenými metodami RF PACVD (8,1 GPa) a MW/RF PACVD (7,7 GPa) byly obdobné jako u vzorku bez povrchové úpravy (7,1 GPa).

Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace odpovídají průběhům zkoušek tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“.

Bylo též zamýšleno zhodnocení povrchu zkušebních vzorků po zkoušce „Ball-on-Disc“ pomocí optického profilometru. Pro kontrolní test byl zvolen jeden zkušební vzorek ze skupiny, kde povrchová vrstva vykazovala jednoznačně pozitivní vliv na tribologické vlastnosti a vzorek z méně úspěšné skupiny, kde již bylo opotřebení zkušebního vzorku více patrné. U vzorků, které se po povrchové úpravě vyznačovaly větší odolností proti opotřebení a jsou proto umístěny více ve středu zájmu této práce, byla stopa vzniklá vtačováním zkušebního tělesa během experimentu „Ball-on-Disc“ vlivem relativně velké drsnosti substrátu mnohem hůře patrná. Proto bylo po zhodnocení dosažených výsledků u ostatních vzorků od této zkoušky upuštěno.

Zkušební vzorky byly dále podrobeny zkoušce tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“. Byla snímána hodnota třecí síly, teplota v komoře během testu a změna polohy kuličky ve směru osy z . Ze známých hodnot F_T a F_N byla dopočítána hodnota koeficientu tření.

Jako velmi různorodé lze označit hodnoty koeficientu tření vzorků s DLC vrstvou vytvořenou metodou MW/RF PACVD. Obecně je možno říci, že v tomto případě ke zlepšení koeficientu tření třecí dvojice povlakovaný substrát – ocelová kulička oproti dvojici ocel - ocelová kulička nedošlo.

Další skupinou byly zkušební vzorky s DLC vrstvou vytvořenou metodou RF PACVD a sulfonitridované vzorky. Oba tyto druhy povrchových modifikací substrátu měly za následek počáteční zlepšení koeficientu tření avšak po zbytek doby trvání experimentu došlo k vyrovnání s hodnotami koeficientu tření třecí dvojice ocel - ocelová kulička.

Gradientové uhlíkové vrstvy Ti:C nanesené metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering si po celou dobu trvání zkoušky metodou „Ball-on-Disc“ udržovaly velmi dobré hodnoty koeficientu tření oproti třecí dvojici ocel - ocelová kulička. Také míra opotřebení byla příznivější než u jiných typů povrchových modifikací.

Speciální pozornost si zaslouží Proces 2 metody RF PACVD/DC Magnetron Sputtering. Vzorky pokryté gradientovými uhlíkovými vrstvami Ti:C vytvořenými touto metodou měly nesrovnatelně lepší hodnoty koeficientu tření i míru opotřebení zkušebního vzorku – jednalo se o minimálně poloviční hodnoty než u ostatních prováděných experimentů metodou „Ball-on-Disc“. Jde o nejlepší výsledky jakých bylo v rámci této disertační práce dosaženo.

5 Diskuse

Úkolem předložené disertační práce bylo seznámit se s problematikou povrchových modifikací a tvorby bariérních vrstev a s hodnocením jejich tribologických vlastností. Dále provést povrchové modifikace materiálu, který se běžně vyskytuje v automobilovém průmyslu a otestovat zkušební vzorky za podmínek, které se co možná nejvíce blíží skutečnému zatížení reálných součástí. Změřit tvrdost modifikovaného substrátu nanoindentačním měřením a zhodnotit vybrané tribologické vlastnosti metodou „Ball-on-Disc“ a vizuálně pomocí optické mikroskopie.

Byla provedena modifikace povrchu tří různých substrátů – ČSN 41 2050, ČSN 41 5260 a ČSN 41 9436. V případě substrátu ČSN 41 9436 byly navíc na vybraných vzorcích nejdříve vytvořeny různé PVD vrstvy.

Na zkušebních vzorcích byly následně vytvářeny DLC vrstvy metodami RF PACVD a MW/RF PACVD. V případě substrátu ČSN 41 2050 byla na souboru vzorků provedena též sulfonitridace povrchu a byly vytvořeny gradientové uhlíkové vrstvy Ti:C metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering.

U vzorků z materiálu ČSN 41 9436 byla nejprve měřena metodou Kalotest tloušťka vytvořených PVD vrstev. Průměrná odchylka mezi hodnotami naměřenými jednotlivými přístroji byla 10 %.

Následovalo měření aritmetické střední hodnoty drsnosti R_a vzorků z materiálu ČSN 41 9436 s i bez PVD vrstev a substrátu ČSN 41 2050. V prvním případě šlo o zjištění, zda hodnoty drsnosti nepovlakovaného substrátu jsou obdobné jako drsnosti substrátu s již dříve vytvořenou PVD vrstvou. Případné diametrální rozdíly by totiž mohly negativně ovlivnit výsledky zkoušek tribologických vlastností. Tato podmínka byla splněna a bylo tedy možno přistoupit k vytváření DLC vrstev. Ve druhém případě se jednalo hlavně o potvrzení, zda byly dodrženy požadované hodnoty pro přípravu zkušebních vzorků z tohoto materiálu. Výsledná hodnota $R_a = 0,52 \pm 0,05 \mu\text{m}$ splňuje požadavky, tzn. je hodnotou, jejíž existence je u součástí běžně používaných v automobilovém průmyslu reálná. Důvodem byla snaha o co největší přiblížení se průmyslové praxi.

První metodou vytváření DLC vrstev byla metoda RF PACVD. U žádného typu substrátu nebyly zaznamenány zásadní problémy při optimalizaci procesu pro nový materiál.

V případě metody MW/RF PACVD bylo zaznamenáno nejvíce komplikací při vytváření DLC vrstev s plnohodnotnými vlastnostmi. Spíše než pro střídající se typy substrátů je tato metoda vhodná pro větší množství vzorků ze stejného typu materiálu, s obdobnou geometrií, kdy je dostatečný čas pro vyladění parametrů procesu.

Povrchová modifikace sulfonitridace byla zvolena jako doplnění již provedených experimentů pro větší komplexnost práce. Důvodem byla potřeba porovnání naměřených hodnot s klasickou metodou modifikace povrchu za účelem získání příznivých tribologických vlastností. Byly aplikovány dva typy procesů. V obou případech nebyl problém s optimalizací parametrů procesu pro nový materiál.

Vytváření gradientových uhlíkových vrstev Ti:C metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering bylo poslední z metod a problém s optimalizací procesu pro nový typ materiálu nebyl zaznamenán. Jedinou dosud uspokojivě nevysvětlenou otázkou zůstává případ vzorku XVII, který byl též přítomen v povlakovací komoře během Procesu 2, ale na povrchu vzorku nebyl pozorován ani náznak vytvoření tenké vrstvy.

Nanoindentační zkouška tvrdosti byla provedena pouze pro soubor vzorků z materiálu ČSN 41 2050 – tzn. pro soubor vzorků, u kterého bylo dosaženo nejnadějnějších výsledků z hlediska tribologických vlastností. Při nanoindentační zkoušce tvrdosti bylo u vrstev vytvořených metodami RF PACVD a RF PACVD/DC Magnetron Sputtering měřením prokázáno pozitivní ovlivnění tvrdosti povrchové upraveného substrátu, u vrstev vytvořených metodou MW/RF PACVD byly již výsledky měření značně smíšené a v případě sulfonitridace zkušebních vzorků došlo spíše ke zhoršení tvrdosti povrchu oproti nepovlakovanému materiálu.

Z porovnání průměrných hodnot nanoindentačního měření tvrdosti jednotlivých souborů zkušebních vzorků je patrné, že jednoznačně nejlepších výsledků co do tvrdosti získané povrchové vrstvy bylo dosaženo v případě vrstev vytvářených technologií RF PACVD/DC Magnetron Sputtering (10,5 GPa) a nejhorších výsledků v případě sulfonitridovaných vzorků (5,2 GPa). Tvrdosti zkušebních vzorků s vrstvami vytvářenými metodami RF PACVD (8,1 GPa) a MW/RF PACVD (7,7 GPa) byly obdobné jako u vzorku bez povrchové úpravy (7,1 GPa).

Zhodnocení DLC vrstev jako bariérních bylo v této práci prováděno z pohledu tribologických vlastností pomocí metody „Ball-on-Disc“. V případě substrátu ČSN 41 9436 byly při normálové síle $F_N = 5 \text{ N}$ i 10 N hodnoty koeficientu tření velmi různorodé. Vypočtená hodnota koeficientu tření však místy dosahovala i hodnot více než 1, což je nereálná hodnota. Pravděpodobně vlivem velikosti normálového napětí

došlo k narušení PVD vrstev a protože nebyly během experimentu odstraňovány tvrdé částičky, způsobily během zkoušky výrazné zhoršení hodnoty koeficientu tření i opotřebení. Nanovrstevnatá gradientní vrstva AlTiN v kombinaci s DLC vrstvou vytvořenou metodou RF PACVD dosáhla nejlepších výsledků při zatížení $F_N = 10 \text{ N}$. Pro zatížení $F_N = 5 \text{ N}$ v konečném hodnocení dopadla nejlépe opět nanovrstevnatá gradientní vrstva AlTiN společně s nanokompozitní multivrstvou TiAlSiN, v obou případech bez vytvořené DLC vrstvy.

Výsledky zkoušky tribologických vlastností DLC vrstev na substrátu ČSN 41 5260 byly obdobné pro obě metody vytváření vrstev. Jak v případě metody RF PACVD, tak i metodou MW/RF PACVD byly vytvořeny vrstvy, jejichž vypočtené koeficienty tření pro třecí dvojici povlakovaný vzorek - ocelová kulička vycházely nižší než pro dvojici ocel - ocelová kulička.

Pro substrát ČSN 41 2050 byly testovány tribologické vlastnosti čtyř různých modifikací povrchu. Metodou RF PACVD se podařilo vytvořit uhlíkové DLC vrstvy, které v porovnání s třecí dvojicí ocel - ocelová kulička měly během zkoušky vypočtenou hodnotu koeficientu tření lepší či srovnatelnou.

Uhlíkové DLC vrstvy vytvořené metodou MW/RF PACVD vykazovaly opět velmi různorodé výsledky, které se však v konečném hodnocení metody nedají považovat za dobré – při některých procesech došlo k vytvoření vrstvy s dobrými tribologickými vlastnostmi, při jiných zase naopak došlo ke zhoršení vypočtené hodnoty koeficientu tření oproti třecí dvojici ocel - ocelová kulička.

Výsledky získané ze zkoušky tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ sulfonitridovaných vzorků byly srovnatelné s výsledky uhlíkových DLC vrstev vytvořených metodou RF PACVD.

U gradientových uhlíkových vrstev Ti:C vytvořených metodou RF PACVD/DC Magnetron Sputtering byly získány během zkoušky tribologických vlastností jednoznačně nejlepší hodnoty koeficientu tření i míry opotřebení zkušební vzorku - jak na základě změny vzdálenosti kuličky ve směru osy z, tak i z vizuálního vyhodnocení pomocí optické mikroskopie. Speciální pozornost si zaslouží obzvláště Proces 2 - jednalo se o minimálně poloviční hodnoty než u ostatních experimentů metodou „Ball-on-Disc“. Z hlediska testování tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ byl Proces 2 nejlepší povrchovou modifikací provedenou v rámci řešení této disertační práce.

Vyhodnocení charakteru opotřebení zkušební vzorku a přitlačované kuličky po zkoušce a zhotovení odpovídající fotodokumentace bylo provedeno pomocí optického mikroskopu. Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace odpovídají průběhům zkoušek tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ a potvrzují, že nejlepší odolnost proti opotřebení vykazují vzorky s gradientovými uhlíkovými vrstvami Ti:C, vytvořenými metodou RF PA CVD/DC Magnetron Sputtering.

Bylo též zamýšleno zhodnocení povrchu zkušebních vzorků po zkoušce „Ball-on-Disc“ pomocí optického profilometru. Pro kontrolní test byl zvolen jeden zkušební vzorek ze skupiny, kde povrchová vrstva vykazovala jednoznačně pozitivní vliv na tribologické vlastnosti a vzorek z méně úspěšné skupiny, kde již bylo opotřebení zkušební vzorku více patrné. U vzorků, které se po povrchové úpravě vyznačovaly větší odolností proti opotřebení a jsou proto umístěny více ve středu zájmu této práce, byla stopa vzniklá vtlačováním zkušební tělesa během experimentu „Ball-on-Disc“ vlivem relativně velké drsnosti substrátu mnohem hůře patrná. Po objektivním zhodnocení dosažených výsledků bylo u ostatních vzorků ze zkoumaného souboru od této zkoušky upuštěno.

V době konání experimentů v rámci této disertační práce se metoda RF PACVD/DC Magnetron Sputtering ještě vyvíjela a připravovala k patentovému řízení. Stanovené cíle však tato metoda dokázala bezezbytku splnit – bez problémů ji bylo možno aplikovat na zkušební vzorek z materiálu, který tepelným i povrchovým zpracováním odpovídá součásti reálně používané v automobilovém průmyslu. Vytvořená gradientová uhlíková vrstva Ti:C umožnila během testu tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ snížení koeficientu tření i míru opotřebení třecí dvojice povlakovaný vzorek – ocelová kulička oproti třecí dvojici ocel – ocelová kulička. V současnosti je též testována možnost aplikace této metody na slitiny neželezných kovů (např. slitiny hliníku).

6 Závěr

V rámci předložené disertační práce byla provedena rešerše, jejímž obsahem bylo seznámení s problematikou tvorby a hodnocení vlastností bariérních vrstev.

V praktické části bylo dosaženo následujících závěrů:

Měřením tloušťky vrstev metodou Kalotest ve firmě SHM s. r. o i v laboratořích KMT TUL byly poměrně spolehlivě stanoveny hodnoty tloušťky tenkých PVD vrstev, průměrná odchylka mezi hodnotami naměřenými jednotlivými přístroji je 10 %.

Mezi hodnotou drsnosti R_a substrátu s vytvořenou PVD vrstvou a samotného substrátu v případě zkušebních vzorků z materiálu ČSN 41 9436 není diametrální rozdíl.

Hodnota drsnosti substrátu ČSN 41 2050 $R_a = 0,52 \pm 0,05 \mu\text{m}$ splňuje požadavky, tzn. je hodnotou, jejíž existence je u součástí běžně používaných v automobilovém průmyslu reálná.

Při vytváření uhlíkových vrstev metodou RF PACVD, RF PACVD/DC Magnetron Sputtering a procesu sulfonitridace nebyly zaznamenány problémy s optimalizací procesu pro nový materiál. Komplikace při vytváření DLC vrstev s plnohodnotnými vlastnostmi vykazovala metoda MW/RF PACVD.

Nanoindentační zkouška tvrdosti byla provedena pouze pro soubor vzorků z materiálu ČSN 41 2050. Nejvyšší hodnotu tvrdosti získané povrchové vrstvy bylo dosaženo v případě vrstev vytvářených technologií RF PACVD/DC Magnetron Sputtering (10,5 GPa) a nejhorších výsledků v případě sulfonitridovaných vzorků (5,2 GPa). Tvrdosti zkušebních vzorků s vrstvami vytvářenými metodami RF PACVD (8,1 GPa) a MW/RF PACVD (7,7 GPa) byly obdobné jako u vzorku bez povrchové úpravy (7,1 GPa).

V případě substrátu ČSN 41 9436 při testu tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ a normálové síle $F_N = 10 \text{ N}$ dosáhla nejlepších výsledků nanovrstevnatá gradientní vrstva AlTiN v kombinaci s DLC vrstvou vytvořenou metodou RF PACVD.

Zkouška tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ substrátu ČSN 41 9436 při zatížení $F_N = 5 \text{ N}$ dopadla nejlépe pro nanovrstevnatou gradientní vrstvu AlTiN společně s nanokompozitní multivrstvou TiAlSiN, v obou případech bez vytvořené DLC vrstvy.

Výsledky zkoušky tribologických vlastností DLC vrstev na substrátu ČSN 41 5260 byly obdobné pro metody RF PACVD i MW/RF PACVD, vypočtené

koeficienty tření pro třecí dvojici povlakovaný vzorek - ocelová kulička vycházely nižší než pro dvojici ocel - ocelová kulička.

Metodou RF PACVD se na substrátu ČSN 41 2050 podařilo vytvořit uhlíkové DLC vrstvy, které v porovnání s třecí dvojicí ocel - ocelová kulička měly během zkoušky vypočtenou hodnotu koeficientu tření lepší či srovnatelnou.

V případě substrátu ČSN 41 2050 vykazovaly uhlíkové DLC vrstvy vytvořené metodou MW/RF PACVD velmi různorodé výsledky.

Pro substrát ČSN 41 2050 byly vybrané tribologické vlastnosti sulfonitridovaných vzorků srovnatelné s vlastnostmi uhlíkových DLC vrstev vytvořených metodou RF PACVD.

Gradientové uhlíkové vrstvy Ti:C vytvořené metodou **RF PACVD/DC Magnetron Sputtering** na substrátu ČSN 41 2050 vykazovaly během zkoušky tribologických vlastností metodou „Ball-on-Disc“ **nejlepší hodnoty koeficientu tření i míry opotřebení zkušebního vzorku.**

Zhodnocení povahy opotřebení zkušebního vzorku optickým mikroskopem a zhotovená fotodokumentace koresponduje s průběhy zkoušek tribologických vlastností.

U vzorků, které se po povrchové úpravě vyznačovaly větší odolností proti opotřebení bylo opotřebení způsobené vtláčováním zkušebního tělesa po zkoušce „Ball-on-Disc“ vlivem relativně velké drsnosti substrátu mnohem hůř patrné a proto bylo od zhodnocení povrchu zbylých vzorků optickým profilometrem upuštěno.

Na základě získaných poznatků a závěrů je možno konstatovat, že cíl práce - **nalézt vhodnou modifikaci povrchu (bariérní vrstvu), která by měla jednoznačně pozitivní vliv na tribologické vlastnosti** – byl splněn.

7 Literatura

- [1] SUCHÁNEK, J., ZDRAVECKÁ, E.: *Volba otěruvzdorných vrstev a povlaků ocelí*, <http://www.strojarstvo.sk>, 2007-06-23.
- [2] BURAKOWSKI, T., WIERZCHOŃ, T.: *Inżynieria powierzchni metali*, Warszawa 1995, ISBN 83-204-1812-7.
- [3] KULA, P.: *Inżynieria warstwy wierzchniej*, Łódź 2000, ISBN 83-87198-96-X.
- [4] SEDLÁČEK, V.: *Povrchy a povlaky kovů*, skripta ČVUT, Praha 1992, ISBN 80-01-00799-5.
- [5] HOLUBÁŘ, P., ŠÍMA, M., ZINDULKA, O.: *Technologie úprav nástrojů před a po povlakování*, MM Průmyslové spektrum 09/2005, ISSN 1212-2572.
- [6] MUSIL, J., VYSKOČIL, J.: *Tenké vrstvy nitridu titanu*, ACADEMIA, Praha 1989, ISBN 80-200-0183-2.
- [7] DAĐOUREK, K.: *Vybrané technologie povrchových úprav*, skripta TUL, Liberec 2007, ISBN 978-80-7372-168-8.
- [8] NIEDZIELSKI, P.: *Warstwy węglowe na narzędziach skrawających*, habilitační práce, Łódź 2005.
- [9] MITURA, S., NIEDZIELSKI, P., WALKOWIAK, B.: *Nanodiam*, PWN, Warszawa 2006, ISBN-13: 978-83-01-14951-2(01), ISBN-10: 83-01-14951-5(01).
- [10] KACZOROWSKI, W.: *Warstwy węglowe wytwarzane w plazmie dwuczestotliwosciowej*, disertační práce, Łódź 2005.
- [11] MITURA, S.: *Znaczenie elektronów w procesie niskociśnieniowej syntezy diamentu*, habilitační práce, Łódź 1992.
- [12] HOLLAND, L., OJHA, S. M.: *Thin Solid Films*, 38 (1976) L17.
- [13] CHAPMAN, B.: *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*, John Wiley & Sons, New York 1980.
- [14] *Chemická depozice z plynné fáze*, <http://cs.wikipedia.org>, 2007-06-25.
- [15] CLAPA, M., BATORY, D.: *Improving adhesion and wear resistance of carbon coatings using Ti:C gradient layers*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 20, Issues 1-2, p.415 - 418, 2007, ISSN 1734-8412.
- [16] MUSIL, J.: *Deposition of thin films using microwave plasmas: present status and trends*, Vacuum, 47 (1996), 144-155.

- [17] ZDANOWSKI, J.: *Nanoszenie warstw cienkich z udzialem bombardowania jonami*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Technika Elektronowa, In Konferencja Naukowa ELTE 1994, T.2 , 812-816.
- [18] SOKOLOWSKA, A.: *Niekonwencjonalne srodki syntezy materialów*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1991.
- [19] PLUHAŘ, J., KORITA, J.: *Strojírenské materiály*, SNTL/ALFA, Praha 1981.
- [20] FIALA, J., MENT, V., ŠUTTA, P.: *Struktura a vlastnosti materiálů*, Academia, 2003, ISBN 80-200-1223-0.
- [21] HOLUBÁŘ, P., JÍLEK, M., RŮŽIČKA, M.: *Moderní PVD povlaky pro řezné aplikace a tváření*, MM Průmyslové spektrum 09/2004, ISSN 1212-2572.
- [22] ŠTĚPÁNEK, I., BLÁHOVÁ, O., KOLEGA, M.: *Tenké vrstvy – vytváření vlastnosti*, Plzeň 1994.
- [23] MITURA, K., NIEDZIELSKI, P., BARTOSZ, G., MOLL, J., WALKOWIAK, B., PAWŁOWSKA, Z., LOUDA, P., KIEĆ-ŚWIERCZYŃSKA, M., MITURA, S.: *Interactions between carbon coatings and tissue*, Surface and Coatings Technology, In Press, Corrected Proof, Available online 13 December 2005.
- [24] COUV RAT, P., DENIS, M., LANGER, M., MITURA, S., NIEDZIELSKI, P., MARCINIAK, J.: *The corrosion tests of amorphous carbon coatings deposited by r.f. dense plasma onto steel with different chromium contents*, Diamond and Related Materials 4 (1995), 1251-1254.
- [25] VACEK, J., MICHL, J.: *Molekulární stavebnice*, Vesmír, Volume 5 (2002), p. 256-261, ISSN 1214-4029.
- [26] LOUDA, P., TŮMOVÁ, Š.: *Potenciál a možnosti využití nanotechnologií v automobilovém průmyslu*, In Sborník 5.strategická konference IIR - Auto 2006. Praha : Institute for International Research Gmbh, 2006. no ISBN.
- [27] LOUDA, P., TŮMOVÁ, Š.: *Možnosti využití nanotechnologií v automobilovém průmyslu*, In Sborník 6.strategická konference IIR - Auto 2007. Praha : Institute for International Research Gmbh, 2007. no ISBN.
- [28] ZAIDI, H., FRENE, J., SENOUCI, A., SCHMIDT, M., PAULMIER, D.: *Carbon surface modifications during sliding test and fiction*, Surface and Coatings Technology 123 (2000) 185 – 191.
- [29] TŮMOVÁ, Š.: *Application of Carbon Films in Medicine*, In Czech-Polish Workshop on Composites as Biomaterials, Praha: Institute of Rock Structure and Mechanics, 2007. no ISBN.

- [30] CVRČEK, L.: *a-C:H - Od polymerů po tvrdé otěruvzdorné vrstvy*, MM Průmyslové spektrum 04/2003, ISSN 1212-2572.
- [31] <http://www.techno-coat.de>, 2007.
- [32] TŮMOVÁ, Š., LOUDA, P., ROŽEK, Z.: *Uhlíkové vrstvy a jejich aplikace v medicíně*, JMO 3/2007, p. 69 – 70, ISSN 0447-6441.
- [33] MITURA, K., MITURA, S.: *Nanokrystaliczny diament synteza, właściwości, zastosowania*, Łódź, 2006.
- [34] ŠUBRTOVÁ, I.: *Biokompatibilita uhlíkových vrstev*, disertační práce, Liberec 2006.
- [35] MITURA S. and coll.: *Influence of carbon coatings origin on the properties important for biomedical application*, Diamond and Related Materials 5 (1996) 1185–1188.
- [36] BAKOWICZ- MITURA, K.: *Bioaktywność diamentu*, JMO 3/2007, p. 69 – 70, ISSN 0447-6441.
- [37] ROŽEK, Z., TŮMOVÁ, Š.: *Applications of nanotechnology in automotive industry*, International Conference Vacuum and Plasma Surface Engineering. Liberec: Technical University of Liberec, 2006, p. 58, ISBN 80-7372-129-5.
- [38] TŮMOVÁ, Š., LOUDA, P., ROŽEK, Z.: *Aplikace nanotechnologií v průmyslové praxi*, In Sborník 16. stretnutí materiálových kateder ČR a SR, Smolenice, AlumniPress2007, ISBN 978-80-8096-016-2.
- [39] LOUDA, P., TŮMOVÁ, Š.: *Rizika nanotechnologií*, In Sborník 6.strategická konference IIR - Auto 2007. Praha : Institute for International Research GmbH, 2007. no ISBN.
- [40] TŮMOVÁ, Š.: *Optimalizace povrchových úprav sklářských forem z hlediska životnosti*, Diplomová práce, 2004 TUL.
- [41] *Základy techniky měření drsnosti povrchu*, přístrojová dokumentace firmy Mahr, 1997.
- [42] TYKAL, M.: *Normalizace struktury povrchu, současný stav a trendy vývoje*, internetový časopis Kvalita a Geometrické specifikace produktů, http://gps.fme.vutbr.cz/STAH_INFO/41_Tykal_TNK7.pdf, 2007-08-01.
- [43] BLÁHOVÁ, O.: *Nanoindentační měření povrchových vrstev*, habilitační práce, Plzeň 2007.

- [44] KŘÍŽ, A.: Hodnocení vlastností tenkých vrstev nitridu kovu, internetový časopis http://www.ateam.zcu.cz/HODNOCENI_VLASTNOSTI_TENKYCH_VRSTEV_%20NITRIDU_KOVU.pdf, 2007-08-01.
- [45] PEŠEK, L., ZUBKO, P., VADASOVÁ, Z., AMBRIŠKO, Ľ.: Mechanical properties of reference blocks for instrumented hardness measurement and factors affecting measurement accuracy, In Lokálne mechanické vlastnosti 2005, Košice, ISBN 80-8073-405-4.
- [46] <http://www.csm-instruments.com>, 2007.
- [47] Informační materiály firmy CSM Instruments, 2007.
- [48] <http://www.itee.radom.pl>, 2007.
- [49] Informační materiály Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowego Instytutu Badawczego, 2007.
- [50] FÜRBAKER, I., MACEK, K., STEIDL, J., a kolektiv autorů: *Lexikon technických materiálů se zahraničními ekvivalenty*, Praha: Verlag Dashöfer, 2001. příloha CD. ISBN 80-86229-02-5.
- [51] www.shm-cz.cz, 2007.
- [52] Informační materiály firmy SHM, s.r.o., 2007.
- [53] <http://www.techno-coat.de>, 2007.
- [54] TŮMOVÁ, Š.: *Vybrané tribologické vlastnosti bariérních vrstev při absenci lubrikačního média*, In VIII. Medzinárodná vedecká konferencia mladých. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2006, pp.253-259, ISBN 80-228-1596-9.
- [55] TŮMOVÁ, Š.: *Experimentální stanovení tribologických vlastností bariérních vrstev pro kontaktní dvojice metodou pin-on-disc*, In Vědecká pojednání XII/2006. Liberec: Academic coordination Center Journal - TU Liberec, 2006, p.315- 321, ISSN 1801-1128.
- [56] TŮMOVÁ, Š., GRABARCZYK, J.: *Choiced tribological characteristics of carbon coatings on Mn-Cr-V steel*, In International Conference Vacuum and Plasma Surface Engineering. Liberec: Technical University of Liberec, 2006, p. 66, ISBN 80-7372-129-5.
- [57] TŮMOVÁ, Š.: *Experimental Assesment of tribological characteristics of barrier coatings*, In Proceedings of PhD 2006 Conference. Plzeň: ZU Plzeň, 2006, p.101-102, ISBN 80-7043-486-4.

8 Přílohy

Příloha 1 – Rejstřík obrázků.

Příloha 2 – Rejstřík grafů.

Příloha 3 – Rejstřík tabulek.

Příloha 4 – Měření drsnosti povrchu substrátu ČSN 41 9436.

Příloha 5 – Měření drsnosti povrchu substrátu ČSN 41 2050.

Příloha 6 – Měření tribologických vlastností substrátu ČSN 41 9436.

Příloha 7 – Měření tribologických vlastností substrátu ČSN 41 5260.

Příloha 8 – Měření tribologických vlastností substrátu ČSN 41 2050.

Příloha 9 – Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků substrátu ČSN 41 9436.

Příloha 10 – Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků substrátu ČSN 41 5260.

Příloha 11 – Zhodnocení povahy opotřebení zkušebních vzorků substrátu ČSN 41 2050.

Příloha 12 – Nanoindentační měření tvrdosti zkušebních vzorků substrátu ČSN 41 2050.

5175