

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta strojní

Katedra materiálu



**Vlastnosti a užití tenkých
plazmaticky vytvářených vrstev**

Habilitační práce

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



Obor: strojírenská technologie 23 - 07 – 8

Ing. Petr LOUDA, CSc.

červen 1999

Obsah:**strana**

1	Úvod.....	3
2	Metody tvorby tenkých vrstev.....	5
2.1	Druhy povlaků.....	5
2.2	Chemická depozice vrstev - metoda CVD.....	6
2.3	Fyzikální depozice vrstev - metody PVD.....	7
2.3.1	Faktory ovlivňující technologii PVD.....	10
3	Hodnocení vybraných vlastností povrchových vrstev.....	12
3.1	Měření tloušťky povlaků.....	12
3.2	Morfologie vrstev.....	15
3.3	Adheze.....	21
3.3.1	Metoda odtrhávání.....	21
3.3.2	Metody vnikací.....	22
3.4	Mechanické vlastnosti.....	24
3.4.1	Mikrotvrdost.....	24
3.4.2	Univerzální tvrdost.....	25
3.4.3	Závislost tvrdosti na zatížení.....	26
3.5	Chemická odolnost vrstev.....	29
3.6	Tepelná odolnost.....	36
3.7	Biokompatibilita.....	38
3.7.1	Preklinické testy.....	39
3.8	Otěruvzdornost.....	48
4	Aplikační možnosti vrstev.....	54
4.1	Řezné nástroje.....	55
4.2	Implantáty a chirurgické nástroje.....	61
4.3	Elektrotechnika a optika.....	65
4.4	Otěruvzdorné součásti.....	69
4.5	Dekoratивní povlaky.....	72
5	Závěr.....	75
6	Použitá literatura.....	77
7	Seznam použitých symbolů a zkratek.....	81

1 Úvod

Mnohé užité vlastnosti kovových i nekovových materiálů jsou přednostně určovány stavem povrchu. Proto je věnována velká pozornost poznání vlastností povrchu a zároveň jsou hledány cesty pro jejich zlepšování, například vytvářením „netradičních“ povlaků na „tradičním“ podkladovém materiálu. Tyto povlaky mívají mnohdy zcela odlišné specifické vlastnosti než substrát a tím mohou výrazně zvýšit užité vlastnosti různých dílů a součástí. O významu povrchů a povlaků pro současný aplikovaný i základní výzkum svědčí velký počet teoretických i experimentálních prací, které charakterizují nový vědní obor - *povrchové inženýrství*.

Tento vědní obor, jehož součástí je i *materiálové inženýrství* v oblasti tenkých vrstev, má za cíl vytvářet žádaný materiál pomocí přesně definovaných parametrů výrobního procesu, tedy na základě získaných poznatků vytvářet vrstvy a povlaky nových a přesně definovaných vlastností, vývoj nových a dokonalejších postupů povrchových úprav z hlediska energetického, surovinového a samozřejmě i ekologického. Plazmové technologie umožňují povlakování běžných materiálů vrstvami, které výrazně vylepšují jejich užité vlastnosti, jež především záleží na metodě a také na parametrech povlakovacího procesu.

Nové technologické postupy umožňují maximální využití možnosti zhodnocení povrchu součástí specifickými vrstvami. Mezi v současnosti nejmodernější procesy povlakování patří metody CVD (*chemical vapour deposition*) a PVD (*physical vapour deposition*). Prudký rozvoj těchto technologií a především jejich přenesení do praxe zásadním způsobem ovlivňuje vědecko-technický rozvoj.

Vzhledem k tomu, že depoziční procesy se týkají tvorby *povlaků na povrchu* materiálu, je třeba tyto dva pojmy blíže popsat.

Z geometrického hlediska můžeme *povrch* definovat jako *rozhraní dvou různých prostředí*. Toto rozhraní je charakteristické svými vlastnostmi, a to např. strukturami, mechanickými, chemickými nebo fyzikálními, které se velmi často liší od vlastností substrátu. Tuto odlišnost můžeme popsat pomocí I. a II. termodynamické věty vztahem:

$$dG = dH - TdS = - SdT + Vdp + sds + S m_i dn_i + fdq,$$

kde:

dG	- změna Gibbsovy energie neboli část energie, kterou je možno přeměnit v práci
dH	- změna entalpie
TdS	- změna volné energie
-SdT	- změna tepelné energie
Vdp	- změna mechanické energie
sds	- změna povrchové energie
$S m_i dn_i$	- změna chemické energie
fdq	- změna elektrické energie

Mnohdy však užité vlastnosti povrchu nesplňují požadavky současných technologií a aplikací, a proto je přístupováno k jejich lepšímu zhodnocování vytvářením různých povlaků. Povlak definujeme jako „*vrstvu materiálu přírodně či uměle vytvořenou na povrchu předmětu vytvořeného z jiného materiálu s cílem získání definovaných technických nebo dekorativních vlastností*“ [2].

Podloží neboli povlakovaný předmět - přesněji jeho povrchová vrstva je jednou a povlak druhou fází systému. Mezi podložím a povlakem existuje mezifázová hranice v podobě vrstvy o určitém objemu. Tato *přechodová vrstva* má rozhodující vliv na soudržnost vrstvy a podloží a tedy též na ty aplikace, pro něž je adheze nezbytná.

Zvyšování životnosti nástrojů a strojních dílů, zvyšování řezných rychlostí a zlepšování kvality povrchu obrobku je obecný trend, který je v posledních zhruba 20 letech umožněn i díky zavedení a rozvoji metod povlakování tvrdými otěruvzdornými vrstvami. Rozvoj vakuových metod (a zejména metod nanášení při teplotách od cca 200 °C) umožnil povlakování dílů a nástrojů z rychlořezných a nástrojových ocelí bez ovlivnění tvrdosti základního materiálu.

Vývoj nových typů povlaků díky jejich žáruvzdornosti rozšířil oblast použití na obrábění s vysokými řeznými rychlostmi a dále pro výrazné snižování tření (zejména vrstvami na bázi „tvrdého“ uhlíku). Tvrdé povlaky mají i další využití v lékařství, elektronice, elektrotechnice, optice - v poslední době především pro výrobu paměťových médií používaných ve výpočetní technice a také jako stabilní dekorativní povlaky v bižuterii a šperkařství.

Příprava vrstev vakuovými metodami výrazně snižuje koncentraci nečistot ve vrstvě a tím zlepšuje její vlastnosti a reprodukovatelnost technologie a dále, díky velmi vysoké energii dopadajících částic, umožňuje též přípravu termodynamicky nerovnovážných povlaků se zcela novou strukturou a vlastnostmi.

Vzhledem k malé tloušťce (cca $1 \div 3 \mu\text{m}$) povlak ve většině případů neovlivní výslednou geometrii nástroje nebo součásti a je tedy finální výrobní operací.

Účelná a efektivní aplikace je podmíněna dobrou kvalitou nástroje včetně tepelného zpracování, kvalitním obráběcím strojem, vhodnou volbou typu povlaku a jeho optimalizací pro danou aplikaci a kvalitou použité technologie povlakování. [1, 2, 3, 4]

2 Metody tvorby tenkých vrstev

2.1 Druhy povlaků

Jednotlivé druhy povlaků můžeme rozlišovat podle různých kritérií, např. podle materiálu, použití nebo způsobu tvorby.

- ♦ První kritérium nám v zásadě rozděluje povlaky na dvě základní skupiny, a to na *povlaky kovové* - kam patří, např. Zn, Sn, Cr, Ni, Al, Cu, Pb, Ag, Au, Pt, Fe, Nb, Ti a pod., a dále různé slitiny kovů např. Pb - Sn - Cu, Ni - Fe, Al - Si, Zn - Sn a td.. Tyto povlaky často slouží k pokovení ocelí, aby eliminovaly jejich nepříznivé vlastnosti, např. malou korozní odolnost. Druhou skupinu představují *povlaky nekovové*, kam patří např.: laky, asfalty, cementy, vosky, emaily, cermety, plasty, kaučuky a keramika. Do této skupiny je možno zařadit nitridy a karbidy kovů, vyskytující se v plazmaticky vytvářených povlácích, ač se u nich vyskytuje i vazba kovová.
- ♦ Druhé kritérium - podle použití nám rozděluje sledované povlaky na : ochranné (antikorozní), dekorativní (barva, lesk), technické (tribologie), elektrické (elektrická vodivost), technologické (letování), optické (zrcadla), termofyzikální (tepelná vodivost) atd..
- ♦ Třetí kritérium - dle způsobu tvorby - nám nejlépe dokumentuje Tab. 2.1

Tab. 2.1 Rozdělení jednotlivých povlakovacích metod dle způsobu tvorby [2].

Mechanické	Tepelně-mechanické	Tepelné	Chemicko-tepelné	Elektrochem a chemické	Fyzikální
plátování	nástřiky	navarování	sycení	vyučování	napařování
-válcováním	-plamenem	-plamenem	-difúzní neaktivované	-elektrolytické	naprašování
-výbuchem	-obloukem	-obloukem	práškové	-chemické	iontové plátování
	-plazmou	-plazmou	v lázni	leštění	
	detonační vytvrzování	-pod struskou	plynové	-elektrochemické	
	- laserem	-plazmou	-difúzní aktivované	-chemické	
	-elektrony	-laserem	oblouk		
	-výbuchem	nanášení z tavenin	CVD metody		
		-ponořením	dopování		
		-nástřikem	-laserem		
			-elektrony		

Z výše uvedeného přehledu budou dále podrobněji popsány metody, jimiž byly vytvářeny v experimentální části hodnocené vrstvy.

Jedná se o následující metody:

1. metody **chemické**, označované jako CVD (*Chemical Vapour Deposition*)
2. metody **fyzikální**, označované jako PVD (*Physical Vapour Deposition*)
3. metody **fyzikálně - chemické** (*PE CVD- plasma enhanced CVD nebo PA CVD - plasma assisted CVD*)

Metody všech tří skupin mají řadu modifikací, které umožňují připravovat vrstvy předepsaných vlastností na substrátech různých i složitých geometrií. Povlaky jsou charakteristické malou tloušťkou jen několika μm . Moderním směrem je konstrukce povlaků složených z více vrstev, tzv. multivrstvy [2].

2.2 Chemická depozice vrstev - metoda CVD

Chemickým povlakováním z plynné fáze se rozumí vytváření povlaku na podložce reakcí chemických sloučenin přiváděných v plynném stavu k povrchu této podložky.

Chemické povlakování představuje soubor chemických reakcí probíhajících v plynné fázi a na rozhraní plynné a pevné fáze za určitého tlaku a současného dodávání energie; při tom vznikají vedle téžavých produktů i technicky využitelné pevné látky určitých vlastností. V závislosti na stupni přesycení (poměru parciálních tlaků reakčních plynů v okolí podložky a rovnovážných parciálních tlaků) a v závislosti na teplotě mohou reakce probíhat buď homogenně v plynné fázi za vzniku prášků nebo krystalických aglomerátů, nebo heterogenně na povrchu podložky růstem povlaku nebo vrstev sloučeniny. Při malém přesycení a vysoké teplotě dochází k epitaxnímu růstu povlaku, s rostoucím přesycením a klesající teplotou se povlaky stávají postupně polykrystalickými až amorfními. K nukleaci prášků v plynné fázi dochází při relativně velkých přesyceních a nízkých teplotách.

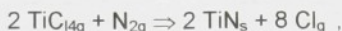
Významnou úlohu v metodách CVD mají adsorpční jevy, především chemisorpce, stejně jako difúzní procesy u povrchu tuhé fáze a zákonitosti molekulárního transportu v plynné fázi. Řídicím dějem může být transport hmoty nebo reakce na povrchu tuhé fáze.

Nukleaci a růstem tuhé fáze na podložce se připravují povlaky z kovů i polovodičů, sloučeniny, především nitridy, karbidy, boridy, oxidy a silicidy pro nejružnější použití v elektronice i optice, povlaky využitelné při přeměnách energie nebo chránící proti oxidaci, korozi či otěru. Z našeho hlediska je pozornost věnována tvrdým otěruvzdorným povlakům pro řezné i tvářecí nástroje a konstrukční součásti strojů.

Vlastnosti soustavy substrát - vrstva závisí především na typu přechodové zóny mezi podložkou a povlakem a na struktuře povlaku. Pro zajištění dobrého spojení povlaků a podložky je žádoucí postupný přechod složení. Ten je možný především při vzájemné rozpustnosti a vzniku tuhého roztoku, tvorbě slitin nebo intermetalických sloučenin, příp. mezivrstev chemických sloučenin, např. exotermickou reakcí podložky s povlakem; při vzniku mezivrstev záleží především na jejich vlastnostech a tloušťce.

Dobré mechanické vlastnosti a korozní odolnost mají povlaky nitridů přechodových kovů s jemnozrnnou strukturou, velkou hustotou a hladkým povrchem. Tyto povlaky se vytvářejí hlavně na ocelích nebo slinutých karbidech pro zlepšení tření nebo opotřebení a mívají tloušťku od 3 do 15 μm . [2]

Jako příklad nám může posloužit chemická depozice tenkých vrstev TiN_x při teplotě kolem 1000 $^{\circ}\text{C}$, která je založena na chemické reakci [2]:



kde indexy g a s označují plynnou a pevnou fázi.

Třebaže technologie CVD je dnes dobře propracována, její použití je značně omezeno vysokou teplotou depozičního procesu. V řadě případů, jako např. u řezných nástrojů z rychlořezné oceli nelze metodu CVD použít, protože depoziční teplota musí být nízká, v rozsahu cca 200 až 500 $^{\circ}\text{C}$, aby při depozici nedošlo k tepelné degradaci základního materiálu nástroje nebo součásti. Kromě toho má CVD technologie řadu závažnějších nedostatků, jako je:

- ♦ vysoká energetická náročnost - plyne z vysoké depoziční teploty cca 1000 $^{\circ}\text{C}$
- ♦ dlouhý pracovní cyklus cca 8 - 10 hodin - dlouhé nabíhání na pracovní teplotu a dlouhé chladnutí po skončení depozice
- ♦ ekologické problémy - je třeba likvidovat zplodiny, aby neunikaly do ovzduší

Výše uvedené skutečnosti jsou hlavní důvody, proč se hledaly a zkoumaly i jiné způsoby přípravy vrstev. Ukázalo se, že pro depozici kvalitních vrstev při teplotách cca 500 $^{\circ}\text{C}$ a nižších jsou velmi perspektivní fyzikální metody PVD a fyzikálně-chemické metody PA CVD založené na procesech probíhajících v plazmatu za sníženého tlaku cca 10^{-2} až 10^{-3} Pa. [2]

2.3 Fyzikální depozice vrstev - metody PVD

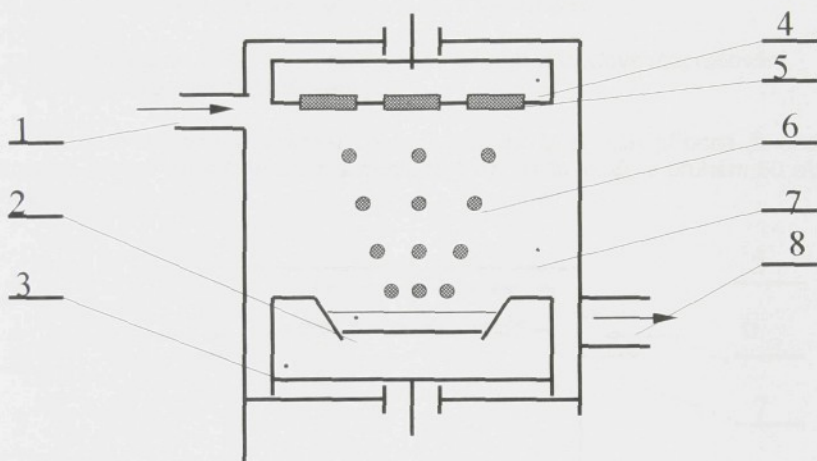
Metody PVD umožňují povlakování kovů i jejich nitridy, oxidy atd. za teplot podstatně nižších než u metody CVD, a to v rozmezí 200 až 500 $^{\circ}\text{C}$. Princip metody spočívá v tom, že kovová složka je v pevném stavu, na rozdíl od metody CVD, kdy je ve stavu plynném. Kovová složka se v procesu převádí z pevného do plynného skupenství buď:

- A) vakuovým napařováním
- B) katodovým napařováním
- C) reaktivním iontovým povlakováním

A) Vakuové napařování (evaporation)

Napařování vrstev je založeno na odpařování materiálu ve vakuu a na kondenzaci par odpařovaného materiálu na součásti (substrátu) (obr. 2.1). Odpařování materiálu (targetu) lze provádět různými způsoby. Nejběžnější je elektronový svazek nebo obloukový výboj.

Oba způsoby odpařování se silně liší. Při odpařování elektronovým svazkem je odpařovaný materiál v roztaveném stavu, a proto je odpařovač obvykle umístěn ve spodní části zařízení. Při obloukovém odpařování, kdy dochází k mikroodpařování pouze v katodové skvrně rychle se pohybující po povrchu katody, není odpařovaný materiál roztaven a odpařovač může být v zařízení umístěn v libovolné poloze.



Obr. 2.1 Schéma reaktivního vakuového napařování.

- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| 1 - neutrální plyn | 5 - povlakované vzorky |
| 2 - depoziční materiál | 6 - odpařené částice kovu |
| 3 - odpařovač | 7 - vakuová komora |
| 4 - upínací zařízení vzorků | 8 - vakuové čerpadlo |

S cílem dostatečné volné dráhy částic, ale především pro potlačení oxidace, probíhají procesy ve vakuu nebo nízkém tlaku inertních plynů. Adheze je při tomto způsobu malá, to je způsobeno nízkou kinetickou energií a reaktivitou atomů. Pro zlepšení adheze je dobré substrát předehřát na cca 300 až 400 °C. Předností této metody je vysoká rychlost růstu vrstvy, nevýhodou je tvorba makročásteček při depozici. Modifikací této metody je reaktivní vakuové napařování, kdy se do systému přivádí navíc reaktivní plyn (dusík). [4]

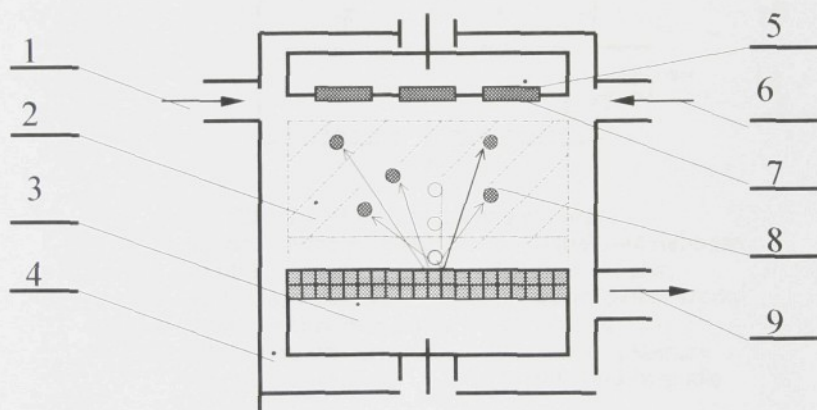
B) Katodové naprašování (sputtering)

U této metody (obr. 2.2) je nutné zajistit dostatečnou ionizaci nosného plynu při pracovní teplotě, rovnoměrné rozdělení iontů v prostoru i na povrchu základního materiálu. Poměr toku reaktivního (pracovního) plynu a toku kovu určuje složení povlaku. Sloučenina vzniká řadou fyzikálně-chemických pochodů mezi povrchem podložky a dopadajícími částicemi. Rychlost vytváření povlaku závisí nejen na rychlosti rozprašování, syntézy a kondenzace, ale i na typu zařízení, uspořádání a technologických parametrech.

Naprašování vrstev je založeno na rozprašování pevného terče proudem kladných iontů z plazmatu obklopujícího terč a na kondenzaci částic rozprášeného terče na substrátu. Rozprašování lze provádět v systémech:

- a) bez magnetického pole - stejnosměrné nebo vř. diodové rozprašování
- b) magnetronové rozprašování [1]

Rozdíl mezi nimi je v emisi částic z katody. V prvním případě je energie emitované částice 10 eV na atom s podílem 1 až 10 % iontů, v druhém 50 eV na atom s 80 % ionty. [2]



Obr. 2. 2 Schéma reaktivního katodového naprašování.

- | | |
|-----------------------------|------------------------|
| 1 - neutrální plyn | 6 - pracovní plyn |
| 2 - plazma | 7 - povlakované vzorky |
| 3 - terč | 8 - odprášené částice |
| 4 - vakuová komora | 9 - vakuové čerpadlo |
| 5 - upínací zařízení vzorků | |

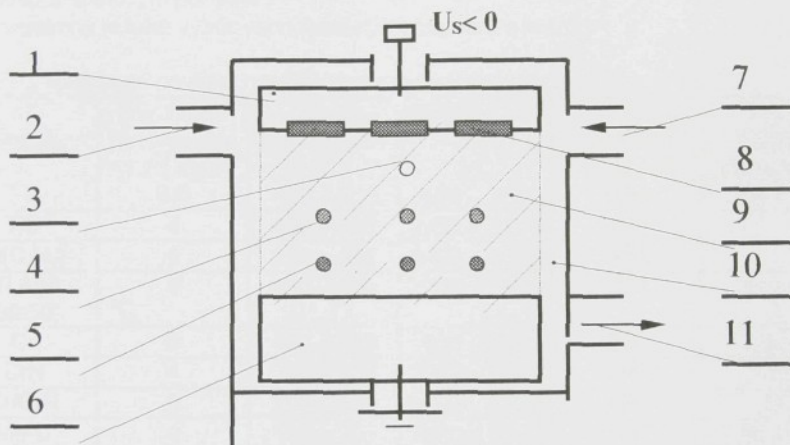
Předností diodového rozprašování oproti napařování je podstatně homogennější depozice vrstvy, nevýhodou však je malá depoziční rychlost a požadavek na stacionární substrát. Magnetronové rozprašování umožňuje povlakování velkých rovinných ploch, libovolné umístění magnetronu v nádobě a zařízení může být ve tvaru kontinuálních linek. [1]

C) Reaktivní iontové plátování (ion plating)

Povlakovaný povrch je bombardován vysokoenergetickými částicemi. Vznikající kladné ionty jsou dále urychleny elektrickým polem (katodový spád). Tyto ionty bombardují povrch substrátu, takže se substrát nebo již rostoucí vrstva neustále čistí. V reaktivní komoře nastává transport materiálu ve směru siločar elektrického pole. Výhodou této metody je skutečnost, že je umožněno tzv. „povlakování za roh“.

Výhodou tohoto způsobu je:

- ♦ dobrá adheze vrstev
- ♦ rovnoměrnost tloušťky povlaku
- ♦ vysoká hustota, celistvost a jemná krystalická struktura povlaku [4]



Obr. 2.3 Princip iontového plátování

- | | |
|--|-------------------------|
| 1 - upínací zařízení vzorků | 6 - odpařovač nebo terč |
| 2 - neutrální plyn | 7 - pracovní plyn |
| 3 - ionty plazmatu | 8 - povlakované vzorky |
| 4 - částice pracovního plynu | 9 - plazma |
| 5 - částice odpařeného nebo rozprášeného plynu | 10 - vakuová komora |
| | 11 - vakuové čerpadlo |

2.3.1 Faktory ovlivňující technologii PVD

Zkušenost ukazuje, že všechny způsoby nanášení povlaků metodou PVD jsou náročné na přípravu.

a) adheze závisí na:

- ♦ složení a strukturu substrátu a povlaku
- ♦ způsobu přípravy podkladového materiálu a vrstvy
- ♦ drsnosti povrchu vzorku
- ♦ chemické a mechanické čistotě povrchu vzorku

b) teplota povlakování nesmí překročit teplotu popouštění základního materiálu

c) jakost povrchu podkladových materiálů ovlivňuje:

- ♦ čistota povrchu na všech plochách, která je nejnázřejší dosažitelná – broušením, leštěním, otryskáváním jemnými částicemi a praním
- ♦ doba mezi přípravou podkladového materiálu před povlakováním a vlastním povlakováním, která výrazně ovlivňuje adhezi – čím je doba delší, tím více je substrát napaden oxidy a ty zhoršují adhezi povlaku
- ♦ vzorek nesmí být povrchově upravován – nesmí být nitridován, fosfátován, brynýrován, galvanicky povlakován

d) tvar vzorků

- ♦ důležité je, aby si vzorky vzájemně nestínily – stínění lze zabránit rotačním nebo planetovým pohybem
- ♦ významný je také výběr vzorků stejných rozměrů a tvarů

Tab. 2.2 Vlastnosti povlaků nanášených magnetronovým naprašováním. [2]

Povlak	Rychlost povlakování $\times 10^{-3} [m.s^{-1}]$	Teplota povlakování $[^{\circ}C]$	Mikrotvrdost $[HV 0.01]$	Maximální provozní teplota $[^{\circ}C]$	Kritické zatížení (adheze) $[N]$
TiN	3,5	400 ÷ 500	2500 ÷ 2800	550	35 ÷ 75
TiC	4	450 ÷ 550	2800 ÷ 3700	400	
Ti(C _x N _y)	4	350 ÷ 400	3500 ÷ 4500	450	
(Ti,Al)A (50:50)	4	400 ÷ 500	2200 ÷ 2300	700	45 ÷ 60
Cr	8	100 ÷ 150	500 ÷ 700	600	80
CrN	4	200 ÷ 350	2000 ÷ 2200	650	35
Cr/CrN	4	200 ÷ 350	2000 ÷ 2200	650	50
Me-C	4	150 ÷ 200	1000 ÷ 2000	300	20 ÷ 40
WN	3	280 ÷ 300	2500 ÷ 4000	400	20 ÷ 55

^x Tloušťka vrstvy $h = 3 \div 4 \mu m$, substrát HSS.

Tabulka 2.3 Barvy tenkých tvrdých povlaků. [2]

Povlak	Barva	Tvrdost $[HV 0.015]$
TiN	zlatožlutá do popelavě-stříbrné	2 400
ZrN	zlatozelená	3 200
HfN	žlutozelená	2 750
Ti[C _x N _{1-x}] (pro $x=0,05-50$)	červeno-zlato-hnědá	2 450 ÷ 2 900
Zr[C _x N _{1-x}] (pro $x=0,05-50$)	zlatá	3 250 ÷ 3 450
Zr[C _x N _{1-x}] (pro $x>0,9$)	stříbrná	3 300 ÷ 3 600
[Ti _x Al _{1-x}]N (pro $x=0,1-70$)	zlato-hnědo-černá	2 400 ÷ 2 900
[Ti _x Zr _{1-x}]N (pro $x=20-80$)	zlatá	2 400 ÷ 2 900
Cr[C N]	stříbrná	1 500 ÷ 2 000
TaN	žluto-stříbrně-kovová	
SiC	od šedé do žluté	

3 Hodnocení vybraných vlastností povrchových vrstev

3.1 Měření tloušťky povlaku

Je známo mnoho způsobů, jakými lze měřit tloušťku povlaku. Některé metody měří tloušťku přímo, jiné zase vycházejí např. z hmotnosti určité plochy a určují tzv. hmotnostní tloušťku a nebo využívají funkční závislosti některé vlastnosti na tloušťce vrstvy. V případě těchto metod se jedná o měření nepřímé. Dále můžeme metody měření tloušťky vrstvy rozdělit na destruktivní a nedestruktivní.

Měření je možné provádět po nanesení povlaku na substrát, avšak v některých případech ho lze měřit i průběžně během procesu nanášení. Tento druhý způsob umožňuje měřit přírůstek vrstvy v závislosti na čase a zjišťovat tedy rychlost růstu, kterou lze pak ovlivňovat některé vlastnosti, např. strukturu. [3]

A - Destruktivní metody měření

Chemické metody

Váhová analytická metoda určuje koncentraci uvolněné vrstvy v roztoku prostřednictvím filtrace rozpouštěcího roztoku.

Gravimetrická metoda vychází z měření hmotnosti před a po uvolnění vrstvy.

Elektrochemické metody

Coloumetrická metoda spočívá v opačném principu elektromagnetické metody galvanického povlakování kovů, tedy vrstva kovu se místně anodicky uvolní a poté se měří potřebné množství el. náboje, jež je úměrné tloušťce vrstvy.

Mikroskopické metody

Příčný výbrus je velmi rozšířen, ale příprava je velmi pracná a další podmínka je, že vrstvy se musí opticky odlišovat.

Kalotový výbrus je jedna z nejpoužívanějších metod měření tloušťky povlaků. Její princip spočívá v provedení výbrusu (kaloty), který má tvar kulového vrchlíku a proniká až do základního materiálu. Výbrus se provádí na jednoduchém zařízení pomocí rotující kalené koule.

Schéma výbrusu je znázorněno na obr 3.1. Vlastní výpočet tloušťky měřené vrstvy h se provádí podle zjednodušeného vzorce odvozeného z výpočtu kulového vrchlíku:

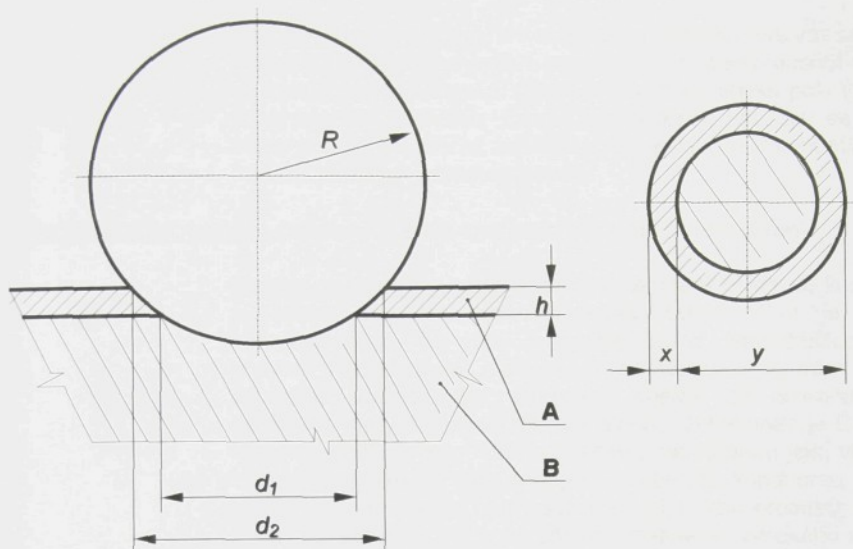
$$h = [(x \cdot y) / 2R] \cdot 10^3 \quad (3.1)$$

kde je:

R - poloměr použité kuličky [mm]

h - tloušťka vrstvy [μm]

x, y - délky měřené měřicím okulárem [mm]



Obr. 3.1 - Schéma kalotového výbrusu pro měření tloušťky povlaku.

- | | |
|---|---------------------------------------|
| A - deponovaná vrstva | B - základní materiál |
| R - poloměr použité kuličky [mm] | h - tloušťka vrstvy [μm] |
| d_1 - menší průměr mezikruží kaloty [mm] | |
| d_2 - větší průměr mezikruží kaloty [mm] | |
| x, y - parametry měřené měřícím okulárem [mm] | |

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 se střední aritmetickou úchylkou profilu $R_a = 0,2 \mu\text{m}$. Pokud drsnost dosahuje vyšších hodnot, přesnost měření se snižuje anebo je měření úplně nemožné [1].

B - Nedestruktivní měřicí metody

Elektromagnetické metody

Magneto-induktivní metoda vychází z principu snímání změny nízkofrekvenčního magnetického pole na feromagnetickém podloží s nemagnetickou vrstvou - magnetické pole se mění tím silněji, čím blíže je sonda k základnímu materiálu (čím tenčí je vrstva).

Metoda vířivého proudu. V nevodivém materiálu (vrstva) se tvoří v těsné blízkosti sondy vířivé proudy, které zpětně působí na její původní vysokofrekvenční (MHz) elektromagnetické pole (čím je blíže sonda k podkladu, čím je vrstva tenčí, tím více se mění odpor sondy, což měřicí zařízení zpracuje jako výsledek měření). Podloží může být paramagnetické.

Radiometrické metody - používají vysoce energetických částic nebo záření

Metoda zpětného odrazu. Beta-částice, která přijde do kontaktu s atomem, zapříčiní charakteristický odraz. Čím je větší pořadové číslo, tím větší je zpětný odraz. Beta-částice jsou vrstvou i základním materiálem odráženy jsou však také současně absorbovány. Odražené částice se dostanou do detektoru, který dál předá měřený signál. Detektorem je Geiger-Müllerův počítač, čelní strana s tenkou membránou jako vstupní okénko paprsků a dvě připojené elektrody k jednomu zdroji napětí. Pokud vstoupí beta-částice do plynného prostoru, dojde k ionizaci atomů plynu a na základě relativně vysokého napětí na elektrodách (1000 V) k výboji v plynném prostoru. Díky výboji dochází k náhlému napětovému impulsu, který je počítán nastavenou počítačovou jednotkou jako počet proniknutých částic za časovou jednotku. Naměřený počet všech beta-částic (odražených) detektorem je závislý na pořadovém čísle, vrstvě a základním materiálu, jakož i tloušťce vrstvy.

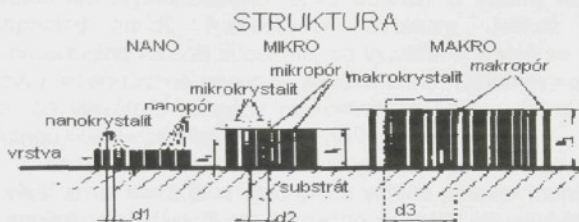
Rentgeno-fluorescenční metoda

U této metody se jedná o specifický jev v materiálu, který je vyvolán ionizovanými atomy. Abychom mohli oddělit elektron, potřebujeme určitou energii. Čím blíže je elektron k jádru, tím více ionizační energie potřebujeme. Tuto potřebnou energii získáme z rentgenového záření. Rentgenové nebo gamma paprsky dopadají na hmotu (primární paprsek). Pokud takové záření dopadne na zkoumaný materiál, může být absorbováno, přitom se odstraní elektron vnitřní hladiny (fotoefekt) a atom je ionizovaný. Tento stav je energeticky nevýhodný, nestabilní, proto je nahrazen chybějící elektron jedním z vyšší hladiny. Při tomto postupu je předáván rozdíl energie mezi oběma hladinami ve formě elektromagnetického záření. Hodnocením intenzity energie obdržíme spektrum rentgeno-fluorescenčního záření.

3.2 Morfologie vrstev

Jedním z důležitých faktorů ovlivňujících míru použitelnosti vrstev je mimo jiné také jejich morfologie - především z pohledu homogenity, soudržnosti, výskytu pórů, drsnosti povrchu vrstvy, velikosti, orientace a tvaru krystalitů. V souladu s modelem mikrostruktury vrstev podle Messiera je možno konstatovat, že v závislosti na tloušťce vrstvy (u multivrstev – jednotlivých vrstev) vznikají různě velké krystality, jejichž vlastnosti se skokově mění při dosažení určité kritické tloušťky.

Messier ve svém modelu zavádí tři strukturní úrovně: nano-, mikro- a makrokrystality, jež obklopují nano-, mikro- a makropóry, viz obr. 3.2. Tento model byl vyvinut pro teploty $T_s/T_m < 0.5$, kdy vrstvy vznikají za podmínek nízké pohyblivosti adsorbovaných atomů, a zahrnuje současně tenké a silné vrstvy (10 nm až 30 μm). T_s představuje teplotu substrátu a T_m teplotu tání.



Obr. 3.2 Model mikrostruktury tenkých vrstev podle MESSIERA [7].

V modelu je uvedena skutečnost, že bez ohledu na příčný rozměr d krystalitu, a tedy i tloušťku vrstvy h jsou krystality ve vrstvě uloženy tak, že vytvářejí strukturu včelího plástu. Nano-, mikro- a makrokrystality obklopené nano-, mikro- a makropóry jsou uspořádány do šestibokých hranolů, procházejících celou vrstvou od rozhraní substrát - vrstva až k povrchu vrstvy. To je charakteristická anizotropní sloupcovitá struktura (typická pro zónu I jež je dále popsána), vyznačující se nízkou pohyblivostí. [7]

Model založený na pohyblivosti hranic jednotlivých zrn

Messier a ostatní autoři (Thorton, Movchan) předpokládali, že v zóně I krystality prorůstají celou vrstvou od rozhraní až k povrchu vrstvy. Poslední výzkumy však ukazují, že struktura zóny I je složena z velmi jemných ekvixiálních zrn s přibližně stejnými rozměry (cca 20 nm) ve všech třech rozměrech. Z těchto jemných zrn se vytvářejí vláknité krystality, které jsou často uspořádány do svazků, viz zónu I na obr. 3.3. Jemná vlákna o průměru řádu 10 nm, prorůstající podle Messiera celou vrstvou (obr. 3.2), jsou ve skutečnosti složena z velkého množství velmi jemných zrn. Na základě provedených pozorování byl Grovenorem vypracován nový fenomenologický popis růstu, založený na změnách pohyblivosti hranic jednotlivých zrn ve vrstvě. Tento nový model umožňuje nově interpretovat čtyři zóny modelu Thorntona.

Mikrostruktura vytvářené vrstvy silně závisí na počtu pohyblivých hranic. Protože počet hranic, které jsou pohyblivé, závisí na teplotě a je tím nižší, čím nižší je teplota T_s , byly zavedeny tři režimy růstu vrstvy odpovídající zvyšující se T_s :

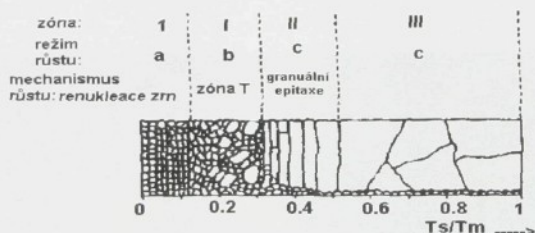
- (i) režim a - žádná nebo maximálně jedna hranice zrna je pohyblivá (zóna I),
- (ii) režim b - dvě hranice zrna jsou pohyblivé (zóna T),
- (iii) režim c - všechny hranice zrna jsou pohyblivé (zóna II a III).

Výrazný pohyb hranic zrn nastává obvykle při $T_s \approx 0,3 T_m$. Skutečné teploty T_s odpovídající jednotlivým režimům je však velmi obtížné určit, protože pohyblivost hranic zrn závisí nejen na T_s , ale i na mnoha dalších parametrech depozičního procesu.

Proces transformace, jenž se opakuje během růstu vrstvy vždy, když se dosáhne kritická tloušťka, se nazývá renukleací malých zrn. Uplatňuje se v zóně I. Jelikož v této zóně $T_s < 0,3 T_m$ a povrchové difúzní procesy jsou zanedbatelné, proces „netepelné“ krystalizace je obvyklý mechanismus transformace struktur v tenkých vrstvách. [7]

Při procesu transformace, kdy jemná zrna vznikají shlukováním skupin atomů v důsledku uvolňování krystalizačního tepla, dochází u většiny kovů a některých sloučenin, například nitridů, k zhušťování struktury. Jelikož toto objemové zhušťování je omezoováno tuhostí substrátu, ve vytvářené vrstvě se generuje tahové pnutí. V substrátu se současně generuje tlakové pnutí. Objemové zhušťování hraje dominantní roli při vytváření konečné mikrostruktury vrstvy. Silná pnutí ve vrstvě mohou být příčinou dekoheze silných vrstev na hranicích zrn.

V zóně T se výrazně zvětšuje počet pohyblivých hranic zrn. To má za následek, že větší zrna, která jsou obklopena větším počtem menších zrn, mohou růst na úkor malých zrn. Výsledkem takového procesu je vytvoření dvoumódové struktury zrn, jak ukazuje zóna T na obr. 3.3. Navíc rozběhnutí povrchové difúze v zóně T značně sníží pórovitost vytvořených vrstev.



Obr. 3.3 Model mikrostruktury tenkých vrstev podle GROVENORA [4].

V zóně II jsou již všechny hranice pohyblivé. Proto se zde vytváří sloupcová struktura a tyto sloupce, s výjimkou blízkého okolí rozhraní substrát - vrstva, se stejným průměrem d prorůstají celou vrstvou. Při zvětšení teploty T_s průměr krystalitu narůstá, takže poměr d/h může dosáhnout i hodnot rovných 1. Růst této sloupcovité struktury u tlustých vrstev probíhá procesem granulární epitaxe. Granulární epitaxe se liší od známé lokální epitaxe tím, že kondenzující atomy, které jsou dostatečně pohyblivé, mohou zaplňovat volná místa na povrchu zárodečných zrn, a tak vytvářet sloupcovitý krystalit. Když poměr d/h přesáhne hodnotu 1, vzniká typická charakteristická struktura zóny III.

Velmi závažná pro formování mikrostruktury vrstev je kontaminace vrstvy během jejího růstu. Může pocházet ze znečištění deponovaného materiálu, nežádoucího nebo úmyslného znečištění pracovní atmosféry, ale i ze substrátu. Experimenty ukazují, že přítomnost nečistot při vytváření vrstvy vede ke zjemňování mikrostruktury, tj. k vytváření jemnějších zrn. Zjemňování vzniká v důsledku snížení pohyblivosti hranic zrn v přítomnosti nečistot, což je ekvivalentní posuvu do nižších hodnot T_g/T_m na obr. 3.3. Jelikož při růstu vrstvy vždy dochází k vzájemné difúzi prvků substrátu do vrstvy a naopak, celá počáteční fáze vrstvy v blízkém okolí rozhraní by měla být jemnozrná, a to při libovolné teplotě T_g/T_m , jak ukazuje obr. 3.3. Nelze však vyloučit, že při zvětšování tloušťky vrstvy v důsledku různých procesů včetně netepelných dojde k rekrytalizaci této jemnozrné mezivrstvy u rozhraní.

Přechodová zóna T

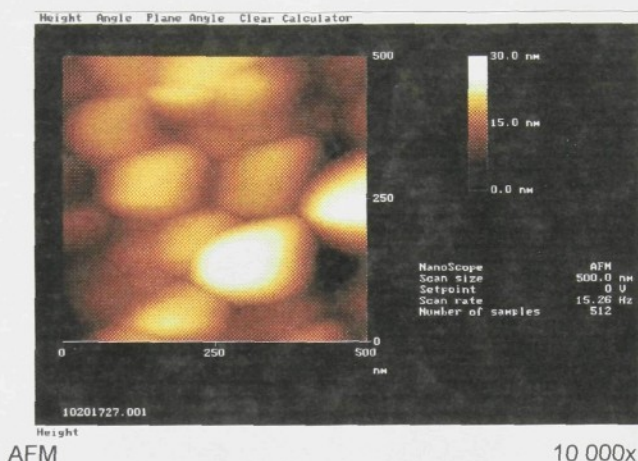
Zóna T vytváří spojitý přechod mezi zónou I, vyznačující se nulovou pohyblivostí, a zónou II, vyznačující se plnou pohyblivostí adsorbovaných atomů a hranic zrn. Je tedy zcela přirozené očekávat, že právě v této zóně lze vytvářet vrstvy s velkou škálou mikrostruktury, které v jiných zónách vůbec nelze vytvořit. Proto existence přechodové zóny T má mimořádný fyzikální praktický význam.

Hustě uložená a velmi obtížně rozlišitelná vláknitá struktura zóny T dává vrstvám zcela mimořádné vlastnosti. Proto například pro vytvoření vrstev s vysokou mikrotvrdostí je třeba depoziční podmínky volit tak, aby depozice vrstvy probíhala v zóně T, avšak hranice mezi zónou I a zónou T se při zvyšujícím se tlaku Ar posouvá do vyšších teplot T_g/T_m [7].



AFM 10 000x
Obr. 3.4 Nanokrystalita na povrchu DLC vrstvy, substrát AISI 316 L.

Experimentální ověření na příkladu nanokrystalického diamantu ukázala shodu s výše uvedenou teorií. Na obr. 3.4 a obr. 3.5 jsou prezentovány snímky dokumentující jednotlivé krystality rozměrů řádově v desítkách nm. Tyto obrázky byly získány pomocí AFM na vrstvách vytvořených MITUROU [57].



Obr 3.4 Nanokrystalita na povrchu DLC vrstvy, substrát AISA 316 L.

Jak již bylo řečeno v úvodní kapitole, povrch součásti je velmi významným faktorem pro její použitelnost. Jednou z možností determinace geometrického tvaru je měření drsnosti povrchu. Proto byla provedena řada měření na námi studovaných vrstvách s cílem posoudit změnu povrchové drsnosti po napovlakování dvou ocelových etalonů se známou drsností.

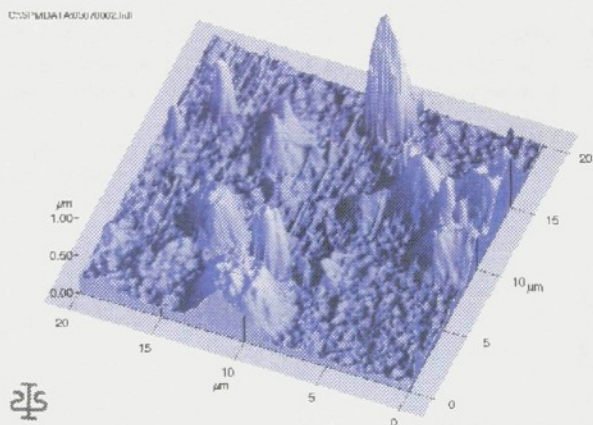
Výsledkem provedených měření bylo zjištění, že technologie vytváření vrstev má za následek různé hodnoty drsnosti povrchu. Například DLC vrstva, vytvořená v HT Progresu s.r.o. Liberec, přesně kopíruje povrch substrátu, který byl vyleštěn jako metalografický výbrus s $R_a = 0.01 \mu\text{m}$, kdežto například vrstva TiN-C vytvořená v SHM Šumperk s.r.o. dosáhla hodnoty R_a až 24 x vyšší. Tyto rozdíly jsou dány především rozdílnou technologií tvorby tenkých vrstev. V SHM Šumperk nízkonapěťový oblouk a v HT Progres Liberec s.r.o. magnetronová depozice.

Tab. 3.1 Hodnoty drsnosti vybraných tenkých vrstev.

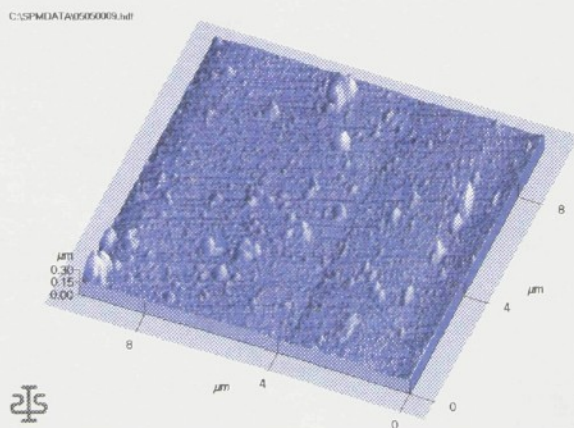
Vrstva (substrát)	$R_a [\mu\text{m}]$	$R_{\text{max}} [\mu\text{m}]$	$R_z [\mu\text{m}]$
AISA 316 L	0.0100 ± 0.0005	0.0600 ± 0.0030	0.0500 ± 0.0025
17 242	0.0100 ± 0.0005	0.1100 ± 0.0055	0.0100 ± 0.0035
(TiNb)N / 316 L	0.0300 ± 0.0015	0.7200 ± 0.0360	0.4700 ± 0.0235
(TiNb)N / 17 242	0.0300 ± 0.0015	0.3800 ± 0.0190	0.2500 ± 0.0125
DLC / 316 L	0.0300 ± 0.0015	0.5200 ± 0.0260	0.1700 ± 0.0085
DLC / 17 242	0.0100 ± 0.0005	0.4300 ± 0.0215	0.1700 ± 0.0085
TiN-C / 316 L	0.2400 ± 0.0120	3.3000 ± 0.1650	2.0500 ± 0.1025
TiN-C / 17 242	0.2000 ± 0.0100	2.2400 ± 0.1120	1.1600 ± 0.0580
TiN / 316 L	0.0500 ± 0.0025	0.5200 ± 0.0260	0.2100 ± 0.0105
TiN / 17 242	0.0100 ± 0.0005	0.1100 ± 0.0055	0.0800 ± 0.0040

- R_a - střední aritmetická úchylka profilu [μm]
 R_z - střední hloubka drsnosti [μm]
 R_{max} - maximální jednotlivá hloubka drsnosti [μm]
 L_t - základní délka = 1,5 mm

Hodnoty z tab. 3.1 byly dále potvrzeny pomocí AFM, kde na obr. 3.6 je patrný velmi členitý reliéf vrstvy TiN-C na oceli ozn. 17 242 s R_{max} dosahujícími hodnot až 2.24 μm , a pro srovnání na obr. 3.7 povrch vrstvy (TiNb)N na oceli ozn. 17 242, kde naopak je drsnost povrchu velmi malá a R_{max} je pouze 0.38 μm .



AFM 1 000x
Obr. 3.6 Reliéf povrchu vrstvy TiN-C na oceli ozn. 17 242.

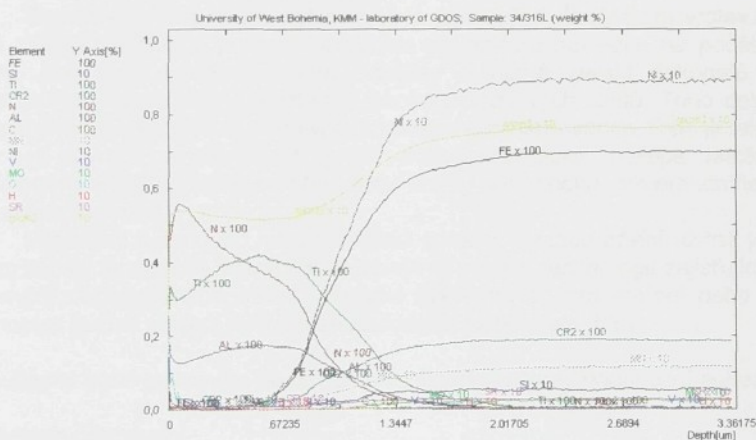


AFM 1 000x
Obr. 3.7 Povrch vrstvy (TiNb)N na oceli ozn. 17 242.

Jednou z velmi významných vlastností tenkých vrstev je také jejich chemické složení. Vzhledem k nutnosti velmi malých vzdáleností pro jednotlivé kroky měření (řádově desítky nm) je rozbor chemického složení tenkých vrstev značně komplikovaný. V současné době se jeví jako vhodná metoda umožňující provést chemickou analýzu vrstvy od povrchu až do substrátu GDOS (optická emisní spektroskopie s doutnavým výbojem). Na následujícím obr. 3.8 je uveden grafický průběh váhového množství jednotlivých prvků v procentech v závislosti na hloubce od povrchu vzorku. Jedná se o vrstvu (TiAl)N na substrátu ocel AISI 316 L, vytvořenou ve firmě TECHNO-COAT Zittau. Vlastní měření bylo provedeno na katedře materiálů FS Západočeské univerzity v Plzni.

Z průběhu křivek pro hlavní prvky vrstvy je možno usoudit, že její tloušťka je do 1 μm . Dále, že poměrné zastoupení titanu a hliníku je cca. 2:1. Také že poměrné zastoupení dusíku plynule klesá z 50% těsně pod povrchem až k 1% v hloubce 1.5 μm .

Dalším zajímavým údajem vyplývajícím z obr. 3.8 je průběh měrné hustoty vrstvy pohybující se okolo hodnoty $\rho = 5.5 \text{ Mg/m}^2$.



Obr. 3.8 Chemické složení vrstvy (TiAl)N na oceli AISI 316 L získané pomocí metody GDOS.

3.3 Adheze vrstev

Přilnavost neboli adheze tenkých vrstev k podložce je jednou z nejdůležitějších vlastností prakticky při všech aplikacích. Ovlivňuje užité vlastnosti celého napovlakovaného komponentu. Její kvalita závisí na několika faktorech.

Jedním z hlavních faktorů ovlivňujících adhezi jsou vazebné síly mezi substrátem a vrstvou, jejich charakter a velikost. Podle charakteru mohou být:

- chemické, které vyžadují vhodnou polohu atomů pro vzájemné sdílení elektronů
- van der Waalsovy, které vznikají v důsledku polarizace mezi atomy
- elektrostatické, vznikající při vytváření elektrické dvojvrstvy mezi vrstvou a substrátem
- mechanické, kdy jde o spojování zapadáním vrstvy do nerovností substrátu ve směru rovnoběžném s rozhraním

Adheze závisí i na mikrostruktuře vrstvy, zejména v oblasti rozhraní, kde mohou vznikat při depozici dutiny způsobující slabou vazbu. Ty nejen že snižují adhezi vrstvy k substrátu, ale mohou způsobovat snadné praskání vrstvy podél takových dutin. Tyto dutiny se mohou vytvářet především na rýhovaných površích v důsledku preferenčního nukleace.

Soudržnost však může být ovlivněna ještě před nanášením vrstev. Je totiž silně závislá na čistotě povrchu substrátu v okamžiku nukleace na počátku růstu vrstvy. Aby bylo dosaženo dobré adheze, je nutné zajistit dokonalé očištění substrátu jak od nečistot a mastnoty, tak od povrchových oxidů. Toho dosáhneme pomocí chemického čištění a ve výboji iontovým bombardováním. Dále je také nutné, aby byl povrch povlakovaných ploch dokonale hladký, nejlépe leštěný. Tím dosáhneme snížení preferenčního růstu vrstvy v důsledku preferenčního výběru nukleačních center.

Vzhledem k tomu, že na dokonalosti spojení a vazeb závisí užité vlastnosti celku, věnuje se značná pozornost nejen vývoji nových technologií zajišťujících lepší přilnavost deponovaných vrstev, ale také vývoji metod pro měření nebo alespoň hodnocení jakosti spojení povlaku se základním materiálem. [2]

V současné době se nejvíce používají dvě základní metody hodnocení adheze :

- ❖ metoda odtrhávací
- ❖ metody vnikací

3.3.1 Metoda odtrhávací

Mechanická zkouška odtrhávací je založena na určení tahové síly nutné k odtržení povlaku určité plochy od základního materiálu. Tato síla je přenášena pomocí tyče, která je připevněna k povlaku i k základnímu materiálu pomocí různých cementů nebo epoxidových lepidel, jejichž pevnost však musí být větší než spoje mezi vrstvou a substrátem. Výsledky této metody jsou velmi citlivé na směr působení tahové síly, protože i nepatrné odchylky od kolmého směru k rovině povrchu mění způsob tahového namáhání. K vyvolání potřebné síly k odtržení je možno využít i jiných způsobů, jako např. odstředivých sil nebo ultrazvuku. Mechanická napětí pro

odtržení hlavně křehkých povlaků lze vyvolat i krátkodobým ozářením laserem dostatečného výkonu. [7]

3.3.2 Metody vnikací

Metody vnikací patří k nejběžnějším metodám kontroly adheze. Jsou založené na generování pnutí na rozhraní mezi povlakem a základním materiálem, a to při statickém zatlačování indentoru nebo při podélném vrypu. Podle toho jsou také děleny na :

- ♦ metodu vpichovou (indentation test)
- ♦ metodu vrypovou (scratch test)

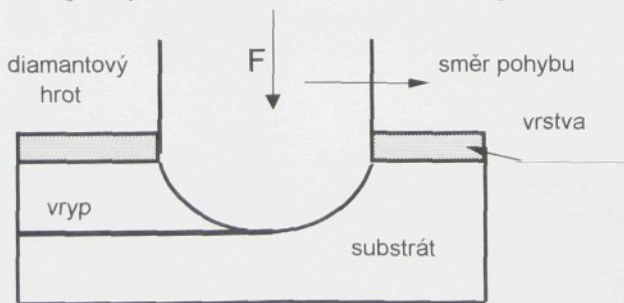
Podstatou **vpichové metody** je vtlačování indentoru do napovlakovaného tělesa, kdy při určitém zatížení vzniknou v okolí vtisku trhliny mezi povlakem a základním materiálem. Měřítkem adheze je hodnota lomové houževnatosti rozhraní K_{IC} , která je funkcí modulu pružnosti a Poissonovy konstanty povlaku.

Předpokládá se, že lom v ploše spojení v blízkosti plastické zóny vzniklé při vtisku má menší houževnatost než povlak nebo substrát. Pokud tomu tak není a lom vznikne v povlaku nebo základním materiálu, pokládá se houževnatost spojení za větší nebo alespoň takovou, jaká je u porušené části. Měření je samozřejmě ovlivněno poruchami i pnutím ve vrstvě. [2], [7]

Vrypová metoda patří mezi nejlepší testy adheze tenkých vrstev. Princip této metody, který je znázorněn na obr. 3.9, spočívá v posouvání zatížené diamantové polokoule po povrchu rovnoběžně s rozhraním, vrstva je tímto deformována a tvoří se v ní drážka. Hrot je zatěžován krokově nebo spojitě rostoucí silou působící kolmo na povrch až do hodnoty, kdy pnutí vyvolané deformací způsobí odlupování a odprýskávání povlaku. Této určité hodnotě minimálního zatížení, při které dojde k porušení povlaku a jeho přilnavosti, se říká kritické zatížení a to je právě mírou adheze dané vrstvy k danému substrátu. Lom může mít následující podoby :

- úplné odstranění povlaku
- místní (plošně omezené) oddělení povlaku při menším zatížení
- jakékoliv malé odtržení na 10 mm délky vrypu

Kritické zatížení může být vyhodnocováno sledováním dráhy vrypu v optickém mikroskopu, rentgenovým zobrazením povrchu nebo ze signálu akustické emise atd.



Obr. 3.9 - Princip vrypové metody při měření adheze vrstvy - Scratch test.

Z hodnoty kritického zatížení je možno určit kritický tlak R pro porušení vrstvy, který lze také použít k hodnocení adheze podle následujícího vztahu :

$$R = K \times [1 \div (\pi \times r^2)^{1/2}] \times (F_c \times HV)^{1/2}. \quad (3.2)$$

kde je :

r	poloměr hrotu [mm]
F_c	kritické zatížení [N]
HV	tvrdost substrátu [MPa]
K	koeficient $0,2 < K < 1$
R	kritický tlak [MPa]

Hodnota kritického zatížení silně závisí na mnoha faktorech. Patří mezi ně především faktory, které by se daly označit jako vnitřní. Jsou jimi např. vlastnosti substrátu, vlastnosti povlaku a jeho povrchu a také třecí síla a koeficient tření. Další ovlivňující faktory se týkají samotného provedení měření a ty by se daly označit jako vnější. Sem patří např. rychlost posuvu a zatěžování, poloměr nástroje (hrotu) a jeho opotřebení, faktory přístroje a také vliv prostředí.



Obr. 3.10 - Scratch test podklad ocel AISA 316 L vrstva ZrN.
Zátěžná síla $F = 50$ N.

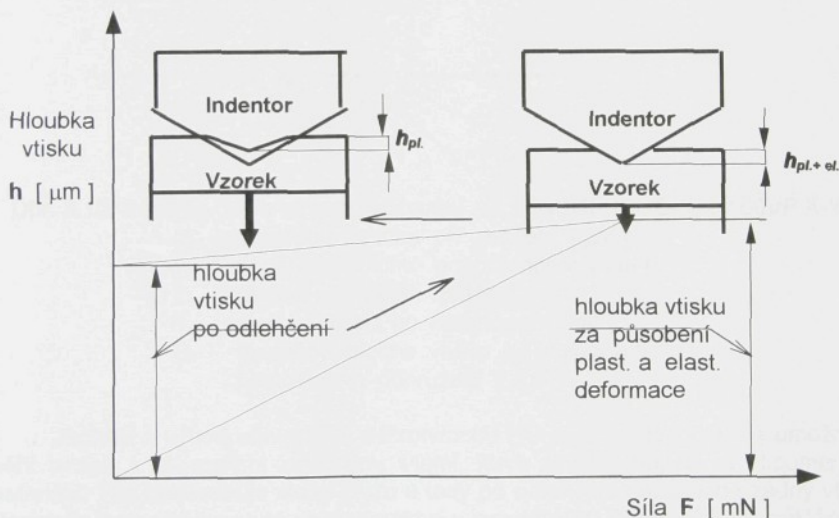
Ani jedna z uvedených metod (vnikací i odtrhávací) však není dokonalá, tudíž vývoj nelze pokládat za ukončený. Nutno také zdůraznit, že výběr vhodných metod kontroly soudržnosti závisí nejen na typu povlaku, ale i na jeho rozměrech a vlastnostech. [2], [7]

3.4 Mechanické vlastnosti

3.4.1 Mikrotvrdost

Měření tvrdosti jakožto jedné z nejvýznamnějších mechanických vlastností materiálu je v případě tenkých vrstev velmi obtížné. Tato skutečnost je určena závislostí mezi velikostí doporučeného poměru rozměru vpichu u vnikací zkoušky (a k tomu odpovídající velikosti zátěžné síly) a tloušťky vrstvy. Dříve používaná nepřímá vnikací metoda [1], založená na měření integrální tvrdosti substrátu s vrstvou a tvrdosti substrátu s následným výpočtem tvrdosti vlastní vrstvy, byla velmi často zatížena chybou zapříčiněnou např. velmi obtížnou opakovatelností měření tohoto heterogenního systému. [2]

Přímé metody měření byly značně omezeny velikostí běžně používaných zátěžných sil a jím odpovídajících (příliš velkých) velikostech vpichů. Tento nedostatek je v případě laboratorního mikrotvrdoměru FISCHERScope H100VP X-Y PROG odstraněn především díky možnosti použití velmi malých zatížení indentoru. Toto zařízení, schematicky zobrazené na obr. 3.11, pracuje v rozsahu zátěžné síly $F = 0.4 \text{ mN} \div 1 \text{ N}$. Základním principem měření tvrdosti je její velikost v závislosti na hloubce vtisku indentoru. Vzhledem k malým zátěžným silám je možno uvedenou metodou poměrně přesně měřit průběh tvrdosti ve velmi malých hloubkách řádově v desítkách nanometrů.



Obr. 3.11 Schéma systému měření u FISCHERScope H100 VP X-Y PROG.

Z obr. 3.11 je zřejmé, že celý proces se skládá z jednotlivých kroků, kterým odpovídá příslušná hodnota zátěžné síly. Maximální hodnota síly, která má být dosažena, se předem nastaví. Po dosažení této hodnoty dochází k odlehčování indentoru a hrot ztrácí kontakt s materiálem. Díky elastickému chování má materiál tendenci vrátit se do původní polohy. Proto je možné říci, že horní (konečný) bod u svislé osy (h) je totožný s body, se kterými je možno se setkat u klasických měřicích přístrojů, kde není možné sledovat křivku zatěžování a odlehčování.

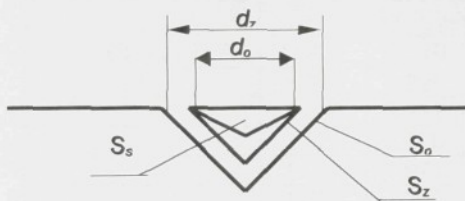
Nejdůležitější parametry přístroje :

- ♦ rozsah zátěžné síly : $F = 0.4 \div 1000 \text{ mN}$
- ♦ rozsah počtu měřicích kroků : $n = 0 \div 999$
- ♦ minimální časová délka kroku : $\Delta t = 0.1 \text{ s}$

3.4.2 Univerzální tvrdost

Pro snazší převod hodnot tvrdosti získaných klasickými metodami a nově používanými ultramikrotvrdoměry byl zaveden nový pojem - *univerzální mikrotvrdost* HU.

Měření klasické mikrotvrdosti HM spočívá v měření plochy vtisku po odlehčení, tedy v měření trvalé (plastické) deformace zkoumaného materiálu. Oproti tomu měření univerzální mikrotvrdosti HU je založeno na postupném měření hloubky vtisku pod zatížením, což umožňuje současné hodnocení jak plastické, tak i elastické deformace (viz obr. 3.12). Vlivem elastické složky jsou hodnoty HU v porovnání s HV především v oblasti nízkých zátěžných sil podstatně menší.



Obr. 3.12 Schéma vpichu a odlehčování na FISCHERSCOPE H100VP X-Y.

- d_z - diagonála vpichu při zatížení [μm]
- d_o - diagonála vpichu po odlehčení [μm]
- S_z - plocha vtisku při zatížení [μm^2]
- S_o - plocha vtisku po odlehčení [μm^2]
- S_s - skutečná plocha vtisku po diagonálním a hloubkovém odpružení [μm^2]

Jednou z výhod univerzální mikrotvrdosti HU je ta skutečnost, že umožňuje měřit tvrdost i tak malými zátěžnými silami, které vyvolají napětí ve zkoumaném materiálu. Tím nedosahuje meze kluzu a tedy po odlehčení nezanechá žádný vtisk. Klasickou metodou jsou tyto vpichy prakticky neměřitelné. Takto nízkých zátěžných sil je třeba např. při měření tenkých vrstev, tenkých folií a pod. [19], [20].

Vztah mezi mikrotvrdostí podle Vickerse HV a univerzální mikrotvrdostí HU nám dokumentuje obr. 3.15, kde je zřejmé, že u vyšších zátěžných sil (řádově N) se stírá vlivem menšího významu elastické deformace rozdíl mezi HU a HV. V oblasti zátěžných sil $F = 10 \div 100 \text{ mN}$, které odpovídají hloubce vtisku v desetinách mikrometru a jsou tedy vhodné pro přímé měření tenkých vrstev, vychází hodnoty HU přibližně $2 \div 3 \times$ nižší než hodnoty HV. Tuto skutečnost je třeba mít na paměti i při prezentaci výsledků měření kompaktních tvrdých a křehkých materiálů, např. u

Al_2O_3 při zátěžné síle $F = 100 \text{ mN}$ vychází $HU = 15\,314 \text{ N/mm}^2$ a $HV = 34\,579 \text{ N/mm}^2$. Tento rozdíl je dán poměrem plastické a elastické energie potřebné k vtisku, kdy $W_r = 7.91 \text{ nJ}$ (46%) a $W_e = 9.21 \text{ nJ}$ (54%).

Vlivem klesajícího podílu elastické energie potřebné k vtisku W_e s rostoucí zátěžnou silou F klesají současně hodnoty tvrdosti HV . Tuto skutečnost dokumentují tab. 3. 2 a obr. 3. 13, kde rozdíl hodnot tvrdosti dosahuje až 100%, ale v případě univerzální tvrdosti HU (tab. 3.3 a obr. 3.14) je rozdíl hodnot o řád menší. Tato skutečnost dokumentuje význam měřené veličiny nazvané univerzální tvrdost HU .

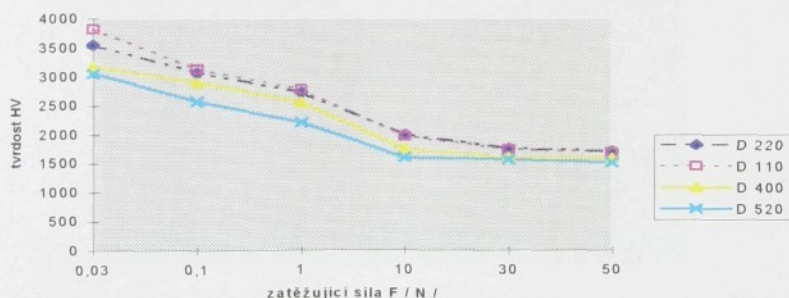
K měření tvrdosti byla použita keramika vyvinutá ve firmě DIAS a.s. Turnov. Výsledky měření jsou v tab. 3.2 a tab. 3.3, kde D 110 je $\alpha \text{ Al}_2\text{O}_3$, D 220 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{CoO}$, D 400 $\beta \text{ Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$, D 510 $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ a D 520 $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Hodnoty při zatížení $10 \div 50 \text{ N}$ byly získány na tvrdoměru ZWICK 3212.

3.4.3 Závislost tvrdosti na zátěžné síle

Tuto závislost nejlépe dokumentují následující naměřené hodnoty mikrotvrdosti:

Tab. 3.2 Hodnoty tvrdosti HV vybraných keramických materiálů.

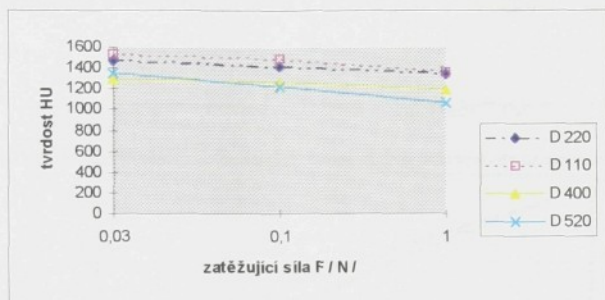
Zatěžující síla F [A]	Tvrdost HV [1]			
	D 220	D 110	D 400	D 520
0,03	3 546	3 825	3 178	3 053
0,1	3 066	3 123	2 897	2 566
1	2 721	2 770	2 556	2 204
10	1 993	1 971	1 752	1 603
30	1 759	1 742	1 604	1 567
50	1 710	1 683	1 587	1 511



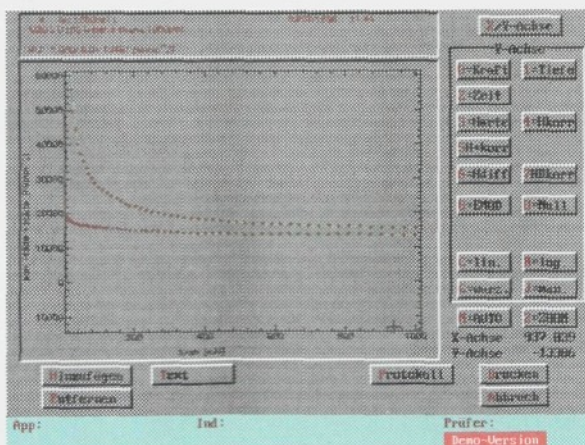
Obr. 3.13 Závislost hodnot tvrdosti HV na zátěžné síle F [N].

Tab. 3.3 Hodnoty univerzální tvrdosti HU vybraných keramických materiálů.

Zatěžující síla F [N]	Tvrdost HU [1]			
	D 220	D 110	D 400	D 520
0,03	1 474	1 524	1 283	1 347
0,1	1 423	1 485	1 258	1 217
1	1 347	1 363	1 196	1 055



Obr. 3.14 Závislost hodnot univerzální tvrdosti HU na zátěžné síle F [N].

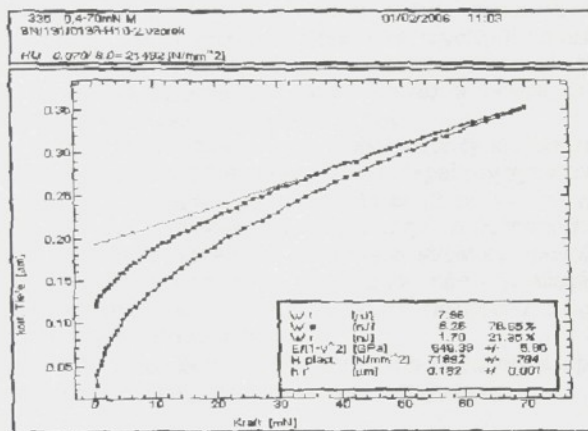


Obr. 3.15 Demonstrační příklad průběhu hodnot „klasické“ mikrotvrdosti HV (horní křivka) a univerzální tvrdosti HU (dolní křivka) v závislosti na rostoucí zátěžné síle F [mN].

Tuto závislost je třeba mít vždy na paměti při prezentaci výsledků měření dosažených malými zátěžnými silami. U keramických materiálů tvrdosti získané při zatížení $F = 30$ mN mají dvojnásobné hodnoty ve srovnání s měřením při zátěžné síle $F = 30$ N. Z tohoto pohledu je třeba korigovat výsledky měření u supertvrdých

vrstev, např. vrstev na bázi cBN. Vrstvy cBN vytvořené v SHM Šumperk s.r.o. dosahují mikrotvrdosti až $H_{\text{plast}} = 72\,000\text{ MPa}$ (tj. $7\,200\text{ HV}$). Na základě této závislosti lze předpokládat, že tvrdost „masivního“ materiálu měřená např. zátěžnou silou $F = 10\text{ N}$ by byla podstatně nižší.

Na obr. 3.16 je uvedena pro ilustraci kopie grafického zápisu z laboratorního mikrotvrdoměru FISCHERSCOPE H100VP X-Y PROG. Uvedený zápis je z měření mikrotvrdosti vrstvy kubického nitridu bóru - cBN na podloží z SK. Vrstva byla vytvořena v povlakovacím centru firmy SHM Šumperk s.r.o. na substrátu z tvrdokovu – řezné destičce SPUN (výrobce PRAMET Šumperk a. s.). Možné využití tenkých ořezavzdorných vrstev s vysokou tvrdostí v třískových technologiích je dále uvedeno v kap. 4.1.



Obr. 3.16 Průběh mikrotvrdosti vrstvy cBN na substrátu z SK.

Na obr. 3.16 je možno vidět vedle $H_{\text{plast}} = 71\,892 \pm 784\text{ MPa}$ také upravenou hodnotu modulu pružnosti $E/(1-\nu^2) = 649 \pm 6\text{ GPa}$, kde ν je Poissonova konstanta (pro materiály plazmaticky vytvářených vrstev se pohybuje v rozmezí $0.2 \div 0.3$, potom hodnota uvedená v zápise mikrotvrdoměru FISCHERSCOPE je asi o $4 \div 6\%$ vyšší než vlastní modul pružnosti E). Dalším významným parametrem indentační metody měření je poměr mezi plastickou a elastickou energií potřebnou k vytvoření vtisku W_r / W_e , který je $1 : 5$. Tato skutečnost je dána velmi vysokou elasticitou tenké vrstvy, jež se chová jako pružná membrána.

3.5 Chemická odolnost vrstev

Pro posouzení použitelnosti tenkých vrstev především v oblasti medicíny byly provedeny testy chemické odolnosti na vzorcích z austenitické oceli AISI 316 L napovlakovaných tenkými vrstvami TiN a (TiNb)N. Hodnocení korozní odolnosti se může provádět mnoha způsoby, kdy se napovlakované vzorky vloží do prostředí, ve kterém působí různé chemické sloučeniny a po určité době se vyhodnocuje změna stavu těchto testovaných vzorků.

Podle rozsahu narušení implantátu lze korozi rozlišit na rovnoměrnou (plošnou) a místní. Rovnoměrnou korozi je však možno vzhledem k vysoké kvalitě materiálů, ze kterých se umělé implantáty vyrábějí, ale také malé agresivitě prostředí, jakož i nejrůznějším nehomogenitám, předem vyloučit. [27]

Místní koroze vzniká následkem nehomogenity materiálu implantátu nebo nerovnoměrné agresivity prostředí, čímž se vytvoří stabilní anodická oblast, která je oproti katodické mnohem menší, což má za následek urychlení korozního procesu. Jednou vytvořená anoda většinou nemění svou polohu ani velikost. Následkem úbytku materiálu na anodě se zmenšuje nosný průřez a vytváří se koncentrátor napětí, který může být příčinou vzniku únavové trhliny.

Pro vytvoření anody stačí relativně malé nehomogenity složení nebo struktury materiálu implantátu vznikající např. nestejnoměrným tepelným zpracováním. Vytváří se v místech, kde došlo k narušení povrchu, a to ať již při výrobě v podobě jeho nadměrné drsnosti, a nebo při implantaci vlivem vrypů způsobených chirurgickým nástrojem. Zvláště nepříznivé účinky má deformace struktury způsobená místním přetvářením za studena, která vede nejen k nehomogenitě krystalické stavby, ale i k lokálnímu kolísání chemického složení, kdy obsah některého z legujících prvků může být dokonce i pod přípustnou hranici.

Jak dále uvádí [27], lze podle druhu korozního napadení a způsobu vzniku stabilní anody rozdělit místní korozi na několik typů, kterými jsou :

- ♦ bodová koroze (pitting)
- ♦ mezikrystalová koroze
- ♦ trhlinová koroze pod napětím
- ♦ únavové lomy za působení koroze
- ♦ koroze při tření (fretting)
- ♦ koroze způsobená přenosem materiálu

Bodová koroze se vyskytuje u pasivovaných kovů v místech, kde došlo k mechanickému či chemickému narušení pasivační vrstvy např. ionty chloru a k následnému vytvoření anod v těchto místech. Koroze postupuje přednostně ve směru podélné orientace zrn. Této korozi odolávají pouze kovové materiály s vysokou pasivační schopností. Mezi tyto materiály patří např. titanové slitiny, slitiny Co - Cr - Mo a austenitické chromniklové ocele s minimálním obsahem 18 % Cr a 2,5% Mo [27].

Mezikrystalová koroze se vyskytuje u chromových a zejména u austenitických chromniklových ocelí, kdy se po technologickém zpracování při teplotách 500 - 800 °C vylučují na hranicích zrn karbidy chromu. Vlivem ochuzení struktury o chrom v oblastech kolem vyloučených karbidů dochází k neschopnosti ocele se v těchto místech pasivovat a koroze tak probíhá v úzké zóně podél hranic

zrn. Materiál tím ztrácí pevnost a houževnatost a postupně se rozpadá. Prevenci proti tomuto typu koroze je snížení obsahu uhlíku pod 0,04 % [27].

Při současném působení korozního prostředí a napětí vzniká **trhlinová koroze pod napětím**, která způsobuje tvorbu trhlin a zmenšování nosného průřezu až ke statickému lomu. Intenzita působení koroze je totiž u součástí vystavených mechanickému zatížení několikanásobně vyšší než u součástí nezatížených.

Výskyt trhlin je možno sledovat podle snížení povrchového potenciálu vlivem působení napětí. Čím větší je totiž zatížení, tím nižší je potenciál povrchu. Má-li povrch nezatížená součásti potenciál odpovídající pasivnímu stavu, pak se může vlivem napětí povrch nebo alespoň některá jeho místa částečně aktivovat a mohou se v těchto místech vytvářet stabilní anody a tedy zmíněné trhliny.

Předějit tomuto typu koroze je možné vhodným tvarováním součásti a volbou materiálu se silnou schopností pasivace povrchu nebo nanesením neporézní povrchové vrstvy [23].

Při cyklickém zatěžování v korozním prostředí se v případech překročení únavové pevnosti vyskytují **únavové lomy za působení koroze**. Stejně jako v předchozím případě i při tomto druhu koroze dochází v místech koncentrace, tedy i v únavových trhlinách ke snížení potenciálu povrchu, což podporuje vznik anod a šíření koroze. Vzniklé korozní produkty pak ještě vlivem svého objemu zvyšují napětí při sevření trhliny. Pokud se tedy jednou vytvoří únavová trhlina, postupuje až do vzniku lomu. Vzhledem k tomu, že únavové lomy vycházejí většinou z vrubů nebo povrchových nehomogenit, je tomu možno čelit jeho vhodným tvarováním a pečlivým opracováním povrchu [29].

Fretting neboli tzv. **koroze při tření** se vyskytuje především u všech kovových implantátů, kde nastává vzájemný pohyb mezi dvěma komponenty [24]. Vzniká při působení tečných sil na povrchu implantátu, kdy dochází k deformaci krystalické mřížky zpevněním za studena a zejména ke vzniku vrypů. Tímto se narušuje ochranná pasivační vrstva a vytváří se místní anody. Touto korozí mohou být napadeny všechny mechanické spoje, u kterých není sladěna úroveň tuhosti přiléhajících částí nebo nelze-li vytvořit styčné povrchy s minimálním koeficientem smykového tření. Typickým příkladem jsou šrouby, dlahy, ale i části povrchu dřívku endoprotézy femuru [29].

Ke **korozi způsobené přenosem materiálu** dochází vlivem malých částic materiálu z nástrojů, které ulpívají na implantátu během jeho výroby nebo při samotné operaci. Jejich množství nebývá větší jak 0,1 mg. Tyto částice mívají nižší korozní odolnost a mohou pak působit jako lokální anody. Krystalická struktura základního materiálu může být navíc silně deformována a po rozpuštění ulpělé částice může koroze pokračovat v samotném implantátu [29].

Hodnocení chemické odolnosti vrstev v Ringerově fyziologickém roztoku

Chemická odolnost je důležitou vlastností tenkých vrstev, a to zejména v případě povlaků určených na implantáty.

Jeden ze způsobů, který souvisí s biokompatibilitou tenkých vrstev a mohl by být v tomto směru stěžejním, je test, kdy se napovlakované vzorky vloží do tzv. Ringerova roztoku, který imituje prostředí dutiny ústní, které je jedno z nejagresivnějších korozních prostředí v celém lidském organismu. Tento způsob je určen

hlavně pro testování zubních protéz, které jsou podrobeny zejména účinkům provzdušněných slin obsahujících ionty chloridů, enzymy a jiné organické sloučeniny. Ringerův fyziologický solný roztok je udržován v Höpplerově termostatu na teplotě $(37 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ a plní funkci elektrolytu v technicky otevřeném obvodu. Test trvá 24 hodin, poté se vzorky s povlaky vyjmou z roztoku a pomocí mikroskopu se hodnotí míra jejich narušení.

Postup experimentu

Byl připraven Ringerův fyziologický roztok, jehož chemické složení složení na 1 litr destilované vody je následující :

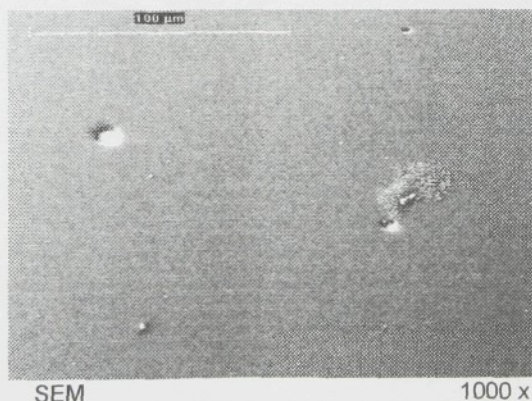
- 9 g NaCl
- 0,42 g KCl
- 0,24 g CaCl_2
- 0,20 g NaHCO_3

Zkoumané vzorky, které byly předem očištěny od veškerých nečistot, byly poté vloženy do tohoto roztoku, a to každý zvlášť, aby nedošlo k vzájemnému ovlivnění při případné reakci vzorků v roztoku. Odměrné válečky byly otevřené, tzn. že byl během měření umožněn přístup vzduchu, aby bylo co nejvíce imitováno prostředí dutiny ústní.

Po 24 hodinách působení Ringerova roztoku na napovlakované vzorky byly tyto vzorky vyjmuty, opláchnuty vodou a vysušeny. Závěrečné hodnocení míry narušení povrchu tenkých vrstev koroze bylo provedeno mikroskopem.

Po vyhodnocení testovaných vzorků bylo zjištěno, že zde došlo k tomu, že částice roztoku nereagovaly s vrstvou, ale pouze se základním materiálem na dně pórů v povlaku. Vyskytla se tedy bodová koroze, avšak pouze v malém množství.

Výsledky by se tedy daly shrnout konstatováním, že chemická odolnost testovaných vrstev je závislá na celistvosti vrstvy. V případě existence pórů ve vrstvě dochází k reakci základního materiálu s okolním prostředím.



Obr. 3.17 Povrch s korozním napadením působením solného roztoku v oblasti póru ocel AISI 316 L vrstva (TiAl)N

Hodnocení chemické odolnosti vrstev v solné mlze

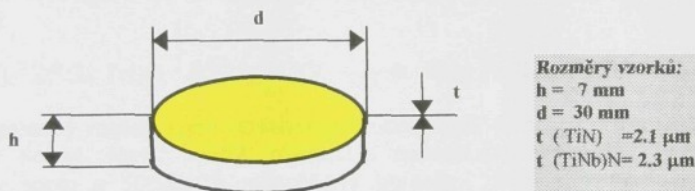
Na tento experiment bylo použito zařízení s komorou, které zajišťovalo nejen tvorbu solné mlhy rozprášením neutrálního roztoku chloridu sodného, ale i teplotu na žádané hodnotě a zajištění stability provozních podmínek. Musí být zajištěn přívod čistého vzduchu s regulovaným tlakem a vlhkostí. Horní část komory je konstruována tak, aby se zabránilo stékání kapek rozprášeného roztoku na testované vzorky.

Pro realizaci experimentu byl připraven neutrální roztok chloridu sodného. Ten se připraví tak, že se při teplotě $25 \pm 2^\circ\text{C}$ rozpustí v destilované vodě takové množství NaCl, aby vznikl roztok o koncentraci $50 \pm 5\text{g/l}$. Poté se musí upravit pH tohoto roztoku tak, aby se pohybovalo v rozmezí 6,5 až 7,2. Následně byly vyčištěné vzorky vloženy do zkušební komory šikmo pod úhlem $20 \pm 5^\circ$ ke vvislici. Po uzavření komory se uvnitř začal rozprašovat při teplotě $37 \pm 2^\circ\text{C}$ roztok neutrálního NaCl v podobě mlhy po dobu 24 hodin. Pro vyhodnocení stavu vzorků po experimentu bylo použito optického mikroskopu. Fotodokumentace z vyhodnocení je na obr 3.19 až 3.24.

Experiment spočíval v 20 denním působení 10 % roztoku FeCl_2 za pokojové teploty, která se pohybovala mezi $20 \div 24^\circ\text{C}$. Jedním z důvodů pro provedení tohoto testu byl poznatek, že jednou z chemických složek působících v lidském těle na implantované materiály jsou chloridové ionty [28].

Tyto ionty způsobují bodovou korozi, která nepříznivě ovlivňuje povrch materiálů a tím se zvyšuje riziko negativních pooperačních stavů.

Pro testy byly použity napovlakované vzorky (rozměry a tvar viz obr. 3.18)



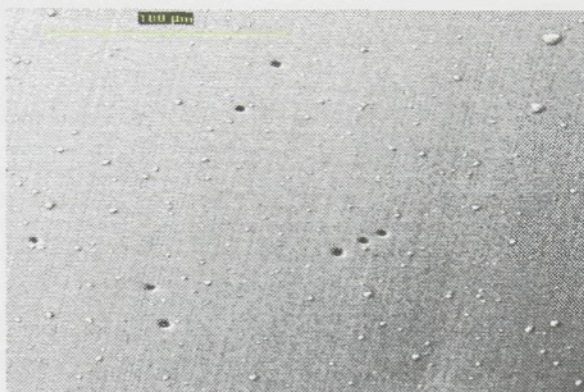
Obr 3.18 Rozměry a tvar zkušební vzorku



SEM

1 000x

Obr. 3.19 Vrstva TiN před vložením do zkušební roztoku.



SEM

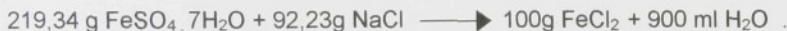
1 000x

Obr. 3.20 Vrstva (TiNb)N před vložením do zkušebního roztoku.

Příprava chemického prostředí

Byl připraven chemický roztok chloridu železnatého, který je pro testování odolnosti proti bodové korozi vhodnou chemickou sloučeninou díky zvýšenému obsahu chloridových iontů.

Chemická rovnice obsahující použité chemické sloučeniny a jejich množství v gramech:



Výsledný roztok svým obsahem a koncentrací splňoval požadavky testu na bodovou korozi. Navíc roztok obsahoval nerozpuštěné krystaly FeSO_4 , které vytvářely spolu s 10% FeCl_2 mimořádně agresivní prostředí a tím bylo možno očekávat zajímavé výsledky.

Připravené vzorky byly poté ponořeny do chemického prostředí v uzavřených nádobách. Každý vzorek byl uložen zvlášť, aby při případné reakci vzorků v roztoku se navzájem neovlivňovaly.

Vyhodnocení testu

Sledované vzorky byly vyjmuty po 20 denním působení v chemickém prostředí. Po následném vyjmutí, omytí v lihové lázni a vysušení byly vzorky studovány optickým a elektronovým rastrovacím mikroskopem.

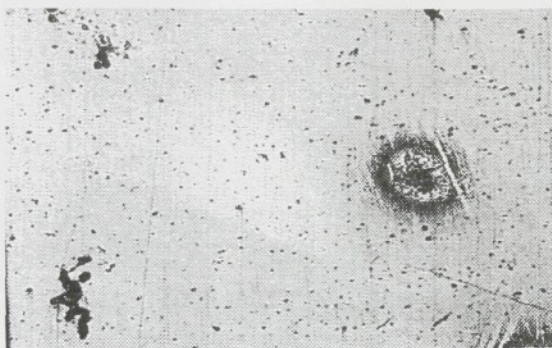
a) vzorky napovlakované vrstvou TiN

Po 20 dnech působení připraveného roztoku na vzorek s tenkou vrstvou TiN nebyla vrstva odstraněna, chloridové ionty nereagovaly s vrstvou, ale pouze se základním materiálem, čím došlo k rozšíření již původních nedokonalostí vrstvy, které je vidět na obr. 3.19, kde je vidět povrch vrstvy před zahájením testu. Naopak podle předpokladu nerozpuštěné krystaly FeSO_4 usazené na povrchu vzorku reagovaly s

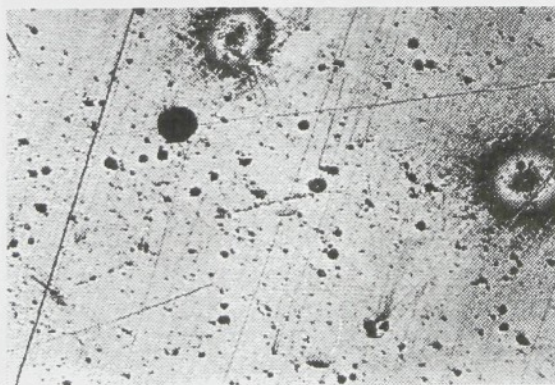
vrstvou mnohem agresivněji, což ukazují zdokumentované puchýře na povrchu vrstvy. Došlo zřejmě k reakci jak s vrstvou tak i se základním materiálem jak je vidět z poškození uvnitř kráteru puchýře (obr. 3.21).

b) Vzorky napovlakované vrstvou (TiNb)N

Po 20 dnech působení ve výše uvedeném roztoku nebyla vrstva (TiNb)N odstraněna, ale došlo na povrchu k obdobným defektům jako u vrstvy TiN. Pro názornost je zdokumentována oblast s napadením od FeSO_4 , kde došlo ke stejné reakci s následkem vytvoření puchýře o stejné velikosti jako u TiN vrstvy. U jednoho ze vzorků byl zaznamenán podstatně vyšší počet rozšířených pórů, což vedlo k podezření, že došlo k počátku bodové koroze i u vrstvy (TiNb)N. Bodová koroze základního materiálu je v tomto případě též výraznější než u TiN. To však souvisí se základním materiálem (obr. 3.22).



Obr. 3.21 Vrstva TiN po 20 dnech působení roztoku 10% FeCl_2 .



Obr. 3.22 Vrstva (TiNb)N po 20 dnech působení roztoku 10% FeCl_2

c) Vzorok napovlakované vrstvou TiN-C

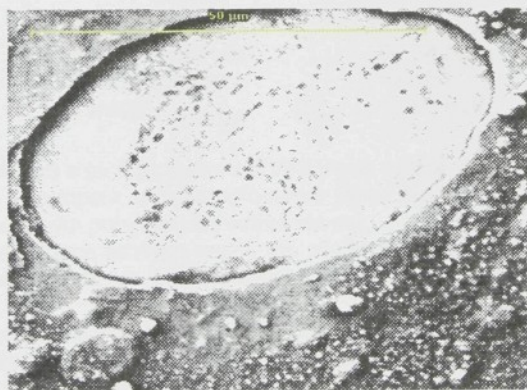
Po 20ti denní expozici v solném roztoku došlo na povrchu k vytvoření puchýřů o větší velikosti než u TiN vrstvy. Toto korozní napadení je zdokumentováno pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu TESCAN na obr. 3.23 a 3.24. Zde je patrné výrazné poškození nejen vrstvy, ale také ušlechtilé austenitické oceli AISI 316 L uvnitř vytvořeného kráteru.



SEM

1 000x

Obr. 3.23 Vrstva TiN-C po 20 dnech působení roztoku 10% FeCl_2 s viditelným kráterem způsobeným korozním napadením



SEM

3 000x

Obr. 3.24 Vrstva TiN-C po 20 dnech působení roztoku 10% FeCl_2 s detailem kráteru způsobeným korozním napadením

3.6 Tepelná odolnost

Předcházející měření ukázala, že tepelná odolnost TiN je omezena na teplotu pouze 540 °C a protože současné trendy v technologii obrábění požadují stále vyšší řezné parametry, a to dokonce bez použití chladicí kapaliny, vyvstává potřeba na nové vrstvy odolávající teplotám okolo 1 000 °C.

Z toho důvodu byla provedena měření mechanických a tepelně-fyzikálních vlastností na vyměnitelných břitových destičkách :

- ze slinutých karbidů (U 30) o rozměrech 12 x 12 x 5 mm s vrstvou (TiAlSi)N, (TiNb)N, (NbAlSi)N, TiCN, TiAlN
- z rychlořezné oceli (19 830) o rozměrech 12 x 12 x 3 mm s tenkou vrstvou (TiAlSi)N

Základní materiál (v našem případě slinutý karbid) U 30 se používá pro soustružení a frézování ocelí, ocelolitiny, manganových a austenitických ocelí, temperované a žáruvzdorné litiny. Má vysokou houževnatost a odolnost oproti opotřebení.

Vlastnosti a složení slinutého karbidu U 30

<i>Chemické složení :</i>	sloučenina	%
	WC.....	82,0
	TiC.....	3,0
	(TaNb)C.....	5,0
	Co.....	10,0

<i>Vlastnosti:</i>	Pevnost v ohybu	1800 (MPa)
	Měrná hmotnost	14,34 (Mg.m ⁻³)
	Střední zmitost	střední
	Tvrdost	1 380 (HV ₃₀)

Břítová destička s tenkou vrstvou (TiAlSi)N se vyrábí využitím metody PVD ve firmě SHM s.r.o. - Šumperk a to odpařováním materiálu pomocí nízkonapětového oblouku s kontrolovaným pohybem katodové skvrny.

Tepelná degradace tenkých vrstev má především význam ve vztahu k využití v třískových technologiích. Ve svém důsledku ovlivňuje maximální řezné podmínky při obrábění.

Měření tepelné odolnosti probíhalo v peci Elektro Linn s použitím do 1200°C. Do pece byly vloženy vzorky při teplotě 20 °C a postupně ohřáty na 1000°C. Měření se provádělo tak, že při teplotách 500, 600, 700, 800, 900 a 1000°C byl vyjmut vždy jeden vzorek po hodinové výdrži na zmíněných teplotách. Na vyjmutém vzorku se po ochlazení provedlo hodnocení adheze scratch testem pro kontrolu, zda si vrstva zachovává své užité hodnoty.

Zkouška adheze byla prováděna při zatížení 10 N diamantovým indentorem. Pokud vrstva nevykazovala sníženou adhezi, pokračovalo se v ohřevu na vyšší teploty, v opačném případě byl experiment zastaven.

V tab. 3.4 vidíme hodnoty tepelné degradace s podkladovým materiálem slinutého karbidu SK a v Tab. 3.5 jsou to destičky s podkladovým materiálem z rychlořezné oceli.

Tab. 3. 4 Tepelná degradace vrstev s podkladovým materiálem z SK

Typ vrstvy	Teplota [°C]					
	500	600	700	800	900	1000
(TiAlSi)N	v pořádku	v pořádku	v pořádku	v pořádku	v pořádku	zničena
(TiAlSiNb)N	v pořádku	v pořádku	v pořádku	v pořádku	v pořádku	v pořádku
(TiAlSi)N	v pořádku	v pořádku	v pořádku	v pořádku	v pořádku	zničena

Tab. 3. 5 Tepelná degradace vrstev s podkladovým materiálem z RO

Označení vzorku	Teplota [°C]					
	500	600	700	800	900	1000
(TiAlSi)N	v pořádku	zničena				
(TiAlSi)N	v pořádku	zničena				
(TiNb)N	v pořádku	v pořádku	zničena			
TiCN	v pořádku	zničena				
(TiAl)N	v pořádku	v pořádku	zničena			

Z tabulek je patrné, jak odlišně se chovají materiály ze slinutých karbidů a rychlořezné oceli. Jestliže vrstva na podkladovém materiálu rychlořezné oceli degraduje při 600 °C, pak vrstva s podkladovým materiálem SK vydrží až do hodnot okolo 1000 °C (viz obr. 3.25). Tato skutečnost je velmi významná při volbě řezných nástrojů především pro třískové obrábění bez použití chladicí kapaliny tedy tzv. „suché obrábění“.



Obr. 3.25 (TiAlSi)A vrstva na SK po tepelné expozici 1 050 °C

3.7 Biokompatibilita

Biokompatibilita je schopnost těla přijmout cizí těleso bez vzniku nežádoucích vedlejších reakcí. Tato cizí tělesa (v našem případě biomateriály) musí být vůči tkáním těla indiferentní. Klinické požadavky na biomateriály jsou jednoznačné, nejenže musí plnit své funkce, ale nesmí při tom mít žádný negativní efekt na okolní biologické prostředí.

Jedním z podstatných rysů implantovaných materiálů je, že bude ve stálém styku se živou tkání těla velmi dlouhou dobu (prakticky po celý zbytek života), čímž mezi implantátem a tkání vzniknou styčné plochy. Děje, které budou na těchto styčných plochách po zavedení implantátu do těla probíhat, mají velkou důležitost, určují úspěch nebo selhání implantace.

Za biomateriály jsou obvykle označovány materiály používané při lékařských, dentálních, veterinářských nebo farmaceutických aplikacích, které přicházejí do styku s biologickým systémem, a to zpravidla implantací. Tyto materiály musejí mít proto takové chemické, mechanické, fyzikální a biologické vlastnosti, aby nezasahovaly rušivě do biologického systému těla (tzn. byly kompatibilní), dále aby obstály proti agresivitě tohoto systému a zajistily tak efektivní, bezpečnou a spolehlivou funkci pro jednotlivé případy aplikací.

Biomateriály jakožto syntetické materiály určené k interakci s biologickými systémy je možno rozdělit do několika skupin z hlediska jejich působení na živou tkáň:

- ♦ *biotolerantní* - jsou do určité míry organismem tolerovány, kolem se vytváří vrstva měkké tkáně (AISA 316L, Cr-Ni slitiny)
- ♦ *bioinertní* - nedochází zde k přímé chemické vazbě mezi materiálem a živou tkání, může se vytvořit vrstva měkké tkáně (Al_2O_3 , ZrO_2 , Ti, Ti slitiny)
- ♦ *bioaktivní* - materiály, které srůstají přímo s tkání, vzniká pevná chemická vazba (kost-implantát) bez vytvoření vazivové mezivrstvy (biosklo, sklokeramika, hydroxiapatit atd.)

Kovové implantáty mohou způsobit nežádoucí změny v tkáni. Tento děj se nazývá *metalóza* - jedná se především o toxické působení kovových iontů rozpuštěných v tělních dutinách, které přecházejí do tkáně difúzně, ale také nerozpuštěných oxidačních produktů, které nemohou být organismem pohlceny a usazují se ve tkáni kolem implantátu, což má za následek i její příslušnou reakci. Z toho důvodu je v poslední době zřetelná snaha o využití plazmaticky vytvářených vrstev v oblasti povrchových úprav implantátů. Tenké tvrdé vrstvy s vysokou chemickou odolností a ořezuvzdorností dávají další možnost zvýšení užitných vlastností takto povlakovaného implantátu. Jednou z předností povlakovaného implantátu je eliminace nebezpečí vzniku metalózy (obr. 3.26).



Obr. 3. 26 Endoprotéza po 10ti letech expozice v pacientce s viditelnými stopami úbytku kovu na dřívku

Nepříznivé interakce biomateriál - tkáň mohou mít za následek korozi a degradaci implantovaných biomateriálů, neboť tkáň je extrémně agresivní prostředí. A koroze a degradace biomateriálů (přesněji řečeno jejich produkty) mohou opět vyvolat nepříznivou odezvu tkáně. Koroze implantovaných biomateriálů není škodlivá tím, že by se její materiál strukturně narušil a tím selhal. Takové případy u schválených a běžně používaných biomateriálů nepřichází v úvahu, výjimkou je zde pouze nebezpečí selhání v případě možného praskání od koroze za únavy. Problémem zde však mohou být zplodiny koroze, které se dostanou do tkáni obklopujících korodovaný implantát. Zplodiny koroze jsou ve formě iontů nebo rozpustných produktů kovů z korodovaného implantátu a nejsou žádoucí. Tyto zplodiny mohou být odplavovány do těla.

Zde pak může mít význam toxicita jednotlivých jejich slitinových složek. Ionty do těla odplavených kovů, včetně toxických, se mohou hromadit v některých orgánech s možným škodlivým účinkem. U implantátů umělých kloubů k degradaci biomateriálů koroze obvykle ještě může přistoupit opotřebení vznikající na styčných plochách kluzných dvojic materiálů. Částice vznikající tímto otěrem, obdobně jako produkty koroze, mohou mít nepříznivý účinek na tkáň přicházející s nimi do styku.

3.7.1 Preklinické testy

Cílem tohoto testu bylo zjištění biokompatibility vybraných vzorků kovů, keramiky a tenkých plazmaticky vytvářených vrstev, tedy ověření způsobilosti materiálů začlenit se do složitého systému živého organismu, aniž by v tomto systému došlo reakcím vedoucím k jeho vážným poškozením. Jako etalon biokompatibility ověřený klinickou praxí byl zvolen kortikální šroub z oceli AISI 316L.

Zkušební vzorky

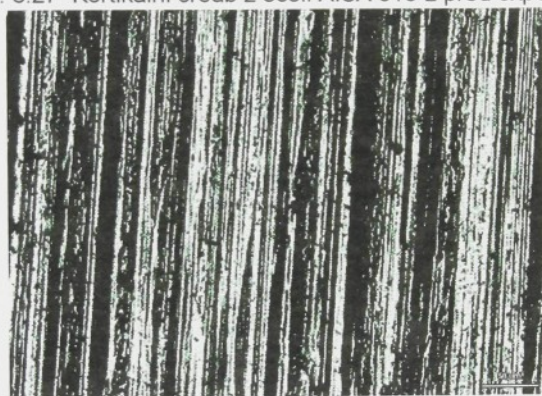
Hodnocení biokompatibility probíhalo na následujících vzorcích:

- **Vzorek č. 1** - kortikální šroub - ocel AISI 316 L
- **Vzorek č. 2** - ocel AISI 316 L s neleštěným povrchem
- **Vzorek č. 3** - ocel AISI 316 L s leštěným povrchem
- **Vzorek č. 4** - ocel AISI 316 L s nanosenou vrstvou (TiNb)N
- **Vzorek č. 5** - ocel AISI 316 L s nanosenou vrstvou (TiAl)N
- **Vzorek č. 6** - keramika MACOR®
- **Vzorek č. 7** - keramika DIAS - 99,5% Al₂O₃
- **Vzorek č. 8** - uhlíkový kompozit

Vzorky byly podrobeny studiu stavu povrchu před a po expozici ve zkušebním médiu. Na obr. 3.26 ÷ 3.32 jsou viditelné stavy povrchu před expozicí.



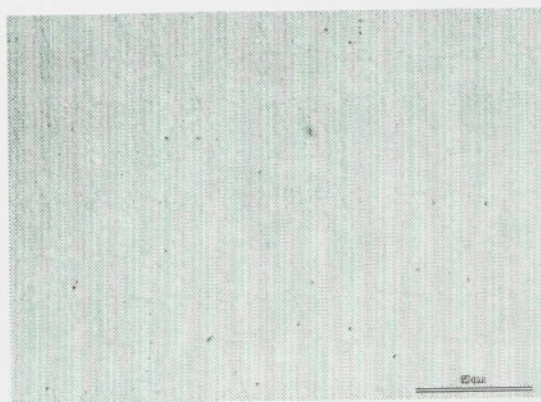
Obr. 3.27 Kortikální šroub z oceli AISI 316 L před expozicí



LM

1 000 x

Obr. 3.28 Ocel AISI 316 L s neleštěným povrchem před expozicí



LM

500 x

Obr. 3.29 Ocel AISI 316 L s leštěným povrchem před expozicí



SEM

1 000 x

Obr. 3.30 Ocel AISI 316 L s nanosenou vrstvou (TiNb)N před expozicí



SEM

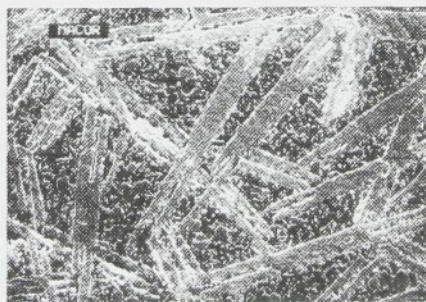
1 000 x

Obr. 3.31 Ocel AISI 316 L s nanosenou vrstvou (TiAl)N před expozicí

Chem. složení keramiky

MACOR®:

SiO ₂	46%
MgO	17%
Al ₂ O ₃	16%
K ₂ O	10%
B ₂ O ₃	7%
F	4%



SEM

5 000 x

Obr. 3.32 Povrch technické keramiky MACOR®

Údaje o testovaném materiálu:

- dlouhovláknový uhlíkový kompozit („1D“)
- pevnost v tahu 5 500 MPa



SEM 2 000 x

Obr. 3.33 Mikrostruktura kompozitu na bázi C-C

Princip experimentu

Všechny vzorky byly autoklávovány tj. sterilizovány teplem, aby došlo k účinnému zničení živých mikroorganismů na povrchu vzorků (autoklávy byly sterilizovány tlakovou parou při teplotě 115 °C). Čas sterilizace 30 minut. Po autoklávování byly vzorky vloženy do plastických Petriho misek. V miskách byly převrstveny suspenzí buněk PS (s hustotou buněk 2×10^5 /ml) v médiu L - 15 :

složení precolostrální telecí sérum (3% koncentrace), což je sérum z narozených selat ještě nekojených mateřským mlékem

- penicilin (100 jednotek/ml)

- streptomycin (100 µg/ml)

- fungizon (2,5 µg/ml)

↗ Protibakteriální antibiotikum

↖ Protiplísňové antibiotikum

Po inkubaci 3 dny při teplotě 37 °C v atmosféře s 0,5 % CO₂ byly vzorky vyjmuty z média a buňky byly bez promytí barveny kapkou roztoku akridinoranže v PBS (100 µg/ml) po dobu 2 ÷ 3 minut.

Vyhodnocení experimentu

Princip hodnocení experimentu spočívá v posouzení nárůstu buněk na jednotlivých vzorcích. Za normálních laboratorních podmínek, kdy se posuzuje růst buněk kultivovaných na laboratorních průsvitných skleněných destičkách, lze vyhodnotit experiment pod normálním optickým mikroskopem.

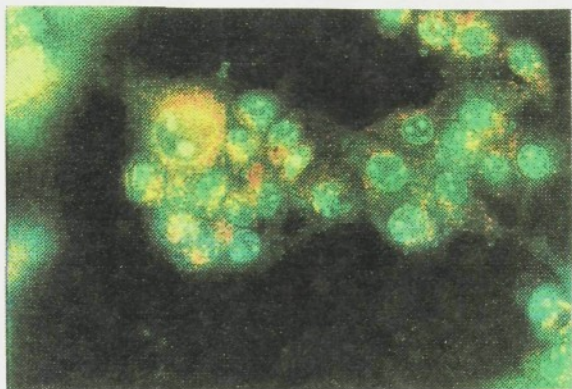
Tento experiment byl však připraven ve všech případech na vzorcích, které toto vyhodnocení neumožňují. Proto jsme použili metodu, kdy po vyjmutí vzorků z kultivačního média jsou buňky barveny fluorescenčním barvivem. Tím dojde k obarvení buněk a k jejich zviditelnění pod fluorescenčním mikroskopem.

Zároveň s prohlížením míst shluky buněk na jednotlivých vzorcích byly po vybrání charakteristických míst shluky buněk zdokumentovány na barevný film Agfacolor 400. Konečné vyhodnocení biokompatibility vzorků bylo provedeno z fotodokumentace.

➤ Vzorek č. 1 kortikální šroub z oceli AISI 316 L

Typ tohoto vzorku byl již nesčetněkrát odzkoušen v klinické praxi. Výsledek experimentu nás o jeho biokompatibilitě přesvědčil, i když nebylo možno zaznamenat ohodnocení vrstvy jako souvislé po celém povrchu vzorku. Složitý tvar šroubu a ostré hrany nedovolily růst buněk v souvislé uzavřené vrstvě, ale to neovlivnilo nárůst ostrůvků buněk, které byly morfologicky v pořádku (nezdegenerované).

Biotolerance kortikálního šroubu se potvrdila (viz. obr. 3.34).



LM

600 x

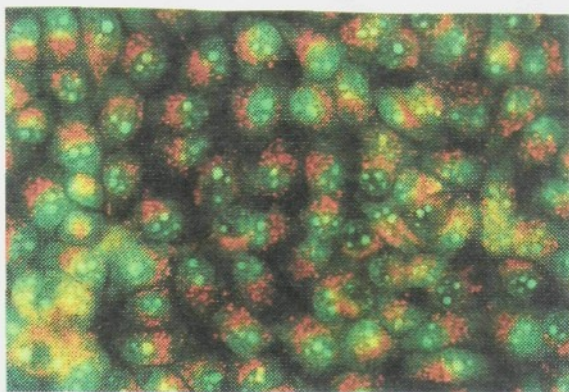
Obr. 3.34 Buňky na povrchu kortikálního šroubu

➤ Vzorek č. 2 a č. 3 austenitická ocel AISI 316L

U těchto vzorků byla hodnocena biokompatibilita nerezavějící oceli AISI 316 L, materiálu, který je běžně používán k výrobě implantátů (kortikální šrouby, kloubní náhrady aj.).

Na vzorku č. 2, který byl ve vyleštěném stavu, byl zjištěn nárůst buněk v souvislé vrstvě, buňky byly morfologicky v pořádku a tím je biokompatibilita hodnocena jako dobrá.

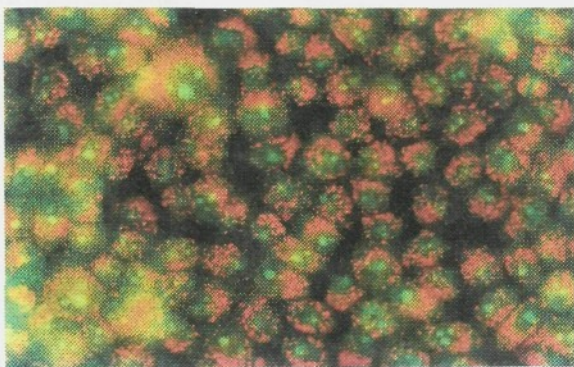
Na vzorku č. 3, který nebyl leštěný, ale pouze broušený byl zjištěn nárůst buněk morfologicky v pořádku, i když ne v takové souvislé vrstvě jako u vzorku č. 2. I přesto je vzorek hodnocen jako s dobrou biokompatibilitou, protože nárůst buněk je hodnocen kvalitativně a ne kvantitativně, což znamená, že materiál AISI 316 L jako takový je biotolerantní (viz. obr. 3.35 a 3.36).



LM

600 x

Obr. 3.35 Buňky na povrchu leštěné oceli AISI 316 L



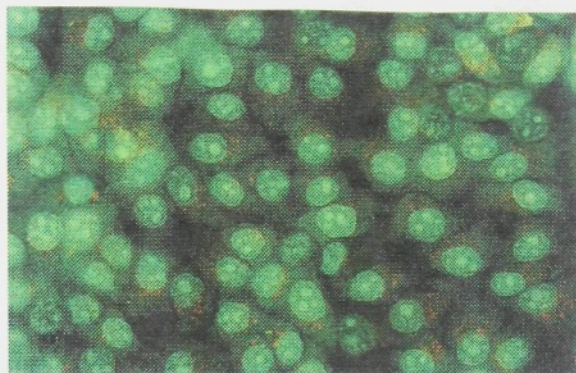
LM

600 x

Obr. 3.36 Buňky na povrchu leštěné oceli AISI 316 L

➤ Vzorek č. 4 vrstva (TiNb)N

Na tomto vzorku z materiálu AISI 316 L byla hodnocena biokompatibilita nanosené vrstvy (TiNb)N. Na vzorku byla souvislá vrstva buněk, morfologicky beze změn. Tímto je vrstva hodnocena jako vrstva s dobrou biotolerancí (viz obr. 3.37).



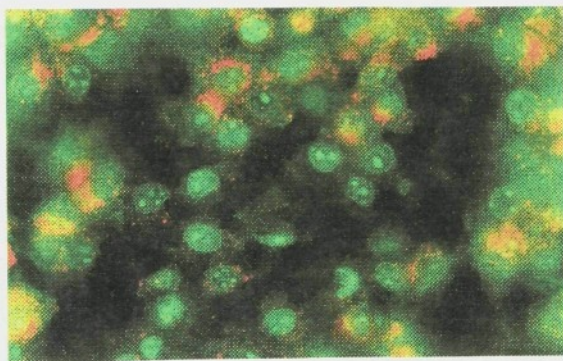
LM

600 x

Obr. 3.37 Buňky na povrchu vrstvy (TiNb)N

➤ Vzorek č. 5 vrstva (TiAl)N

Na tomto vzorku z materiálu AISI 316L byla testována biokompatibilita vrstvy (TiAl)N. Byl zjištěn nárůst souvislé vrstvy buněk morfologicky v pořádku. Bez jakýchkoliv pochyb lze tuto vrstvu pro tento experiment posoudit jako s dobrou biokompatibilitou (viz. obr. 3.38).



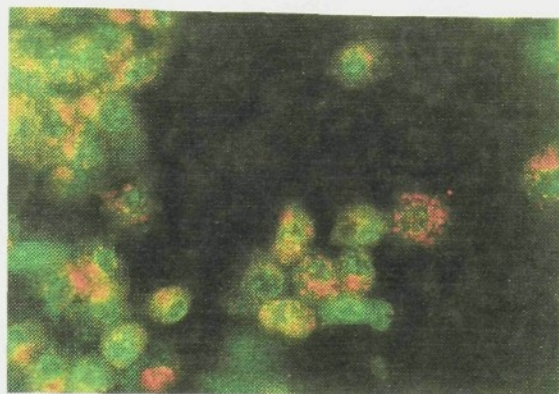
LM

600 x

Obr. 3.38 Buňky na povrchu vrstvy (TiAl)N

➤ Vzorek č. 6 keramická destička MACOR®

Zjišťování biokompatibilitu dopadlo pro tento materiál nepříznivě, protože byl zjištěn řídký nárůst buněk se známkami degenerace. Tato špatná biokompatibilita je zřejmě díky chemickému složení keramické destičky obsahující pro organismy buněk nevhodné prvky (viz. obr. 3.39).



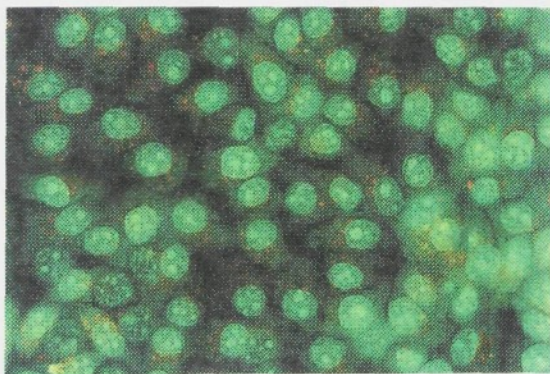
LM

600 x

Obr. 3.39 Buňky na povrchu keramické destičky MACOR®

➤ Vzorek č. 7 keramická destička z Al_2O_3 DIAS Turnov a.s.

Byla posuzována biokompatibilita materiálu z Al_2O_3 , keramická destička od výrobce DIAS Turnov a. s.. Byl zjištěn nárůst souvislé vrstvy buněk morfologicky beze změn. To znamená dobrou biotoleranci (viz. obr. 3.40).



LM

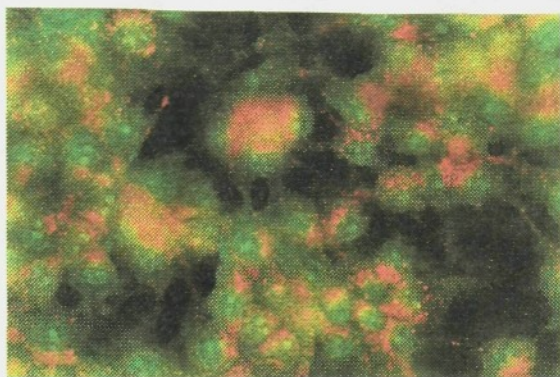
600 x

Obr. 3.40 Buňky na povrchu keramické destičky z Al_2O_3

➤ Vzorek č. 8 C-C kompozit

Zjišťování biokompatibility C-C kompozitu dopadlo obdobně jako u destičky MACOR®. Byly zjištěny jen malé ostrůvky degenerovaných buněk. I přesto, že tento materiál je svým chemickým složením přímo předurčen být

biokompatibilní. To potvrzuje názor, že biokompatibilita je velmi citlivá vlastnost, která záleží na mnoha parametrech (viz. obr. 3.41).



LM

600 x

Obr. 3.41 Buňky na povrchu C-C kompozitu

Hodnocení biokompatibility dopadlo pro testované vzorky z oceli AISI 316L bez ochranné vrstvy a s ochrannými vrstvami (TiNb)N a (TiAl)N velmi dobře. U tohoto typu oceli to není nic výjimečného, protože je to praxí ověřený materiál. U povlakovaných vzorků byla snaha o zvýšení užitných vlastností v případech použití na implantáty do lidského těla se snahou o minimalizaci komplikací způsobených negativní reakcí lidského těla na implantát. Na základě výsledků testu biokompatibility lze tyto vrstvy doporučit pro další testování.

Z výsledků bylo patrné, že záleží na chemickém složení jednotlivých materiálů, protože keramika Al_2O_3 používaná v klinické praxi na implantáty v testu uspěla, kdežto konstrukční materiál **MACOR®** se svým rozmanitým chemickým složením v testu s prasečími buňkami neuspěl.

Tvrzení, že biokompatibilita je velmi složitá a nepředvídatelná co se týče volby materiálu, potvrdil test s uhlíkovým kompozitem. Tento materiál dopadl negativně, jelikož testované buňky jej odmítly. Přitom uhlíkové kompozity jsou svým chemickým složením přímo stvořeny pro výrobu implantátů.

Test biokompatibility kortikálního šroubu z oceli AISI 316L dopadl také naprosto pozitivně a byl realizován pouze pro potvrzení našeho kvalitativního posuzování jednotlivých případů, protože kritériem pro hodnocení biokompatibility pro nás byl nejen souvislý porost buněk na povrchu vzorku, ale zároveň morfologie (tvar a velikost) buněk.

3.8 Otěruvzdornost

Tření je významným faktorem vzájemného chování dvou těles pohybujících se po sobě, nebo i bez pohybu. Síla, jež je k sobě přitlačuje, vyvolává v místě styku odpor proti pohybu, který označujeme jako tření a podle pohybu buď smykové, nebo valivé.

Všechny technické povrchy mají určitou drsnost, takže při kontaktu dvou těles se plochy dotýkají jen v některých místech.

Koeficient tření je nejnižší u dvojice uhlíkových ocelí $f = 0.1$ a největší u dvojice austenitických ocelí $f = 0.5 \div 0.4$. Povlakování vrstvami TiN_x vede ke zmenšení těchto hodnot. [1]

Přirozeným důsledkem relativního pohybu dvou těles v kontaktu s přenosem sil je opotřebení jejich povrchu – **otěr**, který rozdělujeme na adhezní a abrazivní.

Adhezivní otěr

Je charakterizován oddělováním částic materiálu působením meziatomových sil mezi stykovými plochami během jejich vzájemného pohybu. V místě styku dojde nejprve účinkem těchto sil k pevnému spojení obou povrchů. Při relativním pohybu však nedojde k odtržení v místě původního styku, ale k poruše materiálu pod povrchem jednoho z těles. Tím se vytvoří částice, které ulpí na povrchu druhého tělesa, nebo zpětně přilnou k původnímu povrchu, resp. zůstávají volné.

Obvykle jsou povrchy dotýkajících se těles odděleny povlakem (mazivo, chemicky vzniklé filmy apod.). Adhezní otěr pak nastává jako důsledek porušení povlaku např. vysokou teplotou, tlakem, kluznou rychlostí. Podle způsobu mazání rozeznáváme adhezivní opotřebení bez maziva, nebo s nesouvislou vrstvou maziva mezi stykovými povrchy. [16]

Abrazivní otěr

Je charakterizován oddělováním částic povrchu nerovnostmi druhého povrchu, nebo tvrdými částicemi pohybujícími se mezi třecími plochami. Obecně platí, že otěr opotřebovávaného materiálu je úměrný přítláčné síle a délce dráhy, na které dochází k působení abraziva a nepřímo úměrný tvrdosti opotřebovávaného materiálu. Je-li tvrdost materiálu H_m značně menší než tvrdost abraziva H_a , pak je odolnost proti abrazivnímu opotřebení malá. S růstem tvrdosti opotřebovávaného materiálu roste i odolnost proti opotřebení a dosahuje své maximální hodnoty v okamžiku, kdy platí :

$$H_a = kH_m$$

kde : H_a - tvrdost abraziva

H_m - tvrdost materiálu

k - koeficient podle : Chruščova 1.3 – 1.7

Tenenbauma 1.6 – 2.0

Tab. 3.6 Tvrdost některých materiálů [15, 16, 17]

Materiál	Tvrdost (HV)	Materiál nebo fáze	Tvrdost (HV)
Vápenec	110 ÷ 140	ferit	70 ÷ 200
Sklo	500	perlit	250 ÷ 300
Živec	600 ÷ 750	martenzit	500 ÷ 1010
Křemen	900 ÷ 1280	cementit	840 ÷ 1100
Karbid W (WC)	1900 ÷ 2400	žhánané oceli	100 ÷ 250
Korund (Al_2O_3)	2000	ocel na val. ložiska	700 ÷ 950
Karbid Ti (TiC)	2450 ÷ 3200	nástrojové oceli	700 ÷ 1000
Karbid Si (SiC)	2500	sl. karbid WC+Co	1400 ÷ 1800

O čistém opotřebení otěrem lze hovořit jen tehdy, jsou-li napětí v místě styku dvou povrchů vyvolaná jen elastickou deformací. Vlivem tření však mohou vznikat v povrchové vrstvě tahová napětí a kombinovat tření s cyklickým zatěžováním. Pro celkové posouzení budou rozhodující hodnoty modulu pružnosti, meze kluzu, geometrie povrchu a koeficientu tření. Modul pružnosti by měl být malý, aby v místech styku umožnil elastickou deformaci, naproti tomu velká hodnota meze úměrnosti rozšiřuje oblast možných zatížení. Jako mezní hodnoty poměru E/R_e se pro velké hladké povrchy uvádí hodnota 70 a pro povrchy s velkou drsností hodnota 3,5. U kovů je tato hodnota 100 ÷ 2000, u karbidů a nitridů 20 ÷ 100. Hodnoty meze kluzu karbidů a nitridů jsou o řád vyšší než u kovů, a to zejména při vyšších teplotách. Tribologickou charakteristikou dvojice TiN, respektive TiC je zmenšení koeficientu tření na 0,1 ÷ 0,2 a jejich poměrný otěr je 5krát menší proti dvojici z kalené oceli. Abrazivní otěr povlaku TiN je 4 ÷ 25krát menší než u základního materiálu. [1]

Faktory ovlivňující otěruvzdornost tenkých vrstev TiN_x

Při detailním zkoumání povlaku bylo zjištěno, že ne všechny vrstvy TiN_x mají stejnou otěruvzdornost. Ta je závislá na několika faktorech a jejich vzájemné kombinaci. Hlavní faktory ovlivňující otěruvzdornost TiN_x vrstev :

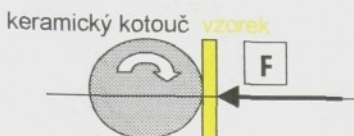
- stechiometrie ($x = N/Ti$)
- preferenční orientace (textura)
- fázové složení
- kontaminace vrstvy

Postup měření

Princip měření otěruvzdornosti tenkých vrstev v této práci je považován jako porovnávací. To znamená, že jednotlivé výsledky porovnáváme s etalonem, jehož vlastnosti jsou brány jako základní. V našem případě byla za etalon zvolena břitová destička řezného nástroje ze slinutého karbidu typu S26. Při měření byly sledovány změny vlastnosti (otěruvzdornost) destičky po nanesení tenkých tvrdých vrstev různého složení.

Vybrána byla metoda otěru dvou elementů s bodovým dotykem. Výhodou tohoto systému je, že se při testu mění (snižuje) velikost dotykových (Hertzových) tlaků, což je výhodné v konečné fázi testu při probroušení vrstvy, kdy se snížením tlaku snižuje také působení modulu pružnosti substrátu. Jelikož tyto testy mají být prováděny i za zvýšených teplot a při tloušťce vrstvy několik desetin až jednotek μm ,

docíleno větší drsnosti povrchu otěrového elementu. Jako otěrový materiál byl vybrán kotouček z korundu. Pohyb způsobující otěr je rotační s konstantními, již předem nastavenými otáčkami. Změna jednoho z parametrů otěru je prováděna změnou délky doby testu, a to v rozmezí od 0,5 min do 2 min. Tlak působící v místě dotyku otírajících se elementů je vyvozován pomocí závaží působícího přes kladku na pec (viz obr. 3.42).



Obr. 3.42 Schéma měření otěruvzdornosti

Podmínky při měření

Měření je prováděno na již popsaném zařízení, a to při různých podmínkách měření. Jako proměnné byly zvoleny tyto veličiny :

- čas zkoušky $\Rightarrow$ dráha aplikace otěru (1 min $\equiv$ 27,63 m)
- hmotnost závaží $\Rightarrow$ zatěžující síla ($F = 1,5 \text{ N}; 4,5 \text{ N}$)
- teplota při zkoušce ($T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}; 200 \text{ }^{\circ}\text{C}; 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Čas zkoušky - tato proměnná se pohybovala v hodnotách od 0,5 $\div$ 2 min
v proběhnutých drahách od 13,82 $\div$ 55,26 m.

Rychlost pohybu v místě kontaktu byla konstantní $v = 0,46 \text{ m/s}$

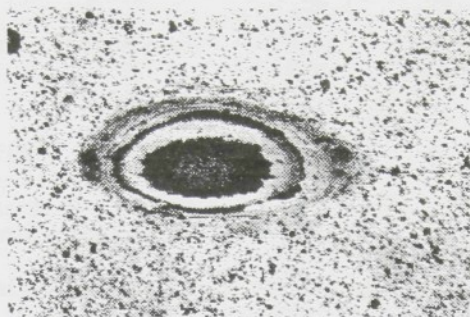
Volba jednotlivých parametrů je provedena s ohledem na ten fakt, že by nemělo dojít k velkému probroušení vrstvy do základního materiálu. Toto by negativně ovlivnilo vyhodnocení otěruvzdornosti povlaku.

Vyhodnocení měření

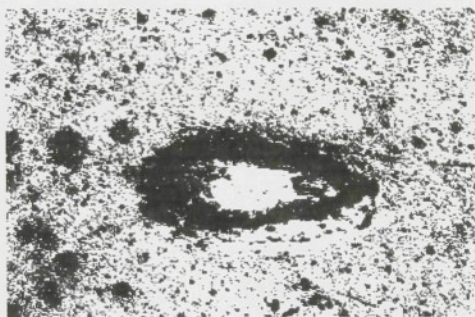
Vyhodnocení otěruvzdornosti se provádí vyhodnocením reliéfu vzniklého po zkoušce otěru. Po provedení zkoušky při určitých podmínkách vznikne na vzorku určitý reliéf, který charakterizuje otěr zkoumaného objektu (viz obr. 3.43 $\div$ 3.46). Objem odebraného materiálu lze vyhodnocovat pomocí reliéfu. Pro zjištění tvaru reliéfu je nutné znát velikost plochy poškození na povrchu. Ta se dá určit pomocí programového systému obrazové analýzy LUCIE.



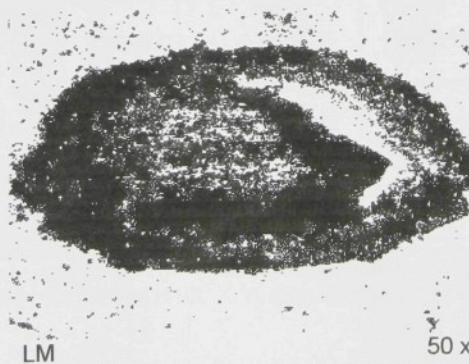
Obr. 3.43 Plocha otěru vzorku s vrstvou č. 2 při teplotě 20° C



Obr. 3.44 Plocha otěru vzorku s vrstvou č. 2 při teplotě 200° C



Obr. 3.45 Plocha otěru vzorku s vrstvou č. 6 při teplotě 200° C



Obr. 3.46 Zvětšená plocha otěru vzorku s vrstvou č. 6 při teplotě 400° C

Navržený vzorec pro výpočet otěru:

$$k = S / (F_N \cdot L)$$

kde : k - otěr [m^2 / Nm]
 F_N - zatěžující síla [N]
 L - dráha testu [m]
 S - plocha poškození na povrchu vzorku [m^2]

Výsledná otěruvzdornost je hodnocena jako poměr otěru etalonu vůči otěru zkoušeného vzorku:

$$o = k_e / k$$

kde : o - odolnost proti otěru [1]
 k_e - otěr etalonu [m^2 / Nm]
 k - otěr vzorku [m^2 / Nm]

Tab. 3.7 Určující parametry měřených vzorků

Číslo vzorku	Substrát Vrstva	Tloušťka vrstvy [μm]	Mikrotvrdost $\text{HV}_{0.003}$	Modul pružnosti E [GPa]	Drsnost R_a [μm]
1	SK - S26	-	1 866 $\pm$ 38	505 $\pm$ 9	0.17 $\pm$ 0.009
2	SK - S26 TiN + cBN	3.7 $\pm$ 0.05	4 105 $\pm$ 29	479 $\pm$ 8	0.02 $\pm$ 0.001
3	SK - S26 TiN + cBN	4.0 $\pm$ 0.06	3 811 $\pm$ 24	366 $\pm$ 7	0.02 $\pm$ 0.001
4	SK - S26 TiN + cBN 1000°C exp.	0.9 $\pm$ 0.03	4 315 $\pm$ 35	514 $\pm$ 10	0.02 $\pm$ 0.001
5	SK - S26 TiN + cBN 1000°C exp.	1.7 $\pm$ 0.05	1 798 $\pm$ 18	259 $\pm$ 6	0.03 $\pm$ 0.002
6	SK - S26 TiN + Si ₃ N ₄ 600°C exp.	1.3 $\pm$ 0.05	4 504 $\pm$ 33	458 $\pm$ 8	0.03 $\pm$ 0.002

Pozn.: Uvedené hodnoty jsou změřeny - tloušťka vrstvy kalotestem; mikrotvrdost a modul pružnosti FISCHERSCOPEM H100 X-Y; drsnost HOMMELTESTEREM T500

Tab. 3.8 Otěruvzdornost vzorků

Číslo vzorku	substrát vrstva	Otěr k [m ² / Nm]			Otěru- 20°C	vzdornost o [1]	
		20°C	200°C	400°C		200°C	400°C
1	SK - S26	4.97x10 ⁻⁷	6.73x10 ⁻⁷	8.52x10 ⁻⁷	1	1	1
2	SK - S26 TiN + cBN	7.84x10 ⁻⁸	9.44x10 ⁻⁸	2.20x10 ⁻⁷	6.36	7.13	3.87
3	SK - S26 TiN + cBN	5.67x10 ⁻⁸	9.38x10 ⁻⁸	1.26x10 ⁻⁷	8.77	7.17	6.75
4	SK - S26 TiN + cBN 1000°C exp.	6.86x10 ⁻⁸	8.36x10 ⁻⁸	1.81x10 ⁻⁷	7.24	8.05	4.70
5	SK - S26 TiN + cBN 1000°C exp.	1.39x10 ⁻⁷	1.56x10 ⁻⁷	5.36x10 ⁻⁷	3.58	4.23	1.59
6	SK - S26 TiN + Si ₃ N ₄ 600°C exp.	3.06x10 ⁻⁷	4.10x10 ⁻⁷	1.38x10 ⁻⁶	1.62	1.64	0.62

Měřením a vyhodnocením otěru jednotlivých povlaků bylo zjištěno, že vzorky opatřené vrstvou kubického nitridu bóru mají podstatně vyšší otěruvzdornost než substrát ze slinutého karbidu, tato skutečnost je spojena s rozdílnou tvrdostí porovnávaných materiálů.

Dále se potvrdil u všech vzorků vliv teploty na otěruvzdornost vrstev. Výraznější pokles otěruvzdornosti se projevil až při teplotě 400°C. Při teplotě 200°C dokonce u většiny vzorků, oproti otěruvzdornosti etalonu – SK, došlo k zvýšení otěruvzdornosti oproti hodnotám při teplotě 20°C. Tato skutečnost naznačuje optimální provozní teploty třecích ploch během obráběcího procesu.

Přestože uvedená metoda je pouze porovnávací a její absolutní hodnoty jsou těžko srovnatelné s jinými metodami hodnocení otěruvzdornosti (v průmyslové praxi např. užívané pískování), je možno říci, že posouzení nepovlakovaného vůči povlakovanému nástroji dává uspokojivé výsledky.

O významu navržené metody měření otěruvzdornosti pro praktické využití svědčí i ta skutečnost, že veškeré finanční náklady spojené s realizací uvedené metody byly hrazeny soukromou firmou. Jedná se o firmu SHM Šumperk s. r. o. zabývající se vytvářením tvrdých otěruvzdorných vrstev především na nástrojích ze slinutých karbidů.

4 Aplikační možnosti vrstev

Přes nesporné úspěchy, kterých bylo již dosaženo při používání tenkých plazmaticky vytvářených vrstev, je toto odvětví stále ještě pouze v začátcích svého masového nasazení a jednotlivé možnosti uplatnění se teprve průběžně hledají. Skloubení velmi často zcela protichůdných požadavků na vlastnosti různých výrobků či komponentů nám umožňuje právě použití tenkých vrstev majících často zcela odlišné vlastnosti než substrát, který pokrývají. Povlakování je jednou z cest, jak úspěšně zvyšovat užité vlastnosti různých produktů.

Po prvotním širším uplatnění ve strojírenství – především v oblasti povlakování nástrojů, ať už řezných či tvářecích, dále při zvyšování užitečných vlastností povrchů silně mechanicky namáhaných strojních součástí dochází k dalším aplikacím, jako je např. ochrana proti korozi, zvyšování životnosti ložisek a třecích ploch plastových dílů, povlakování forem pro výrobu polymerních materiálů, ochrana různých průvlaků, průchodek, vodítek atd.

V posledních několika málo letech se plazmové technologie masově využívají v mikroelektronice a optoelektronice, kde především v oblasti velkokapacitních paměťových médií nastává jejich skutečný boom. Ten je především způsoben prudkým snižováním cen ve výpočetní technice, a to přednostně v oblasti paměti. Podobný rozmach lze očekávat v polovodičové a supravodičové technice především ve spojení s rozvojem automatizační techniky. Optické systémy, jako jsou např. polopropustná zrcadla, UV či UR systémy, interferenční filtry a též sluneční články mají svůj rozvoj také ještě před sebou.

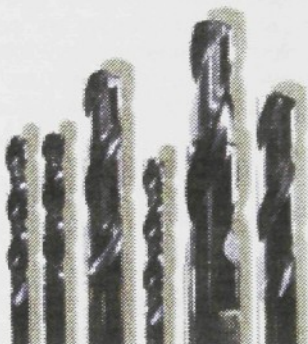
Z pohledu člověka je jistě další zajímavou aplikací oblast medicíny a biologie. Zde se jedná o využití v oblasti biomateriálů, důležité je nejen povlakování protetických výrobků, jako např. ortopedických endoprotéz a dalších náhrad kloubů, ale také stomatologických implantátů (dentální náhrady) a různých lékařských nástrojů a přístrojů dnes již běžně používaných s PVD vrstvami.

V neposlední řadě je plazmových technologií již v současnosti hojně využíváno jako stabilních dekorativních povlaků, které umožňují při současném zvýšení užitečných vlastností povlakovaných dílů postupně snižovat náklady na jejich pořízení. Jejich nasazení při výrobě hodinkových pouzder, šperků, kuchyňského nádobí či náčiní, psacího náčiní a ostatních dekorativních předmětů denní potřeby se neustále rozšiřuje. Zde je jednou z nejrychleji se rozvíjejících oblastí dekorativního povlakování polymerů.

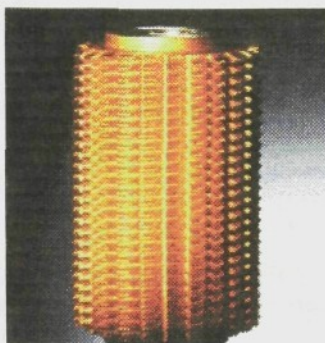
Se stále rostoucím počtem povlakovacích aplikací v průmyslové praxi velmi rychle klesají ceny povlakování jako služby. Cena jedné vsázky do povlakovací komory se dnes pohybuje v několika tisících Kč. Jestliže uvážíme, že jedna vsázka může reprezentovat až několik set menších dílů, je zřejmý náklad na jeden kus, u něž zvýšení užitečných vlastností zdaleka převyšuje náklady plazmové technologie. Tento trend dále úspěšně napomáhá dalšímu postupnému rozšiřování plazmových technologií do různých aplikací v rozličných oborech spojených s lidskou činností.

4.1 Řezné nástroje

Zvyšování životnosti nástrojů a strojních dílů, zvyšování řezných rychlostí a zlepšování kvality povrchu obrobku je obecný trend, který je v posledních letech umožněn i díky zavedení a rozvoji metod povlakování tvrdými otěruvzdornými vrstvami. Rozvoj vakuových metod (a zejména metod nanášení při teplotách od 200°C) umožnil povlakování dílů a nástrojů z rychlořezných a nástrojových ocelí bez ovlivnění tvrdosti základního materiálu. Vývoj nových typů povlaků rozšířil oblast použití na obrábění s vysokými řeznými rychlostmi a dále pro výrazné snižování tření. Ukázky jednotlivých aplikací povlakovaných řezných nástrojů z rychlořezných ocelí i slinutých karbidů jsou na obr. 4.1 až 4.9.

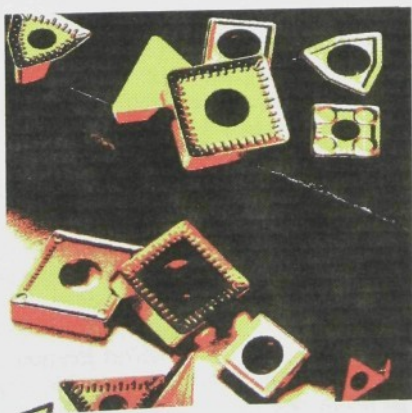


Obr. 4.1 Vrtáky z RO s vrstvou TiC



Obr. 4.2 Obvodová fréza s vrstvou TiN

Nespornou výhodou použití plazmatických povlaků je jejich velmi malá tloušťka ($h \approx 1\mu\text{m}$), která neovlivňuje geometrii již finálně dokončeného nástroje či kalibru.



Obr. 4.3 Řezné destičky ze SK s vrstvou TiN firma PRAMET Šumperk a.s.

Jednou z nejvýznamnějších vlastností nástroje je nesporně jeho životnost. Jednou z cest, jak úspěšně zvyšovat řezivost nástroje a tedy i produktivitu obráběcího procesu, je úprava povrchu nástroje. Mezi řadu „tradičních“ povrchových úprav (např. kalení, chemicko-tepelné zpracování atd.) se v poslední době stále více prosazují tzv. depoziční plazmové technologie (PVD - Physical Vapour Deposition, popř. CVD - Chemical Vapour Deposition). Náš výzkum se v této oblasti zaměřuje na vývoj vrstev, které nejenže výrazně zvyšují trvanlivost nástroje, ale mají také vysokou tepelnou odolnost a umožňují obrábět bez chlazení, tedy tzv. *ekologické obrábění*.

Plazmaticky deponované vrstvy

Ve spolupráci s různými firmami probíhají experimenty ověřující možnosti obrábění bez chlazení nástroji opatřenými vrstevami na bázi (Ti,Al,Si)N. Tento typ PVD vrstvy se vyznačuje oproti již tradičním vrstvám (TiC, TiN) vedle značné tvrdosti také vysokou tepelnou odolností (až 1 050 °C). Tato skutečnost umožňuje obrábění za vysokých řezných rychlostí bez nutnosti chlazení. Jako substrát je možno použít nejen rychlořeznou ocel (RO), ale také slinuté karbidy (SK) a řeznou keramiku (KM).

Za hlavní přínosy a tedy důvody pro použití plazmatických povlaků na řezných nástrojích je možno považovat:

- ♦ zvýšení tvrdosti a oteruvzdornosti povrchu nástroje - platí především u RO
- ♦ snížení tření v místě kontaktu nástroje a třísky - tato skutečnost má za následek snížení teploty nástroje
- ♦ snížení citlivosti na vrubovou houževnatost (vyvolanou především přerušovaným řezem) zapříčiněno vlivem impregnace povrchových mikropórů především u keramických materiálů
- ♦ zvýšení odolnosti substrátu vůči teplotním šokům - důležité pro keramiku
- ♦ snížení nežádoucí povrchové reaktivity řezného materiálu s obrobkem a okolním prostředím za vyšších teplot, což má za následek patrné snížení nežádoucí tvorby nárustků

Pro případné použití tenkých vrstev je nezbytně nutné znát jejich vlastnosti. Ty jsou do značné míry ovlivněny vlastním procesem depozice. Znalost korelace vlastností vrstvy a parametrů procesu je nutná pro praktické využití uvedené technologie. Z toho důvodu je třeba provádět hodnocení vlastností vytvořených tenkých vrstev ve vazbě na optimalizaci parametrů depozičního procesu se zvláštním zřetelem na opakovatelnost procesu. Mezi tyto atributy mimo jiné patří:

- ♦ *makroskopické parametry* (příkon, tok pracovního plynu, pracovní tlak atd.)
- ♦ *mikroparametry procesu* (koncentrace, energie a rozložení částic v plazmatu)

Vlastní měření bylo provedeno na vrstvě vytvořené PVD metodou spočívající v odpařování materiálu pomocí nízkonapětového oblouku s kontrolovaným pohybem katodové skvrny realizované ve firmě SHM Šumperk s. r. o.

Principem metody je převedení základního materiálu do plynné fáze pomocí nízkonapětového oblouku, kde katodu tvoří odpařovaný materiál a anodu plášť komory. Kladně nabitě částice ionizovaného materiálu katody jsou urychlovány

záporným potenciálem přivedeným na substrát. V atmosféře reakčního plynu (obvykle dusík) se na substrát deponuje otěruvzdorná vrstva.

Nízkonapěťový oblouk hoří na anodě po celém jejím povrchu, zatímco na katodě pouze v místě katodové skvrny. Stupeň ionizace odpařovaných částic je v rozmezí 20 - 100%.



Obr. 4.4 Plazmový výboj během povlakovacího procesu

Tloušťka takto vytvářených vrstev je $2 \div 5 \mu\text{m}$. Vzhledem ke zvyšování adheze se jedná o dvouvrstvý povlak - $\text{TiN} + (\text{TiAlSi})\text{N}$. Poměr tloušťky obou vrstev je 1:7 a poměr složek vrstvy $(\text{Ti,Al,Si})\text{N}$ atomárně $\text{Ti} : \text{Al} : \text{Si} = 50 : 50 : 5$. Tvrdost $(\text{TiAlSi})\text{N}$ vrstvy $\text{HV}_{0,01} = 4500$, adheze měřená Scratch testem 100 N.

Zkoušky trvanlivosti

Předmětem testů bylo porovnání trvanlivosti vyměnitelné břitové řezné destičky VBD SPUN 120308 mat. 19 830 opatřené PVD povlakem $(\text{TiAlSi})\text{N}$ s řeznými destičkami bez povlaku.

Zkouška trvanlivosti byla provedena na hrotovém soustruhu SR - 315 bez chlazení. Tento způsob obrábění byl zvolen za účelem splnění ekologických kritérií pro třískové obrábění. Toto značné tepelné namáhání povrchu nástroje neumožňuje použití dnes již „tradičního“ typu povlaku TiN , neboť tepelná odolnost TiN dosahuje pouze asi 550°C a vyžaduje při obrábění intenzivní chlazení. Námí použitý povlak $(\text{TiAlSi})\text{N}$ je tepelně stabilní až do teploty přibližně $1\,050^\circ\text{C}$ a umožňuje použití při obrábění bez chlazení. Mezní teplotou při soustružení VBD byla v našem případě popouštěcí teplota povlakovaného substrátu, tedy RO.

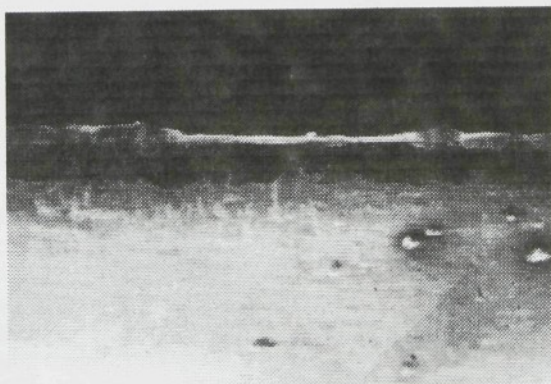
Podmínky měření :

- ♦ *Zvolená technologie* : soustružení bez chlazení
- ♦ *Obráběný materiál* : ocel 12 050.1
- ♦ *Nástroj* : Nožový držák NAREX CS BPR 25 25 M12
- ♦ *Hloubka řezu* : 1,5 mm
- ♦ *Posuv* : 0.188 mm.ot^{-1}
- ♦ *Kritérium opotřebení*: $\text{VB}_K = 0,3 \text{ mm}$

Hodnocení naměřených údajů

Vzhledem k tomu, že byla použita vyměnitelná břitová destička z RO při rychlosti vyšší než $v_c = 60 \text{ m.min}^{-1}$, vzniká katastrofické opotřebení břitu již po velmi krátké době. Tuto skutečnost je možno vysvětlit tím, že v místě řezu vzniká značně vysoká teplota. Vlivem ní dojde k nežádoucímu tepelnému ovlivnění břitu, popuštění a následně též ke ztrátě mechanických vlastností substrátu a následné destrukci břitu. Proto byla řezná rychlost $v_c = 60 \text{ m.min}^{-1}$ zvolena jako maximální rychlost obrábění. Pro tuto řeznou rychlost došlo u nepovlakované VBD již za necelou minutu k destrukci břitu. I pro nižší řezné rychlosti však vychází značný rozdíl v trvanlivosti vyměnitelné břitové destičky opatřené deponovanou vrstvou oproti nepovlakované břitové destičce. Zatímco u nepovlakované vyměnitelné břitové destičky byl naměřen čas, za který bylo dosaženo kritéria opotřebení $VB_K = 0,3 \text{ mm}$ při řezné rychlosti $v_c = 54 \text{ m.min}^{-1}$, $t = 9 \text{ min}$, tak v případě břitové destičky s PVD vrstvou byl při stejných parametrech naměřen čas $t = 95 \text{ min}$ (viz obr. 4.5).

Dalším kladným faktorem, který se při porovnání deponovaných břitových destiček s nepovlakovanými projevil, je snížená míra tvorby *nárůstku*. Tuto skutečnost je možno vysvětlit tím, že deponovaná vrstva úspěšně brání adhezivnímu spojení materiálu nástroje a materiálu třísky. Tato skutečnost se projevovала i při nižších řezných rychlostech $v_c = 30 \div 50 \text{ m.min}^{-1}$. Snaha o odstranění výskytu nárůstku je motivována především negativními faktory provázejícími jeho přítomnost během vlastního procesu obrábění, to je především zvýšení drsnosti obráběného povrchu, snížená rozměrová přesnost při obrábění a dále také zhoršení jakosti obráběného povrchu vlivem ulpívání částí nárůstku na povrchu obrobené plochy. Na obr. 4.5 je řezná hrana břitové destičky po obrábění opatřené (TiAlSi)N vrstvou, v tomto případě je tvorba nárůstku výrazně potlačena, kdežto na obr. 4.6 a obr. 4.7 je na nepovlakované břitové destičce zřetelně vidět nárůstek vzniklý během obráběcího procesu.



75x

SEM

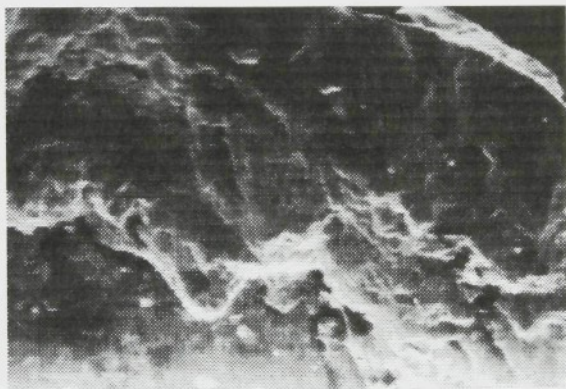
Obr. 4.5 Okraj povlakované břitové destičky bez nárůstku



75x

SEM

Obr. 4.6 Okraj nepovlakované břitové destičky s patrným nárůstkem



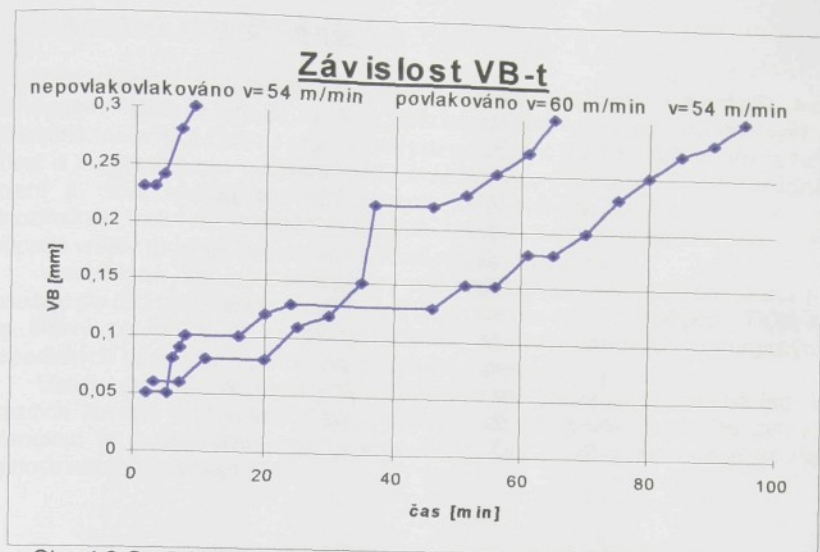
200x

SEM

Obr. 4.7 Detail okraje nepovlakované břitové destičky s nárůstkem

Pro technologii soustružení bez chlazení bylo prokázáno výrazné zvýšení životnosti nástroje opatřeného vrstvou (TiAlSi)N vytvořenou PVD metodou pro řezné rychlosti $v_c = 54 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ z $t = 9 \text{ min}$ u nepovlakované břitové destičky na $t = 95 \text{ min}$ u povlakované břitové destičky z RO. Dále byla zjištěna snížená míra tvorby nárůstku na povrchu nástroje vyplývající ze skutečnosti, že deponovaná vrstva částečně brání adheznímu spojení materiálu nástroje a materiálu třísky.

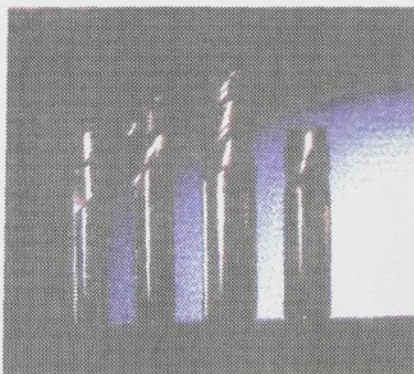
Tyto skutečnosti předurčují plazmaticky deponované vrstvy pro jejich použití ve velmi široké oblasti ochrany povrchů řezných i jiných nástrojů z nástrojových ocelí či slinutých karbidů viz aplikace firem TECHNO-COAT a BALZERS na obr. 4.9 a obr. 4.10. [15, 17, 33, 34, 40, 51, 59, 61, 63, 65, 66]



Obr. 4.8 Grafický průběh závislosti VB - t pro povlakovanou a nepovlakovanou vyměnitelnou břitovou destičku z RO



Obr. 4.9 Skupina různých povlakovaných řezných nástrojů výrobce firma TECHNO-COAT Zittau D



Obr. 4.10 Čelní frézy opatřené vrstvou BALINIT®

4.2 Implantáty a chirurgické nástroje

Důvodů pro povlakování chirurgických nástrojů a implantátů je několik. Jedním z nejvýznamnějších je ten, že mnohdy biokompatibilita vrstvy je podstatně vyšší než základního materiálu. Další z argumentů pro používání PVD či CVD vrstev je ten, že tvrdost a s ní spojenou otěruvzdornost mají vrstvy výrazně vyšší, tato veličina ve spojení s dlouhodobou expozicí vysoce zatěžovaných implantátů hraje svou jednoznačnou roli ve prospěch tenkých vrstev. Taktéž chemická odolnost je v případě vrstev mnohdy vyšší než tradičně používaných kovů.

V současné době – především na objednávku z lékařských kruhů - se prosazuje použití tzv. „dark layers“, tedy PVD vrstev na bázi (TiAl)N popř. TiCN, které mají tmavý povrch a na rozdíl od kovově lesklých ocelových chirurgických či ortopedických nástrojů neoslňují svými odlesky operátora.

Ukázky použití plazmaticky vytvořených vrstev jsou uvedeny na následujících obrázcích. Na obr. 4.11 je vnitřní povrch jamky náhrady kyčelního kloubu, základním materiálem je austenitická ocel, vrstva TiCN. Obr. 4.12 dokumentuje současnou možnost náhrady zápěstí ruky.



Obr. 4.11 Jamka kyčelní endoprotézy s vrstvou TiCN



Obr. 4.12 Mechanická náhrada zápěstí ruky s deponovanou vrstvou

Na obr. 4.13 je implantát nacházející se v extrémně chemicky namáhané oblasti těla – dutině ústní, jedná se o zubní protézu z titanové slitiny s vrstvou NbN deponovanou ve firmě TECHNO-COAT GmbH, Zittau. Ze stejné firmy pochází také PVD vrstvy na kontaktních plochách hlavice a jamky úplné náhrady kyčelního kloubu zobrazené na obr. 4.14.



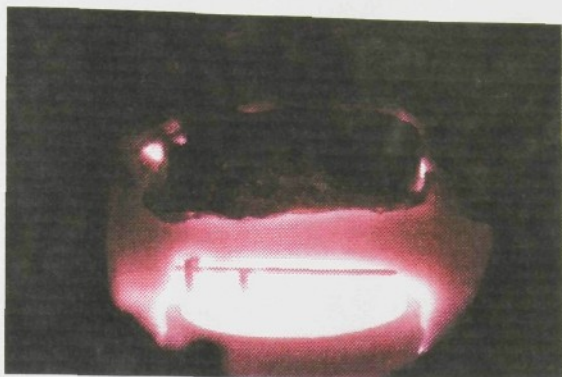
Obr. 4.13 Zubní protéza s vrstvou NbN



Obr. 4.14 Povlakované kovové implantáty
hlavice a jamky náhrady kyčelního kloubu

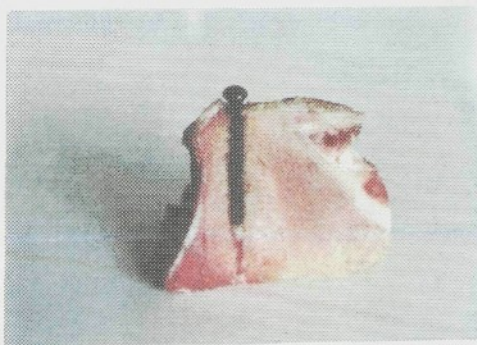


Obr. 4.15 Kortikální šroub z oceli AISI 316 L s vrstvou DLC



Obr. 4.16 Plazmový výboj během povlakovacího procesu

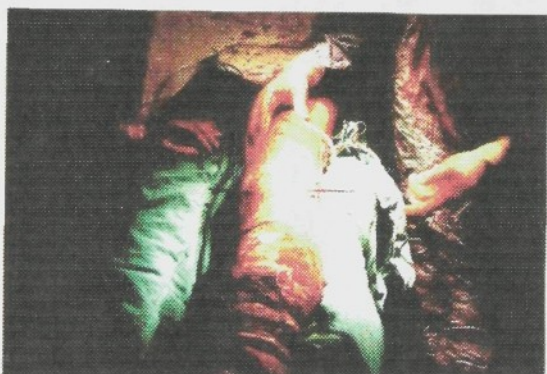
Na obr. 4.15 až 4.18 jsou zobrazeny DLC vrstvy vytvořené MITUROU TU Lodž na implantátech z austenitické oceli AISI 316 L (plazmový výboj je zdokumentován na obr. 4.16). Po preklinických testech (obr. 4.17) byla vrstva úspěšně nasazena v klinické praxi. Na obr. 4.18 je sada fixačních šroubů a spojovacích součástí s DLC vrstvou připravena před operací. Na obr. 4.19 je znázorněna aplikace zevní fixace v oblasti zlomeniny stehenní kosti. Operaci provedl WITKOWSKI v Městské nemocnici v Pabianicích, Polsko.



Obr. 4.17 Preklinický test kortikálního šroubu z oceli AISI 316 L s vrstvou DLC



Obr. 4.18 Sada fixačních šroubů a spojovacích součástí s DLC vrstvou

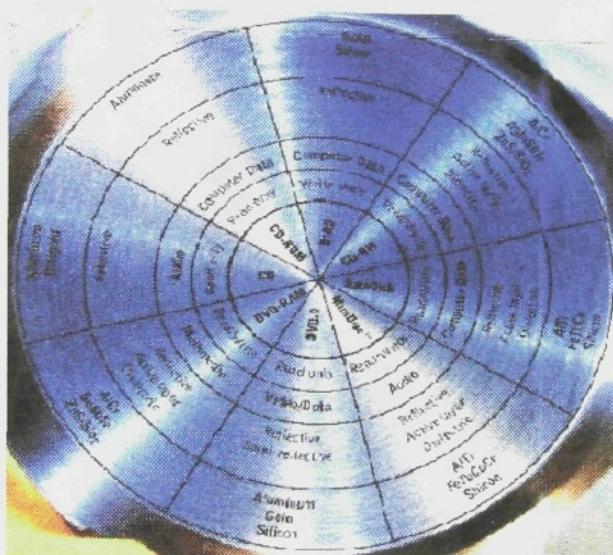


Obr. 4.19 Aplikace zevní fixace v oblasti zlomeniny stehenní kosti

Použití tenkých vrstev v medicíně se neustále rozšiřuje a rychlejšímu růstu aplikací brání pouze dlouhodobé testování v rámci schvalovacího řízení. Lze však očekávat, že jako je dnes samozřejmostí v nabídce výrobců nářadí „zlatý“ vrták s vrstvou TiN, bude v brzké budoucnosti samozřejmostí „černý“ skalpel s (TiAl)N vrstvou. [17, 23, 24, 31, 34 ÷ 36, 39, 44, 47, 49, 56, 58, 60, 69, 70]

4.3 Elektrotechnika a optika

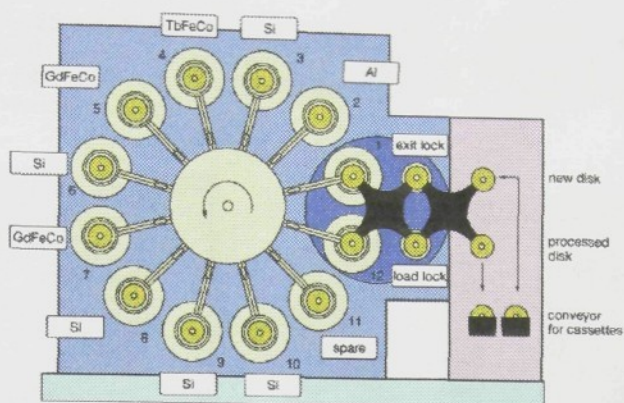
Rozvoj použití plazmaticky vytvářených tenkých vrstev v oblasti mikro-elektrotechniky, optoelektroniky a optiky prodělal největší expanzi ze všech odvětví, v nichž se vrstvy používají. Tato skutečnost je dána především masovým rozvojem výpočetní techniky, především v segmentu velkokapacitních datových médií. Obr. 4.20 charakterizuje různé oblasti možného použití povlakovaných „stříbrných disků“, které nás dnes provází doslova na každém kroku. Povlakované kompaktní disky CD používáme jako hudební audio nosiče, DVD disky slouží k zaznamenání video sekvencí, CD-RW popř. CD-RW nám uchovávají stovky Mbytu dat pro naše osobní počítače.



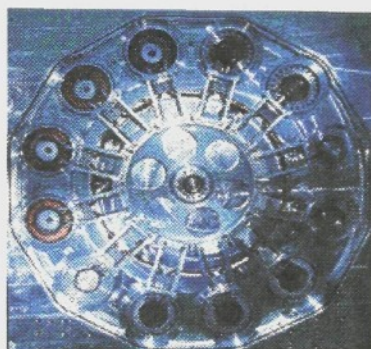
Obr. 4.20 Přehled používaných formátů záznamů datových souborů na discích

Firma BALZERS A.G. Liechtenstein v posledních pěti letech výrazně změnila strukturu výroby povlakovacích systémů ve prospěch zařízení k povlakování CD disků na úkor „klasických“ systémů určených k povlakování kovových dílů např. nástrojů. S touto změnou sortimentu výroby a s jeho masovostí se také výrazně změnila vlastní technologie povlakování. Zatímco doba jedné vsázky při povlakování nástrojů či forem činí několik hodin, doba napovlakování jednoho plastového kompaktního disku činí pouhé 2 sekundy. Princip zařízení sloužícího k povlakování disků je na obr. 4.21 a vlastní zařízení je na obr. 4.22.

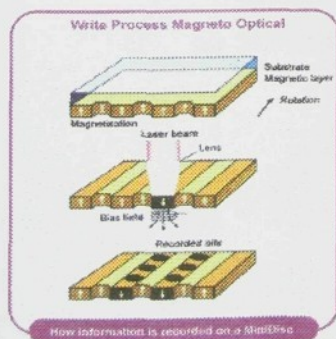
Na obr. 4.23 a 4.24 je schematicky znázorněn průběh rozmístění jednotlivých vrstev na polymerní podložce současně se způsobem zápisu dat na MiniDisk laserovým paprskem.



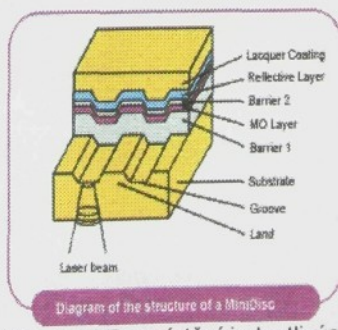
Obr. 4.21 Princip zařízení sloužícího k povlakování kompaktních disků



Obr. 4.22 Zařízení firmy BALZERS sloužící k povlakování kompaktních disků



Obr. 4.23 Princip zápisu na MiniDisku



Obr. 4.24 Rozmístění jednotlivých vrstev na MiniDisku

Na obr. 4.25 a 4.26 jsou znázorněny různé typy kompaktních disků, které se v současné době vyrábí a používají. Jejich popis koresponduje se schématem uvedeným na obr. 4.20, kde jsou jednotlivé typy popsány z pohledu jejich použití, vlastností a chemického složení.

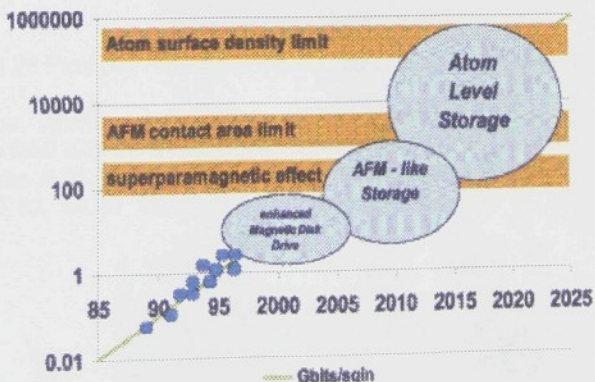


Obr. 4.25 Částečně povlakovaný kompaktní disk



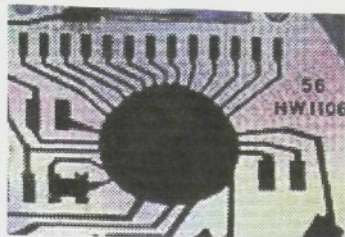
Obr. 4.26 Různé typy kompaktních disků

Obr. 4.27 představuje plánovaný vývoj hustoty záznamu paměťových médií v závislosti na čase, z grafu nám vyplývá předpoklad v budoucnosti 100x vyšší hustoty záznamu každých 10 let. Tato skutečnost je ovšem svázána s vývojem polovodičových materiálů s výrazně vyšší čistotou jak chemickou, tak z pohledu strukturních poruch krystalové mřížky.



Obr. 4.27 Vývoj růstu hustoty záznamu paměťových médií v závislosti na časové ose

V oblasti elektroniky jsou používány plazmové technologie také pro výrobu pasivních i aktivních prvků, viz obr. 4.27. Vrstvy se využívají pro svou elektrickou vodivost a dále také jako různé difúzní bariéry.



Obr. 4.27 Využití plazmových technologií v mikroelektrotechnice

Využití v optických systémech spočívá především v povlakování za účelem docílení barevných efektů u tabulového skla, pro potlačení nebo naopak podporu průchodu teplotního záření sklem, pro zrcadla s různými barevnými odstíny, s potlačením odrazivosti, s jednocestnou propustností apod. Široké pole aplikací spočívá rovněž ve výrobě ochranných povlaků u brýlových skel pro ochranu zraku. Na obr. 4.28 je povrchová vrstva na plastovém reflektoru osobního automobilu.



Obr. 4.28 Plastový reflektor osobního automobilu s reflexní vrstvou

Pro svou vysokou otěruvzdornost se používají vrstvy také k vytváření ochranných povlaků vůči mechanickému namáhání optických soustav čoček. Příklad je uveden na obr. 4.29, kde je fotoaparát LEICA® s čočkami opatřenými ochrannou vrstvou. [17, 29, 32, 34, 37, 38, 41, 42, 43, 50, 51, 54, 57, 67]



Obr. 4.29 Fotoaparát LEICA® s povlakovanými čočkami

4. 4 Otěruvzdorné díly

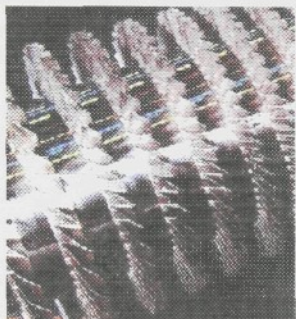
Do této kapitoly jsou zařazeny ukázky aplikací využívajících především vysokou tvrdost materiálů vrstev a s tím spojenou jejich vynikající otěruvzdornost. Hodnocení této nesporně významné vlastnosti je uvedeno v kap. 3.8.

Problematika opotřebení třením je významná nejen ve strojírenské výrobě, ale také v oblasti přenosu kapalin, popř. sypkých hmot, dále také při vedení např. textilních vláken či pásů a pod.

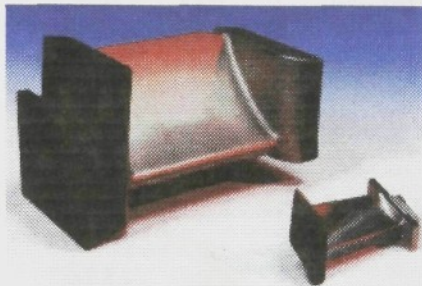
Předností povlakovaných dílů třecích dvojic je také relativně nízký koeficient tření, který např. v kombinaci vrstva TiN - uhlíková ocel dosahuje hodnot okolo $\mu = 0.1$. Oproti tomu např. kombinace RO - uhlíková ocel $\mu = 0.75$.

Pro mnohé aplikace je též výhodou dobrá chemická odolnost tenkých vrstev. Toto je využitelné např. v chemickém, potravinářském, popř. plastikařském průmyslu. Hodnocení chemické odolnosti je popsáno v kap. 3.5.

Na obr. 4.30 a 4.31 je příklad využití plazmaticky vytvořených vrstev na povrchu lopatek turbíny leteckého motoru s cílem zvýšení životnosti této extrémně namáhané strojní součásti.

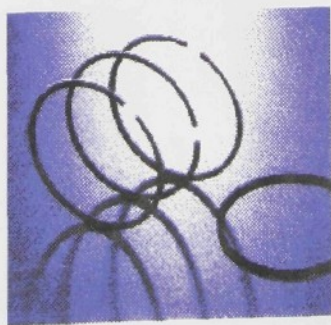


Obr. 4.30 Turbína s povlako-
vanými lopatkami

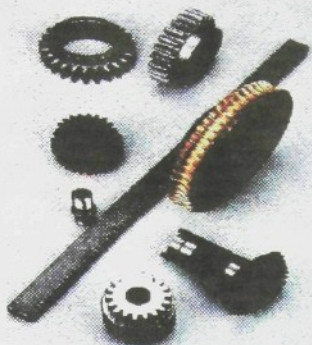


Obr. 4.31 Detail povlakované lopatky

Další aplikací tenkých vrstev je povlakování stíracích pístních kroužků spalovacích motorů, které jsou současně namáhány: na otěr, tepelně, chemicky a dynamicky a právě povrchová úprava může zvýšit čas do nutné výměny.



Obr. 4.31 Povlakované pístní kroužky



Obr. 4.32 Povlakované strojní součásti

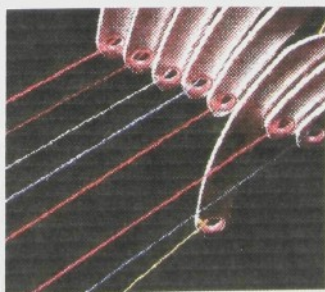
Obr. 4.32 dokumentuje možnosti využití tenkých vrstev pro povlakování otěrem namáhaných strojních součástí jako např. ozubená kola, šneky, čepy, pastorky či ozubené hřebeny. Na obr. 4.33 je vodící válec, jehož vnější plocha je opatřena povlakem. Obr. 4.34 a 4.35 představují možnosti použití tenkých vrstev v textilním průmyslu jako ochrany průvlaků před opotřebením.



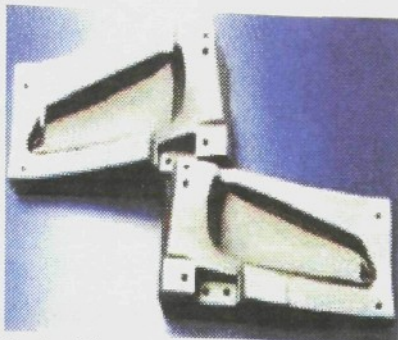
Obr. 4.33 Povlakovaný vodící válec



Obr. 4.34 Textilní stroje
s povlakovanými díly

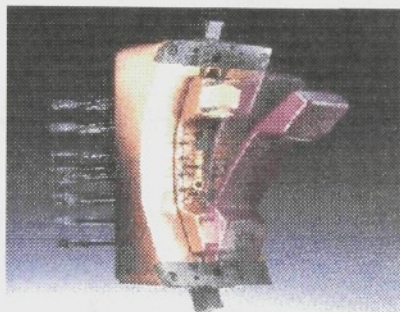


Obr. 4.35 Povlakované průvlaký
pro vedení vlákna



Obr 4.36 Ocelová forma na výrobu plastových výlisků s povlakovanou vrstvou CrN fy. HAUZER

Na obr. 4.36 a 4.37 je ukázka použití povlakovaných forem pro výrobu plastových dílů. Výhodou je malá smáčivost např. TiN, což kromě zvýšení životnosti forem přináší současně lepší kopírování detailů forem a rychlejší zatékání plastu do formy.



Obr 4.37 Forma na výrobu plastových výlisků telefonních sluchátek opatřená ochrannou vrstvou BALINIT®

Obr. 4.38 představuje použití TiN vrstvy v mincovnictví, kde cílem povlakování je zvýšení životnosti ocelového razníku. [30, 32, 34, 37, 43, 48, 51, 59, 67]



Obr. 4.38 Razníky kovových mincí s TiN vrstvou

4.5 Dekorativní povlaky

Některé typy povlaků lze výhodně použít pro dekorativní účely, což je dáno dobrou kvalitou povlaků, např. nízkou pórovitostí, dobrou adhezí, možností depozice při nízkých teplotách a zejména řízením barevného odstínu povlaku prostřednictvím řízení stechiometrie povlaku. V současnosti je tato technologie používána např. pro povlakování brýlových obrub, hodinkových pouzder a pásků, některých typů bižuterie atd. Pro tyto účely se nejčastěji uplatňují povlaky TiN a to jak pro své mechanické vlastnosti, tak pro vzhled blížící se vzhledu zlatých povrchů (viz obr.4.39 a 4.40).



Obr. 4.39 Různé aplikace dekorativních povlaků



Obr. 4.40 Zrcadlový efekt PVD vrstvy na slunečních brýlích

Barevné odstíny povlaků jsou měřeny v barevných souřadnicích podle mezinárodního systému CIEL. Tato metodika umožňuje do určité míry kvantitativní vyjádření stupně náhrady zlata, alespoň co do stupně barevného vnímání. V případě TiN je stechiometrie povlaku řízena poměrem deponovaného Ti a dusíku. Měření ukazují, že vzhled TiN se nejlépe blíží zlatému povrchu v odstínu 4N, a to pro $\text{TiN}_{0,58}$. Platí, že povlaky s nižším obsahem dusíku mají tendenci k zabarvení do modra, s nadstechiometrickým obsahem dusíku převažují odstíny červené. I když tedy nelze obvyklé zlaté povrchy ve složení 1N14 zcela přesně imitovat, lze se přiblížit ke vzhledu v podstatě ryzího zlata tak, že laik rozdíl obvykle nerozezná. Další variantou

je použití povlaků TiC_xN_y , připravovaných reaktivní depozicí titanu ve směsi argon-dusík-metan. Vrstvy TiC_x jsou stříbrné a s rostoucím podílem dusíku v TiCN se odstín povlaku postupně mění přes šedou, fialovou, červenohnědou až po zlatý odstín TiN . Vrstvy dosahují teploty barevných odstínů a jejich využití pro dekorativní úpravu povrchů je proto velice vhodné.

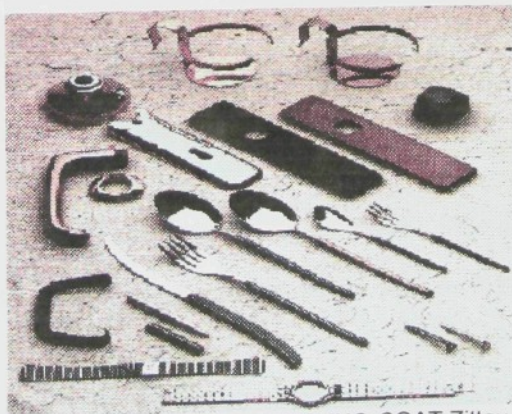
Na obr. 4.41 je mince správného celku Hong-Kong v nominální hodnotě 1000 \$ opatřená TiN vrstvou. Takto povlakovaná zlatá mince má podstatně vyšší ořezuvzdornost než zlatý podklad. Pro docilení věrného zlatého vzhledu se nanese tvrdá vrstva zlatu podobného TiN a nerovnosti se pak vyplní zlatem. Výsledným efektem je, že je vidět prakticky jenom zlato, ale při tření se povlak opře o tvrdé nerovnosti TiN.



Obr. 4.41 1000 \$ mince správného celku Hong-Kong opatřená TiN vrstvou

V poslední době se uplatňuje technologie firmy Leybold, při níž se reaktivně naprašují planárním magnetronem povlaky ZrVN nebo ZrCrN, jejichž barevné souřadnice velmi dobře kopírují barevné souřadnice zlata především v odstínu 1N18. Protože slitina zirkonu s vanadem, resp. s chromem neexistuje, naprašují se povlaky z kompozitních targetů o složení $Zr_{90}V_{10}$, resp. $Zr_{90}Cr_{10}$.

Firma TECHNO-COAT Zittau úspěšně produkuje dekorativní vrstvy na různé kovové spotřební výrobky, viz obr. 4.42.



Obr. 4.42 Produkce firmy TECHNO-COAT Zittau

V poslední době je však komerčně důležitější dekorativní povlakování plastů, zejména pro potřeby automobilového průmyslu, ve výrobě toaletních potřeb, hraček apod. Viz obr. 4.43.



Obr. 4.43 Soubor aplikací PVD vrstev na plastových výrobcích, např. parabolická zrcadla reflektoru osobního automobilu

S velmi zajímavým nápadem přišla italská firma TERRA, která používá plazmově povlakovaných odpadových skleněných střepů, jež jsou následně zality do betonových dlaždic. Po vybroušení má takto „nalegovaná“ dlaždice silný zrcadlový efekt vhodný např. pro přistávací dráhy letadel, popř. vjezdy do tunelů či garáží. Viz. obr. 4.44. [4, 17, 29, 34, 43, 48, 51]



Obr. 4.44 Zrcadlový efekt povlakovaných skleněných střepů

5 Závěr

Předložená habilitační práce vychází z poznatků, získaných autorem, o tenkých plazmaticky vytvářených vrstvách. Tento vědní obor spadající pod oblast tzv. „povrchového inženýrství“ (surface engineering) prožívá v současné době dynamický rozvoj. Rozšiřování použití tenkých tvrdých vrstev je prioritně podmíněno poznáním fyzikálních zákonitostí jejich tvorby, především z pohledu opakovatelnosti průmyslové výroby a dále znalostí základních vlastností současně s dovedností jejich snadného a rychlého hodnocení.

Za základní atributy budoucího rozšíření plazmaticky vytvářených vrstev je možno považovat následující body:

- Dobře zvládnutá příprava vrstev jednotlivými vakuovými metodami výrazně snižuje koncentraci nečistot ve vrstvách a tím zlepšuje jejich užité vlastnosti a s tím spojenou reprodukovatelnost technologie. Dále, díky vysoké energii dopadajících částic, umožňuje přípravu termodynamicky nerovnovážných povlaků se zcela novou, dosud neexistující strukturou a neobvyklými vlastnostmi.
- Vzhledem k malé tloušťce (obvykle $0.5 \div 3 \mu\text{m}$) povlak ve většině případů neovlivní výslednou geometrii nástroje nebo součásti a je tedy finální výrobní operací.
- Účelná a efektivní aplikace v oblasti třískového obrábění je podmíněna dobrou kvalitou nástroje včetně jeho tepelného zpracování, jakostí obráběcího stroje, vhodnou volbou typu povlaku a jeho optimalizací pro danou aplikaci a také vhodností použité technologie povlakování. Nezbytné je hledání vrstev pro extrémní řezné rychlosti a v poslední době žádané obrábění bez chlazení. Z pohledu celkové výhodnosti použití plazmových technologií je nezbytná komplexní výroba nástroje s povlakem se zvláštním zřetelem na volbu materiálu nástroje, jeho tepelné zpracování (především vakuové) a také na specifický způsob ostření povlakovaných nástrojů.
- Jestliže hlavním motivem pro aplikaci tvrdých povlaků je zvýšení užitných vlastností nástrojů a dílů vystavených mechanickému namáhání a oteru, je třeba dosahovat v soustavě *substrát - vrstva* následujících standardních charakteristik:

substrát	- houževnatost, tvrdost
rozhraní substrát-vrstva	- vysoká adheze, fyzikální a chemická kompatibilita
objemová oblast vrstvy	- vysoká tvrdost a houževnatost, optimální prnutí
povrchová oblast vrstvy	- nízké tření, nízká adheze vůči dalšímu dílu.
- Zvládnutí výběru optimálního povlaku pro určitou aplikaci je velmi složitý teoretický a zejména experimentální problém. Pro základní výběr je možno využít některých obecných vztahů mezi dominantní chemickou vazbou a nekovovým prvkem (N, C, B) a následnými fyzikálními vlastnostmi povlaku (tvrdost, bod tání, stabilita, adheze, koeficient teplotní roztažnosti apod.). Avšak rozdílnost požadavků na fyzikální a chemické vlastnosti rozhraní substrát-vrstva a povrchu vytvořené vrstvy ukazuje, že optimálních výsledků je možné dosáhnout pouze pomocí vícevrstvových struktur, které představují soustavu několika (cca 2 - 10) relativně tlustých vrstev ($>100 \text{ nm}$), jejichž krystalické mřížky se téměř neovlivňují.

Každá vrstva má svou specifickou roli ve výsledném povlaku. Existují např. *adhezivní vrstvy* vytvořené implantací iontů kovu do substrátu nebo použitím mezivrstvy kovu např. Ti pod vrstvu TiN, sloužící pro zvyšování soudržnosti vrstvy s podložím. *Difúzní bariéry*, se vytvoří tak, že mezi substrát a povlak se nanese tenká vrstva z materiálu, který nedifunduje do substrátu, popř. *otěruvzdorné vrstvy* s nízkým koeficientem tření, např. karbidy nebo karbonitridy vytváří ochranné rozhraní.

- Optimalizace povlakovacích zařízení především s ohledem na vývoj nových zdrojů částic a konstrukce zařízení pro vícevrstvé povlaky. Z ekonomických důvodů je nutné zvýšení kapacity a snížení provozních nákladů současně se zvýšením reprodukovatelnosti řízením a sběrem dat technologického procesu použitím výpočetní techniky.
- Z hlediska vývoje nových PVD technologií je třeba se zaměřit na přípravu nových typů povlaků cBN, přípravu vícevrstevných povlaků, tzv. „multivrstev“ a také využití tzv. „supermřížek“. Pod tímto pojmem si můžeme představit soustavu stovek až tisíců periodicky se opakujících dvojic velmi tenkých vrstev (perioda typicky <10nm). Jednotlivé vrstvy se od sebe liší chemickým složením. Mřížky vrstev (včetně polykrystalických) se vzájemně ovlivňují a výsledkem jsou výrazné změny mechanických vlastností povlaku.
- Nezbytná je optimalizace mikrostruktury a nanostruktury vrstev - ta je ovlivněna především dvěma základními parametry: teplotou substrátu při nanášení a energií dopadajících částic.
- Nezbytná je také optimalizace rozhraní substrát – vrstva z důvodu dosažení maximální adheze především u PVD metod, kde jsou obvykle nižší teploty povlakování a adheze může dosahovat podlimitních hodnot.
- Jako velice perspektivní se jeví také tzv. kombinované technologie, tj. sloučení „klasických“ metod povrchových úprav, jako je nitridace, popřípadě karbonitridace a moderní plazmové technologie (PVD, CVD či iontová implantace).

V rámci řešení předložené práce bylo provedeno:

- I. Shrnutí poznatků o problematice tvorby, hodnocení vybraných vlastností a možnosti použití tenkých plazmaticky vytvářených vrstev.
- II. Popsány metody umožňující hodnocení vybraných vlastností vrstev se zřetelem na jejich dostupnost a dostatečnou přesnost.
- III. Prezentovány výsledky experimentů realizovaných autorem v rámci vědecko-výzkumné i hospodářské činnosti na katedře materiálů FS.
- IV. Popsány současné možnosti praktického využití tenkých vrstev ve strojírenství, mikroelektrotechnice, optice, medicíně a šperkařství.
- V. Nastínění trendů dalšího rozvoje plazmových technologií s důrazem na možnosti jejich masového rozšíření v různých oblastech lidské činnosti.

6 Použitá literatura

- [1] SEDLÁČEK, V.: Povrchy a povlaky kovů, ČVUT Praha, 1992.
- [2] BURAKOVSKI, T. - WIERZCHON, T. : Inżynieria powierzchni metali, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995.
- [3] HRUBÝ, V. - TULKA, J. - KADLEC, J.: Povrchové technologie, VA Brno, 1995.
- [4] MUSIL, J. - VYSKOČIL, J.: Tenké vrstvy nitridu titanu, ČSAV Praha, 1989.
- [5] MÜNZ, W. D. - SCHULZE, D. - HAUZER, F. J. M.: Surface and Coatings Technology, 50 (1992) 169-178.
- [6] MATTHEWS, A. - LEFKOW, A. R. : Thin Solid Films 126, 1985.
- [7] MESSIER, R. - GIRI, A. P. - ROY, R. A. : J. Vac. Sci. Technol A2(2), 1984, 500.
- [8] ECKERTOVÁ, L.: Fyzika tenkých vrstev, SNTL Praha, 1973.
- [9] JONNISON, B. - HOGMARK, S. : Thin Solid Films, 1984.
- [10] PERRY, A. J. : Thin Solid Films, 111, 1977.
- [11] KOPACZ, U. - HERMANN, J.: Einige Aspekte der Abscheidung von Hartstoffen auf Schnellarbeitsstahlbohrern, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart, 1984.
- [12] NORMA ČSN ISO 4516 : Zkoušky mikrotvrdosti podle Vickerse a Knoop, Český normalizační institut, Praha, červen 1994.
- [13] HOLEMÁŘ, A. - HRUBÝ, V.: Iontová nitridace v praxi, 1989, SNTL Praha.
- [14] HUMÁR, A.: Slinuté karbidy a řezná keramika pro obrábění, CCB Brno, 1995.
- [15] FREMUNT, P. - KREJČÍK, J. - PODRÁBSKÝ, T.: Nástrojové oceli, DT Brno, 1994.
- [16] JÍLEK, M. - HOLUBÁŘ, P. - ŠÍMA, M.: Vyměnitelné břitové destičky s povlakem (TiAlSi)N nanášené metodou PVD, Pramet Šumperk, 1995.
- [17] JANOVEC, J. - NOVÁK, R.: Technologie plazmové elektronového nanášení povrchových vrstev, Expertní studie, Praha, 1996.
- [18] MUSIL, J. - BARDOS, L. - RAJSKÝ, A. - VYSKOČIL, J. - DOLEŽAL, B. - LONČAR, G. - DAĐOUREK, K.: Thin Solid Films, 136, 1986.
- [19] WEILER, W.: Anforderungen an Eindringkörper fuer die Universalhaerteprueffung, München, 1990.
- [20] NEUMAIER, P.: Haertebestimmung an Beschichtungen von Mettaloberflaechen, Mettaloberflaeche Heft, 1989.
- [21] KORHONEN, A. S. - SIRVIO, E. H. - SULONEN, M. S.: Thin solid films, 1983.
- [22] MATHEVS, A. - SUNDQUIST, H. A. : Proc. inter. ion engineering congress, Kyoto, Sept. 1983, Institute of elektrical engeneers, Tokyo, 1983.
- [23] BEZNOSKA, S. - ČECH, O. - LÖBL, K.: Umělé náhrady lidských kloubů. SNTL Praha, 1987.
- [24] VALENTA, J. a kol. : Biomechanika. SNTL Praha, 1985.
- [25] UNIVERSALHÄRTEPRÜFUNG, DIN 50 359-1.
- [26] BEHNCKE, H. H.: Kraft-Eindringtiefen Verfahren Wie vergleichbar sind Härtewerte?, VDI Berichte nr. 1194, 1995.
- [27] FERENČÍK, M. - ŠKÁRKA, B. a kol.: Biochemické laboratorne metódy. SNTL Bratislava, 1981.
- [28] KALOUS, V. - PAVLÍČEK, Z.: Biofyzikální chemie. SNTL Praha, 1980.
- [29] JANOVEC, J. - CEJP, J. - STEIDL, J.: Perspektivní materiály. ČVUT Praha, 1995.

Publikace autora související s problematikou tenkých vrstev

- [30] LOUDA, P. - PETRÍK, F. - MITURA, S.: Kompozity, spieki i ceramika w budowie maszyn, TU Łódź, 169 (1993).
- [31] LOUDA, P.: Implantáty pokryté biotolerantní uhlíkovou vrstvou. IX. věd. sympozium VŠST Liberec - TU Dresden, září (1993).
- [32] MITURA, E. - MITURA, S. - HAS, Z. - WOŁOWIEC, R. - JAKUBOWSKI, A. - SZMIDT, J. - SOKOŁOWSKA, A. - LOUDA, P. - MARCINIĄK, J. - KOCZY, B.: 4th European Conf. on Diamond and Diamond-like Materials, DIAMOND FILMS 93, Albufeira, Portugal, Sept. 20-24, paper No. 12.116, (1993).
- [33] OLBORSKA, A. - SWIDER, M. - WOŁOWIEC, R. - NIEDZIELSKI, P. - RYLSKI, A. - MITURA, S. - LOUDA, P.: 4th European Conf. on Diamond and Diamond-like Materials, DIAMOND FILMS 93, Albufeira, Portugal, Sept. 20-24, paper No.12.118,(1993).
- [34] LOUDA, P.: Tvorba, vlastnosti a užití tenkých uhlíkových vrstev vznikajících ve vysokofrekvenčním plazmatickém výboji při sníženém tlaku, Kandidátská disertační práce, ZU Plzeň, (1993).
- [35] LOUDA, P. - KRATOCHVÍL, J.: Implantáty pokryté uhlíkovými vrstvami, Technika a trh 2(1994)64-65.
- [36] MITURA, E. - MITURA, S. - NIEDZIELSKI, P. - HAS, Z. - WOŁOWIEC, R. - JAKUBOWSKI, A. - SZMIDT, J. - SOKOŁOWSKA, A. - LOUDA, P. - MARCINIĄK, J. - KOCZY, B.: "DLC coatings for biomedical applications", Diamond Rel. Materials, 3(1994)896.
- [37] DAĐOUREK, K. - LOUDA, P. - PETRÍK, F.: Mechanical properties of nanocrystalline Diamond Coatings, 4th European symposium, SET 94, Warsaw, 25.-28. april (1994).
- [38] LOUDA, P. - LISIK, Z. - MITURA, E. - MITURA, S. - SZMIDT, J. - NEDZIELSKI, P. - JAKUBOWSKI, A.: Heat transfer through DLC and PCD layers, II. International Symposium on Diamond Films, Minsk, 3-5 May (1994).
- [39] KRATOCHVÍL, J. - LOUDA, P. - KRATOCHVÍLOVÁ, E. - MITURA, E. - WITKOWSKI, P. - NEDZIELSKI, P. - MITURA, S.: Preclinical and clinical value biological tolerance thin carbon layers, II. International Symposium on Diamond Films, Minsk, 3-5 May (1994).
- [40] MITURA, S. - KOZIARSKI, A. - SOKOŁOWSKA, A. - SZMIDT, J. - NEDZIELSKI, P. - MIKŁASZEWSKI, S. - LOUDA, P.: Amorphous diamond coatings for cutting tools, II. International Symposium on Diamond Films, Minsk, 3-5 May (1994).
- [41] MITURA, S. - DENIS, M. - COUV RAT, P. - LOUDA, P. NIEDZILSKI, P. - SZMIDT, J. - SOKOŁOWSKA, A.: "Characterization of amorphous diamond obtained by RF dense plasma", in: P.Vinzenzini (ed.); Proc. 8th CIMTEC, World Ceramic Congress & Forum on New Materials, Elsevier Sci. Publ. B.V., Florence 1994, SII-1, LO-8.
- [42] LOUDA, P. - LISIK, Z. - MITURA, E. - MITURA, S. - NIEDZILSKI, P. - SZMIDT, J. - JAKUBOWSKI, A.: "Heat transfer through DLC layers", REFERAT (9.069); 5th European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Materials DIAMOND FILMS'94, Il Ciocco, Tuscany, Italy, 25 - 30 September, 1994.
- [43] DAĐOUREK, K. - DOŠTRAŠILOVÁ, H. - KUBÍČEK, V. - LOUDA, P. - ODEHNALOVÁ, D.: Applications of thin coatings and diffusion layers, WORKSHOP 94, TU Liberec, (1994).

- [44] DAĐOUREK, K. - KRATOCHVÍL, J. - LOUDA, P. - MITURA, S.: Valuation biological tolerance the carbon layers, WORK- SHOP 94, TU Liberec, (1994).
- [45] LOUDA, P. - BERAN, J.: The analyse continuance temperature during generation the carbon layered the metallic elements by HF plasmatic discharge, WORKSHOP 94, TU Liberec, (1994).
- [46] PETRÍK, F. - LOUDA, P.: Měření mikrotvrdosti tenkých uhlíkových vrstev, Seminář "Nové způsoby zpracování strojírenských materiálů", TU Liberec, (1994).
- [47] KRATOCHVÍL, J. - KRATOCHVÍLOVÁ, E. - LOUDA, P. - VODIČKOVÁ, V.: Hodnocení chemické odolnosti implantátů, Seminář "Nové způsoby zpracování strojírenských materiálů", TU Liberec, (1994).
- [48] LOUDA, P.: Vlastnosti tenkých uhlíkových vrstev, Mezinárodní konference "INOVACE 94", UK FTVS Praha prosinec (1994).
- [49] LOUDA, P. a kol.: Hodnocení biotolerance tenkých uhlíkových vrstev a jejich mechanických vlastností". Závěrečná zpráva pro oponentní řízení grantu fondu rozvoje vysokých škol č.1107, TU Liberec prosinec (1994).
- [50] MITURA, S. - DENIS, M. - COUVRAT, P. - LOUDA, P. - NEDZIELSKI, P. - SZMIDT, J. - SOKOLOWSKA, A.: in: P.Vinzenzini (ed.); *Proc. 8th CIMTEC , World Ceramic Congress & Forum on New Materials, "New Diamond and Diamond-Like Films"*, TECHNÀ srl., Faenza (1995).
- [51] LOUDA, P. - PETRÍK, F. - REISE, M.: Properties and Applications of Thin Carbon Films, International Conference on Advanced Materials and Technologies, June 13 - 16, 1995 Plzeň, Czech Republic, 1995.
- [52] NIEDZIELSKI, P. - KLIMEK, L. - PRUSZYSKI, J. - PANKIEWICZ, T. - PERRIN, J. - LOUDA, P. - DAĐOUREK, K.: Chemical ressure, C-BN&D 95, Jablonna, Poland, 27.-29. June 1995.
- [53] LOUDA, P. - COUVRAT, P. - DENIS, M. - LOURDIN, P.: Ref.(11.058), The 6th European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Materials "DIAMOND FILMS' 95, Barcelona, Spain, September 10 - 15, 1995.
- [54] LOUDA, P. - NIEDZIELSKI, P. - SZMIDT, J.: Mechanical properties of DLC Films Used in Microelectronics, VI. Internat. Symposium "Thin Films in Electronics", Lazurnoye, Ukrajina, September 25-29,1995.
- [55] LOUDA, P. - HOLUBÁŘ, P. - NOCKE, G. - SIPPACH, U. - STEINBERG, K.: Hodnocení mikrotvrdosti tenkých vrstev, Sborník "Vědecká pojednání", TU Liberec (1996).
- [56] MITURA, S. - NIEDZIELSKI, P. - JACHOWICZ, D. - LANGER, M. - MARCINIĄK, J. - STANISHEVSKI, A. - TOCHINSKI, E.- LOUDA, P. - COUVRAT, P. - DENIS, M. - LOURDIN, P.: Influence of Carbon Coatings Origin on the Properties Important for Biomedical Application, Diamond and Related Materials, 5(10)(1996).
- [57] LOUDA, P.: Measurement of Hardnes in Thin Films. XI. International Symposium "Microcomputers in Engineering" Sklarska Poreba, Poland (1996).
- [58] LOUDA, P. - NIEDZIELSKI, P. - PRZYMUSIALA, P.: Biocompatibility of nanocrystalline Diamond films. 7th International Summer School Mielno '96 "Modern Plasma Surface Technology" Poland (1996).
- [59] LOUDA, P. - GABRIEL, V. - PRUKNER, V.: Vliv plazmaticky vytvářených vrstev na trvanlivost nástrojů, 6. Mezinárodní metalurgický veletrh METAL 97, květen (1997).
- [60] LOUDA, P. - CHUCHEL, J.: Využití biomateriálů v medicíně, Seminář „Aplikace plazmových technologií“, Liberec, květen(1997)3.

- [61] LOUDA, P. - DAŘOUREK, K. - GABRIEL, V.: Obrábění povlakovanými nástroji bez chlazení. TECHNIK 8(1997)11.
- [62] LOUDA, P. - ŠÍDA, D.: Univerzální tvrdost HU. JMO 6(1997)197.
- [63] LOUDA, P. - GABRIEL, V. - PRUKNER, V.: Ekologické obrábění. XI. věd. sympozium TU Liberec - TU Dresden, září (1997).
- [64] ŠIROKÝ, P. - LOUDA, P. - MUŠKA, L.: „Je mikrotvrdost k něčemu nebo k ničemu?“ Seminář „Aplikace plazmových technologií“, Liberec, listopad (1997)20.
- [65] PRUKNER, V. - LOUDA, P.: Suché obrábění povlakovanými nástroji, Seminář „Aplikace plazmových technologií“, Liberec, březen(1998)4.
- [66] LOUDA, P. - GABRIEL, V. - NOSEK, V. - PRUKNER, V. - VODIČKOVÁ, V.: Ecological Machining without Cutting Fluids, Florence, October(1998).
- [67] LOUDA, P.: Přehled vlastností tvrdých materiálů, Seminář „Aplikace plazmových technologií“, Liberec, listopad(1998)19.
- [68] LOUDA, P.: Morfologie tenkých vrstev. JMO X(1999)xxx.
- [69] HOLSTEIN, F. - LOUDA, P.: Bio-compatible Low Reflective Coatings for Surgical Tools using Reactiv DC-Magnetron Sputtering and Arc-Evaporation – a Comparison regarding Steam Sterilization Resistance and Nickel Diffusion, 26. Internacional Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, USA, April 12-15(1999) G1-8.
- [70] LOUDA, P. - NOSEK, V.- ŠTAFFA, J.: Evaluation of biocompatibility of technical Materials and thin layers. 11th International Summer School, Mieleno '99 "Modern Plasma Surface Technology" Poland May(1999).

7 Seznam použitých symbolů a zkratek :

AFM	tunelový mikroskop (Atom Forced Mikroskop)
AISA 316 L ..	austenitická ocel
Al ₂ O ₃	oxid hlinitý
c _v , c _T	konstanty
cBN	kubický nitrid bóru
CH ₄	methan
CVD	chemický způsob depozice vrstev z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition)
d	diagonála vpichu [mm]
d	průměr [mm]
d ₁	menší průměr mezikruží kaloty [mm]
d ₂	větší průměr mezikruží kaloty [mm]
dG	diferenciál Gibbsovy energie
dH	diferenciál entalpie
DLC	diamantu podobný uhlík (Diamond Like Carbon)
E	modul pružnosti [GPa]
F	zátěžná síla [N], [mN]
F _c	kritické zatížení [N]
GDOS	optická emisní spektroskopie (Glow Discharge Spectroscopy)
h	tloušťka vrstvy povlaku [μm]
h	hloubka vtisku [μm]
h _{min}	minimální tloušťka vrstvy povlaku [μm]
HCl	kyselina chlorovodíková
HfN	nitrid hafnia,
H _a	tvrdost abraziva
H _m	tvrdost obráběného materiálu
HK	tvrdost dle Knoopu [1]
H _{plast}	tvrdost [MPa]
HU	univerzální tvrdost [MPa]
HSS	rychlořezná ocel
HV	tvrdost dle Vickerse [1]
k	koeficient podle Chruščova a Tenenbauma
k _e	otěr etalonu [m ² / Nm]
k	otěr vzorku [m ² / Nm]
L	zatížení hrotu [g]
L _t	základní délka [mm]
m	exponent [1]
o	odolnost proti otěru [1]
PA CVD	plazmou aktivovaná chemická depozice vrstev z plynné fáze (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition)
Pd - Ni	galvanicky vyloučená vrstva paladium - nikl
PE	polyethylen
PE CVD	plazmou urychlená chemická depozice vrstev z plynné fáze (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

PP	polypropylen
PVD	fyzikální způsob depozice vrstev z plynné fáze (Physical Vapor Deposition)
R	kritický tlak [MPa]
r	poloměr [mm]
R _a	střední aritmetická úchylka profilu [μm]
R _{max}	maximální jednotlivá hloubka drsnosti [μm]
RO	rychlořezná ocel
R _z	střední hloubka drsnosti [μm]
S	plocha [mm ²]
s	rychlost zatěžování [g / s]
SK	slinutý karbid
SPUN	typ řezné destičky
t	čas [s]
T	teplota [°C]
T	trvanlivost nástroje [min]
T _s	teplota substrátu [K]
T _m	teplota tání [K]
TiAlN	titanaluminium nitridu
TiC	karbid titanu
TiCN	karbonitrid titanu
TiN	nitrid titanu
v	řezná rychlost [m.min ⁻¹]
vf	vysokofrekvenční
W _e	elastická energie potřebná k vpichu [nJ]
W _r	plastická energie potřebná k vytvoření vpichu [nJ]
ZrN	nitrid zirkonu
ν	Poissonova konstanta [1]
Ø	aritmetické průměry hodnot

PODĚKOVÁNÍ

Na závěr by si autor touto cestou dovolil poděkovat za pomoc s realizací předložené práce.

V první řadě svým kolegům z katedry materiálů, kteří byli nápomocni při vzniku této práce, a to především panu doc. Karlu Dačourkovi.

Dále kolegům ze „spřátelených pracovišť“ SHM Šumperk s.r.o., HVM PLASMA Praha s.r.o., HT Progres Liberec s.r.o. a také TECHNO-COAT Zittau GmbH. za pravidelný „přísun“ povlakovaných vzorků ke studiu.

Za možnost měření na ultramikrotvrdoměru FISCHERSCOPE 100 děkuji panu prof. G. Nockemu z HTWS Zittau/Gorlitz BRD.

Panu Dr. J. Kopeckému z Institutu parazitologie AV v Českých Budějovicích za spolupráci při testech biokompatibility tenkých vrstev.

Kolektivu katedry materiálů ZU v Plzni za realizaci rozboru chemického složení vrstev metodou optické spektrometrie – GDOS.

Za možnost přístupu k AFM panu prof. H. Zimmermannovi z NEUTECHNICUM Buchs.

A v neposlední řadě také své rodině za morální i faktickou podporu při dokončování předložené práce, jmenovitě Dr. V. Vránkovi za redakční úpravu rukopisu.

Všem jmenovaným i nejmenovaným

díky



Petr Louda

V Liberci 5.5.99

Vlastnosti a užití tenkých plazmaticky vytvářených vrstev

Petr LOUDA

ANOTACE

Práce se zabývá popisem vytváření vybraných tenkých vrstev pomocí metod PVD a CVD povlakovacích technologií používaných na spolupracujících pracovištích, jakož i studiem některých určujících vlastností takto vytvářených tenkých a tvrdých povrchových vrstev.

Předložená práce předkládá přehled experimentálních měření, jež byla ve větší míře realizována na pracovišti autora v rámci pedagogické, vědecko-výzkumné i hospodářské činnosti s cílem posouzení možnosti uvedení těchto nových moderních technologií jak do průmyslové praxe, tak i medicíny.

Eigenschaften und Anwendung von dünnen plasmaartig gebildeten Schichten

Petr LOUDA

ANNOTATION

Die Arbeit befasst sich mit einer Beschreibung der Bildung ausgesuchter dünnen Schichten mittels Unterstützung der Methoden PVD und CVD Beschichtungstechnologien die an den zusammenarbeitenden Arbeitsplätzen benutzt werden als auch mit dem Studium mancher bestimmender Eigenschaften von so erzeugten dünnen und harten Oberflächenschichten.

Die vorliegende Arbeit legt eine Übersicht von experimentalen Messungen vor, welche im grösserem Masse an dem Arbeitsplatz des Autors realisiert wurden im Rahmen der pädagogischen, Wissenschaftlichen - und Forschungstätigkeit sowie auch der wirtschaftlichen Tätigkeit mit dem Ziel einer Beurteilung der Einsatzmöglichkeit dieser neuen modernen Technologien in die Industrie-praxis sowie auch in die Medizin.

Properties and application of thin plasma deposited layers

Petr LOUDA

ANOTATION

The paper is dealing with making of selected thin layers using PVD and CVD coating technologies used at cooperation places and with the study of some decisive properties of in this way created thin and hard surface layers as well.

The presented work is giving the overview of experimental measurements which were in larger extent realized on author's workplace as a part of pedagogy, scientific-research and economy activities tending to judgement of possibilities of introduction these novell modern technologies into both industry practice and medicine.