

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
**FAKULTA STROJNÍ**

Studijní program: B 2301 Strojní inženýrství  
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Hodnocení změn v povrchových vrstvách materiálů a vybraných systémů  
s tenkými vrstvami po tepelném zatížení

Autor: **Stanislav ČECHAL**

Vedoucí práce: **RNDr. Ivo ŠTĚPÁNEK**

Akademický rok 2015/2016

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Stanislav ČECHAL**  
Osobní číslo: **S15B0246P**  
Studijní program: **B2301 Strojní inženýrství**  
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**  
Název tématu: **Hodnocení změn v povrchových vrstvách materiálů a vybraných systémů s tenkými vrstvami po tepelném zatížení**  
Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

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

1. Základní principy metod deposice tenkých vrstev
2. Modifikace a degradace povrchových vrstev
3. Metody hodnocení vlastností systémů tenká vrstva - substrát
4. Hodnocení vlastností a chování vybraných systémů tenká vrstva - substrát před tepelným zatížením
5. Hodnocení vlastností a chování vybraných systémů tenká vrstva - substrát po tepelném zatížení
6. Diskuse výsledků
7. Závěr



Rozsah grafických prací: fotodokumentace, obrázky

Rozsah kvalifikační práce: 30-40 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

- Štěpánek, I.; Bláhová, O.; Kolega, M.: Tenké vrstvy - vytváření, vlastnosti. Skripta ZČU v Plzni, 1994
- Rointan F. B. et al.: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings - Science, Technology and Applications. Noyes Publications, 1994
- Odborné články v oblasti hodnocení vlastností a chování povrchů materiálových systémů

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Ivo Štěpánek

Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant bakalářské práce: Ing. Jiří Němec

Pilsen Tools, s. r. o.

Datum zadání bakalářské práce: 21. září 2015

Termín odevzdání bakalářské práce: 20. května 2016



Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.  
děkan



Doc. Dr. Ing. Antonín Kříž  
vedoucí katedry

V Plzni dne 21. září 2015

Prohlášení o autorství

**Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou/diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.**

**Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou/diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské/diplomové práce.**

V Plzni dne: .....

.....  
**podpis autora**

## ANOTAČNÍ LIST BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	Příjmení Čechal	Jméno Stanislav		
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	„Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“			
<b>VEDOUCÍ PRÁCE</b>	Příjmení (včetně titulů) RNDr. Štěpánek	Jméno Ivo		
<b>PRACOVISŤE</b>	ZČU - FST - KMM			
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<b>BAKALÁŘSKÁ</b>		Nehodící se škrtněte
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Hodnocení změn v povrchových vrstvách materiálů a vybraných systémů s tenkými vrstvami po tepelném zatížení			

<b>FAKULTA</b>	strojní	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2016
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

### POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

<b>CELKEM</b>	93	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	45	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	48
---------------	----	---------------------	----	----------------------	----

<b>STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</b>  <b>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b>	Předmětem této bakalářské práce je zkoumat vliv tepelné degradace za současného působení atmosférické koroze na vybrané systémy s tenkými vrstvami, vytvořenými metodou nízkonapěťového reaktivního obloukového odpařování ve vakuu. Provedení tepelně zátěžných cyklů a následně měření a vyhodnocení měření pomocí různých analytických metod. Poznatky z této práce budou využity pro reálné aplikování v praxi.
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b>  <b>ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</b>	Tepelná degradace, atmosférická koroze, tenké vrstvy, PVD, CAPD, vrypová indentace, nanoindentace, akustická emise, TiN, TiAlN,

## SUMMARY OF BACHELOR SHEET

<b>AUTHOR</b>	Surname Čechal	Name Stanislav	
<b>FIELD OF STUDY</b>	“ Materials Engineering and Engineering Metallurgy“		
<b>SUPERVISOR</b>	Surname (Inclusive of Degrees) RNDr. Štěpánek	Name Ivo	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>TYPE OF WORK</b>	<b>DIPLOMA</b>	<b>BACHELOR</b>	<b>Delete when not applicable</b>
<b>TITLE OF THE WORK</b>	Evaluation of changes in surface layers and selected thin film systems after thermal degradation		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	Material Science and Technology	<b>SUBMITTED IN</b>	2016
----------------	------------------------	-------------------	---------------------------------	---------------------	------

### NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

<b>TOTALLY</b>	93	<b>TEXT PART</b>	45	<b>GRAPHICAL PART</b>	48
----------------	----	------------------	----	-----------------------	----

<b>BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	This bachelor thesis deals with influence of thermal degradation with simultaneous effect of atmospheric corrosion of thin film systems, created by cathodic arc plasma deposition. Goal of this thesis is to do thermal degradation then do analysis of samples and compare the results for using in real applications
<b>KEY WORDS</b>	Thermal degradation, atmospheric corrosion, thin films, PVD, CAPD, scratch test, nanoindentation, acoustic emission, TiN, TiAlN

## **Poděkování**

Rád bych na tomto místě vyjádřil své poděkování vedoucímu této práce, panu RNDr. Ivu Štěpánkovi, za jeho cenné rady, odborné vedení, veškerou pomoc, kterou mi během vypracovávání této práce poskytl a hlavně za jeho velikou trpělivost a všechnen čas, který mi věnoval.

*„Kdo bojuje, může prohrát. Kdo se vzdal, už prohrál.“*

## Obsah

TEORETICKÁ ČÁST.....	11
Úvod do řešené problematiky .....	11
1. Základní principy metod deposice tenkých vrstev .....	11
1.1 Mechanické úpravy a čištění .....	12
1.2 Chemické čištění.....	12
1.2.1 Odrezování .....	12
1.2.2 Moření .....	13
1.2.3 Elektrolytické moření .....	13
1.2.4 Odmašťování .....	14
1.2.5 Problematika oplachování .....	14
1.3 Iontový bombard.....	14
1.4 Tvorba rozhraní mezi tenkou vrstvou a substrátem.....	15
1.5 Metody tvorby vrstev.....	16
1.5.1 Tvorba tenké vrstvy pomocí metody CVD .....	16
1.5.2 Tvorba tenké vrstvy pomocí metody PVD.....	17
1.5.3 Tvorba vrstvy metodou PACVD.....	23
2. Modifikace a degradace povrchových vrstev .....	24
2.1 Modifikace povrchových vrstev .....	24
2.1.1 Cementace .....	24
2.1.2 Nitridace .....	24
2.1.3 Nitrocementace.....	25
2.1.4 Karbonitridace .....	25
2.1.5 Implantace .....	25
2.2 Degradace povrchových vrstev .....	26
2.2.1 Koroze .....	26
3. Metody hodnocení vlastností systémů tenká vrstva-substrát .....	27
3.1 Systém tenká vrstva-substrát .....	27
3.2 Mikrostruktura tenkých vrstev.....	28
3.3 Mechanické vlastnosti a jejich zjišťování.....	30

3.3.1	Tloušťka tenké vrstvy.....	30
3.3.2	Statické vnikací zkoušky .....	33
3.3.3	Vrypové vnikací zkoušky.....	35
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....		36
4.	Hodnocení vlastností a chování vybraných systémů tenká vrstva substrát před tepelným zatížením .....	36
4.1	Zkoumané vzorky .....	36
4.2	Podmínky zatěžování.....	37
5.	Hodnocení vlastností a chování vybraných systémů tenká vrstva substrát po tepelném zatížení .....	38
5.1	Nanoindentace – mód 2 – jednoduché zatěžování.....	38
5.2	Nanoindentace – mód 7 – cyklické zatěžování .....	47
5.3	Scratch test.....	54
5.4	Signál akustické emise.....	60
5.5	Koeficient tření .....	63
5.6	Statické indentační zkoušky .....	67
5.7	Rentgenová fluorescenční spektroskopie .....	86
6.	Diskuze výsledků .....	89
6.1	Nanoindentační měření.....	89
6.2	Vrypová indentační zkouška .....	90
6.3	Statické indentační zkoušky .....	91
6.4	Rentgenová fluorescenční spektroskopie .....	92
7.	Závěr.....	92
Použitá literatura .....		93

## **Přehled použitých zkratk**

**CVD** – Chemical vapour deposition – chemické metody vytvoření tenké vrstvy

**PVD** – Physical vapour deposition – fyzikální metody vytvoření tenké vrstvy

**PACVD / (PECVD)** – Plasma assisted / (enhanced) chemical vapour deposition – chemické metody vytvoření tenké vrstvy za současného působení plazmatu

**LACVD** – Laser assisted chemical vapour deposition - chemické metody vytvoření tenké vrstvy za současného působení laseru

**CAPD** – Cathodic arc plasma deposition – nízkonapěťové reaktivní obloukové odpařování ve vakuu

**$U_s$**  – předpětí na substrátu

**P** – tlak v depoziční komoře

**$T_s$**  – teplota substrátu

**F** – síla

**Load** – zátěž

**Depth** – hloubka



## TEORETICKÁ ČÁST

### Úvod do řešení problematiky

Předmětem této bakalářské práce je hodnocení změn, které nastanou v povrchových vrstvách materiálů a vybraných tenkovrstvých systémů po tepelném zatížení, při současném působení atmosférické koroze. Budeme sledovat změny různých mechanických vlastností, při zatížení vzorků různými teplotami, při použití různých analytických metod, které se používají k hodnocení mechanických vlastností systému tenká vrstva – substrát jako jsou například: vnikací zkoušky s různými hodnotami normálového zatížení, s odlišnými geometrickými a materiálovými charakteristikami indenterů, vrypové zkoušky při použití konstantního i proměnného zatížení, zkoušky pro zjišťování tloušťky tenkých vrstev. Tyto analytické metody jsou ale určeny pro hodnocení standartních tenkovrstvých systémů a bude třeba je optimalizovat s ohledem na působení atmosférické koroze během tepelného zatěžování vzorků za účelem získání co největšího množství relevantních informací o tepelné degradaci. Pro lepší srovnání provedeme měření také na tepelně nedegradovaných vzorcích a následně v diskuzi porovnáme s hodnotami tepelně degradovaných vzorků a na základě tohoto porovnání učiníme závěr z něj vyplývající.

### 1. Základní principy metod deposice tenkých vrstev

V této kapitole se budeme zabývat nejenom samotnými fyzikálními principy deposice tenkých vrstev, ale taktéž předdeposiční přípravě vzorků, která předchází samotnému procesu vytvoření tenké vrstvy na vzorku. Příprava substrátu je velice důležitá součást deposičního procesu, neboť pomocí ní ovlivňujeme vstupní parametry, které se velkou měrou podílí na výsledných vlastnostech celého systému tenká vrstva-substrát. Jednou z nejdůležitějších vlastností které sledujeme je přilnavost (adheze) tenké vrstvy k substrátu. Adheze tenkých vrstev k substrátu závisí hlavně na velikosti a charakteru vazebních sil mezi tenkou vrstvou a substrátem. Tyto vazebné síly jsou výrazně ovlivněny velikostí kinetické energie, kterou předávají atomy a ionty dopadající na povrch deponovaného vzorku. Nastavením deposičních parametrů ovlivňujeme i tuto velikost kinetické energie a tak následně ovlivňujeme velikost a charakter vazebních sil. Dalším významným parametrem ovlivňujícím adhezi je drsnost a čistota povrchu vzorku. Proto musíme věnovat velkou pozornost přípravě vzorku. Při deposičním procesu tenké vrstvy kopírují reliéf povrchu substrátu a veškeré nepravidlosti se zvýrazňují, což je způsobeno preferenčním růstem na ostrých hranách. Z tohoto důvodu potřebujeme připravit hladké povrchy. Vzorky potřebujeme také očistit od veškerých nečistot, k čemuž použijeme chemické čištění – na odstranění makroskopických nečistot i čištění ve výboji (iontový bombard) – na odstranění slabě vázaných atomů a molekul nečistot adsorbovaných na povrchu. Čistota povrchu vzorku během procesu vytváření vrstvy (zejména v počátcích růstu vrstvy) má na adhezi velký vliv.[4]

## 1.1 Mechanické úpravy a čištění

Mechanické čištění je prvním krokem předdeposiční přípravy povrchu vzorku. Začínáme jemným otryskáváním za pomoci broků či jemně sekaných drátů. Pokračujeme broušením vzorků pomocí různých brusiv od hodnot s největší drsností po jemný korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Tímto procesem odstraníme z povrchu vzorku nežádoucí nečistoty a povrchové oxidy. Většinou dochází i k úběru materiálu substrátu, což je až na výjimky nežádoucím efektem.

## 1.2 Chemické čištění

Chemické čištění se používá k odstranění anorganických i organických nečistot. Jsou to většinou nečistoty, které mohou ulpět na povrchu během předchozích výrobních procesů. Tyto nečistoty, se kterými se při čištění setkáváme, lze rozdělit zhruba do dvou základních skupin na ulpělé (cizí) a vlastní. Do podskupiny chemického a elektrochemického čištění dále řadíme například moření, odmašťování, leštění a odrezování.

Ulpělé nečistoty jsou k povrchu vzorku vázány pouze adhezními silami. Do této kategorie patří především veškeré zbytky mastných látek (např.: brusné a lešticí pasty, řezné oleje, chladicí obráběcí kapaliny, vrtací emulze, konzervační látky apod.), kovové nečistoty (kovový prach a kovové třísky z předchozího mechanického obrábění), nerozpustné anorganické nečistoty (prach z ovzduší, grafit, jemně mleté karbidy křemíku použité jako brusivo a další). Protože většina látek je mastných, nazýváme tento proces odmašťováním.

Naopak vlastní nečistoty jsou s povrchem vázány chemickými vazbami. Tyto nečistoty vznikají na povrchu kovu pomocí chemické reakce kovu s prostředím. Zprvce to jsou okuje, což jsou nečistoty vzniklé chemickou korozí při tepelném zpracování kovu a za druhé je to rez, což je směs hydratovaných oxidů kovů, která vzniká nejčastěji při běžné (pokojové) teplotě působením vlhkosti obsažené v atmosféře za pomoci zejména elektrochemických dějů.

### 1.2.1 Odrezování

Odrezování je technologie, kterou používáme k odstranění rzi (předpokladem je přítomnost pouze hydratovaných oxidů, nikoliv okují) z povrchu kovových předmětů. Rez z povrchu můžeme odstraňovat kyselinami a jejich roztoky, nejčastěji používanou kyselinou je kyselina fosforečná  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Roztoky dále mohou obsahovat smáčedla, odmašťovadla a inhibitory koroze. Chemické odrezení můžeme provést prakticky dvěma způsoby. Zprvce můžeme rez odstranit pomocí minerální kyseliny, která obsahuje inhibitory a látky usnadňující penetraci – tuto možnost nazýváme oplachové odrezování. Druhá možnost principiálně spočívá v převedení korozní vrstvy na komplex s vysokou přilnavostí k povrchu kovu. Tento komplex pak vytváří anodickou ochranu povrchu. Odrezování můžeme provádět buď ponorem do lázně, nebo natíráním.

### 1.2.2 Moření

Moření je jeden z nejdůležitějších procesů chemického čištění korozních produktů z povrchu kovů. Odstraňujeme jím jak kovové oxidy vznikající při tepelném zpracování, tak i hydratované oxidy, které vznikají dlouhodobým působením atmosferické vlhkosti na povrch kovu. K odstraňování korozních produktů dochází procesem rozpouštění v minerálních kyselinách, často se používá kyselina sírová ( $H_2SO_4$ ) a kyselina solná (HCl). U některých případů se můžeme setkat i s použitím kyseliny dusičné ( $HNO_3$ ), kyseliny fluorovodíkové (HF) nebo i různé směsi kyselin.

### 1.2.3 Elektrolytické moření

U elektrolytického moření rozlišujeme různé druhy podle způsobu zapojení, druhu proudu a druhu elektrolytu. Proud používáme stejnosměrný nebo střídavý s přepólováním v určitých intervalech. U stejnosměrného proudu můžeme provést zapojení katodické, anodické, katodicko-anodické nebo jako středový vodič. Jako elektrolyt můžeme použít kyseliny, roztoky solí, alkalické látky i taveniny alkalických hydroxidů.

Při katodickém moření je předmět zapojen jako katoda a anodou jsou zde olovené desky. Princip katodického moření spočívá v rozrušování a rozpouštění korozních produktů v kyselině. Tento proces účinně podporuje vodík a to jak mechanicky, tak chemicky. Chemickou podporou procesu rozumíme redukci vyšších oxidů železa na nižší a ty jsou poté lépe rozpustné v kyselině. Mechanická podpora naopak spočívá v odtrhávání korozních produktů pomocí vyvíjeného vodíku. Nevýhodou tohoto zapojení je větší nebezpečí difúze vodíku do povrchu materiálu než při chemickém moření.

Při anodickém moření zapojíme předmět jako anodu, přičemž samotný princip je obdobný jako u katodického zapojení. Na anodě probíhají oxidační děje a vzniká zde kyslík. Výhodou tohoto zapojení je vyloučení nebezpečí vzniku vodíkové křehkosti.

Katodicko-anodickým zapojením se snažíme odstranit nevýhody předchozích dvou zapojení. Předmět nejdřív zapojíme jako katodu, čímž se vyšší oxidy železa zredukují až na oxid železnatý (FeO), který následně po přepólování mořeného předmětu na anodu se snadno rozpouští.

Zapojit mořený předmět jako středový vodič je výhodné, neboť není nutný přímý kontakt mořeného předmětu v proudovém zapojení. Nevýhodou je, že pokud by došlo k porušení kontaktů, mohlo by dojít ke vzniku elektrického oblouku a v důsledku toho i k místnímu přehřátí materiálu mořeného předmětu.

### 1.2.4 Odmašťování

Odmašťováním označujeme proces vedoucí k odstraňování všech druhů ulpělých nečistot. Tyto nečistoty mohou být k povrchu vázány dvojím způsobem – buď pomocí fyzikální adsorpce (např.: látky tukového charakteru) nebo pomocí adhezních sil (drobné anorganické nečistoty, kovové třísky, prach a další). Odmašťovací přípravky mají za úkol tyto nečistoty z povrchu uvolnit, poté je převést do roztoku či emulze a zabránit zpětnému vyloučení na předmětu. Rozdělení odmašťovacích procesů můžeme nahlížet ze dvou hledisek. Podle druhu probíhajících procesů a podle aplikace rozpouštědla či jeho styku s předmětem. Proces odmašťování může probíhat v organických rozpouštědlech, ve vodných alkalických roztocích anebo vodnými tenzidovými prostředky. Do styku s rozpouštědly může předmět přijít ponorem, postřikem, v parách, elektrolyticky, ultrazvukem, tepelně či mechanicky.

### 1.2.5 Problematika oplachování

Při přípravě povrchu a jeho čištění pomocí chemických a elektrochemických metod je velmi důležitá problematika oplachování mezi jednotlivými operacemi i na závěr celého procesu čištění. Při přenosu předmětů z jednotlivých lázní dochází ke ztrátám lázně na povrchu i v dutinách předmětů a také může dojít ke znečištění předmětu nečistotami, které se mohou vyskytovat na hladině. Oplachy mají veliký vliv na celkový výsledný efekt procesu čištění, ale i na stav a kvalitu lázně a tím silně ovlivňují ekonomické hledisko. Proto pokud bychom navrhovali technologii postupu, musíme dbát i na oplachové operace, které jsou důležité. Podle uspořádání rozlišujeme oplachy: postřikem (nehospodárný), ve vaně s občasnou výměnou vody (dochází k nedokonalému oplachu vody), ve vaně s jednoduchou výměnou vody (nejčastější typ), dvoustupňový oplach s protiproudou výměnou vody (nejhospodárnější).

## 1.3 Iontový bombard

Iontový bombard nebo taktéž dopad urychlených iontů je proces, který používáme před vytvářením tenkých vrstev. Tento proces nejčastěji využíváme pro čištění, ohřev a modifikaci povrchu základního materiálu. Tím dochází ke zlepšení zejména adheze, ale i dalších mechanických vlastností následně vytvářené tenké vrstvy. U metody CAPD se na katodě v oblasti katodové skvrny uvolňují ionty při procesu lokálního odpařování při velké ionizaci atomů (Ti, Zr). Dochází zde k vysoké ionizaci, která dosahuje 80-90%. Následně na substrát přivedeme záporné předpětí, díky čemuž uvolněné kladné ionty urychlíme. Během tohoto procesu téměř nedochází ke srážkám, což vede k maximálnímu urychlení iontů, které poté dopadají na substrát. Současně, kvůli lokálnímu přehřevu katody, dojde k uvolňování makročástic katody. Tyto částice poté dopadají na povrch substrátu jako shluky atomů nenataveného materiálu. Interakce částic s povrchem zahrnuje veškeré následující procesy:

#### *Vlivy působící na povrch substrátu:*

- Ohřev

- Desorpce vázaných částic (fyzikálně i chemicky)
- Reaktivní deposice (zvýšení chemické reaktivity adsorbovaných částic)
- Zvýšení pohyblivosti atomů po povrchu substrátu
- Vyrážení sekundárních elektronů
- Odraz dopadajících částic
- Rozprašování povrchových atomů
- Redeposice rozprašených částic

#### ***Vlivy působící pod povrchem substrátu:***

- Ohřev
- Přemístění mřížkových atomů => tvorba mřížkových poruch
- Zachycení pohyblivých částic v mřížkových poruchách
- Implantace částic dopadajících na povrch
- Přemístění částic z povrchu do podpovrchových vrstev

Pomocí iontového bombardu můžeme docílit rozdílných modifikací tenké vrstvy. Hlavním parametrem je energie iontů. Například při nižších hodnotách energií iontů může částečně vznikat vrstva. Pokud ale budeme postupně energii iontů zvyšovat, pak budou moci probíhat procesy čištění, odprašování, naleptávání nebo i implantace částic do podpovrchových vrstev substrátu (při velkých hodnotách energie iontů).[13]

## **1.4 Tvorba rozhraní mezi tenkou vrstvou a substrátem**

Samotný proces tvorby rozhraní mezi tenkou vrstvou a substrátem je nejvíce ovlivněn čistotou na počátku tohoto procesu. Vždy se tedy snažíme dosáhnout co nejčistšího povrchu, abychom dosáhli vytvoření kvalitního rozhraní, protože tenké vrstvy, až na výjimky, povětšinou kopírují povrch substrátu. Dalším velice významným faktorem který ovlivňuje vznik rozhraní mezi tenkou vrstvou a substrátem je kinetická energie dopadajících iontů. Tento fakt staví vrstvy vytvořené pomocí obloukového odpařování nad vrstvami vytvořenými pomocí odprašování. Máme několik druhů vazeb na rozhraní mezi tenkou vrstvou a substrátem, jež ovlivňují odprašované tenké vrstvy:

- Chemická vazba (několik eV) – je nutné, aby atomy byly vzájemně ve vhodné poloze tak, aby mohly navzájem sdílet elektrony.
- Van der Waalova vazba (0,1-0,4 eV) – je důsledkem polarizace mezi atomy
- Elektrostatická vazba – vzniká při vytvoření elektrické dvojvrstvy mezi tenkou vrstvou a substrátem. U některých případech typu rozhraní kov-dielektrikum je srovnatelná s vazbou Van der Waalovou.
- Mechanická vazba – principiálně se jedná o spojení vytvořené zapadáním tenké vrstvy do nerovností povrchu substrátu v rovnoběžném směru s rozhraním.

Dalšími faktory jsou smyková napětí působící na rozhraní tenká vrstva – substrát a mikrostruktura tenké vrstvy – především v blízkém okolí rozhraní. Tato smyková napětí mohou dosahovat vysokých hodnot a jsou způsobovány zejména rozdílnými moduly pružnosti a rozdílnými koeficienty tepelné roztažnosti tenké vrstvy a substrátu. Dále ve vrstvě při deposičním procesu dochází ke vzniku vnitřního pnutí. Pokud se navíc u rozhraní tenké vrstvy a substrátu vyskytuje dutina, a to ať už v tenké vrstvě nebo substrátu, je to nežádoucí jev, v jehož místě může začít vznikat trhlinka. V okamžiku kdy smyková napětí dosáhnou či překročí určitou kritickou hodnotu, Van der Waalova vazba tyto napětí nepřenesa a adheze tenké vrstvy se projeví jako nedostatečná. Pokud se začne oddělovat celá vrstva od substrátu tak hovoříme o porušení adhezivním, pokud trhlinka vznikne buď uvnitř tenké vrstvy, nebo uvnitř substrátu, jedná se o porušení kohezivní.

## 1.5 Metody tvorby vrstev

V průběhu výzkumu v oblasti tenkých vrstev bylo postupně vyvinuto několik metod deposice. Nejzákladnějším a běžně používaným dělením je můžeme rozdělit do dvou kategorií:

- Chemické metody deposice tenkých vrstev – CVD (Chemical Vapour Deposition)
- Fyzikální metody deposice tenkých vrstev – PVD (Physical Vapour Deposition)

Třetí metodou, se kterou se také můžeme setkat, je metoda fyzikálně chemická – PACVD (Plasma Assisted CVD), případně v některých zdrojích ji lze najít pod zkratkou PECVD (Plasma Enhanced CVD). V tomto případě se jedná o metody CVD s asistencí plazmatu, kde probíhající procesy jsou nízko teplotní stejně jako u metody PVD, ale komponenty pro vytvoření tenké vrstvy jsou plynné. Při těchto procesech dochází k důležitým plazmochemickým reakcím.

Obdobně se v poslední době můžeme setkat i s metodou označovanou jako LACVD (Laser Assisted CVD). Zde při deposičním procesu současně působí laserové záření.[11]

### 1.5.1 Tvorba tenké vrstvy pomocí metody CVD

Podstatou této metody je chemická reakce probíhající v deposiční komoře při vytváření tenké vrstvy. Do deposiční komory přivádíme reakční složky v plynném stavu ve formě složitých sloučenin. Vysokými teplotami pak dochází k jejich rozkladu na jednodušší sloučeniny a ke vzniku tenké vrstvy na povrchu substrátu. K rozložení těchto sloučenin ovšem potřebujeme vysoké teploty (okolo 1000°C) což značně snižuje možnosti použití této metody. Omezení se týká velké skupiny materiálů, například na nástroje z rychlořezné oceli nelze tato metoda použít, neboť by došlo k tepelné degradaci základního materiálu a ztrátě požadovaných vlastností.

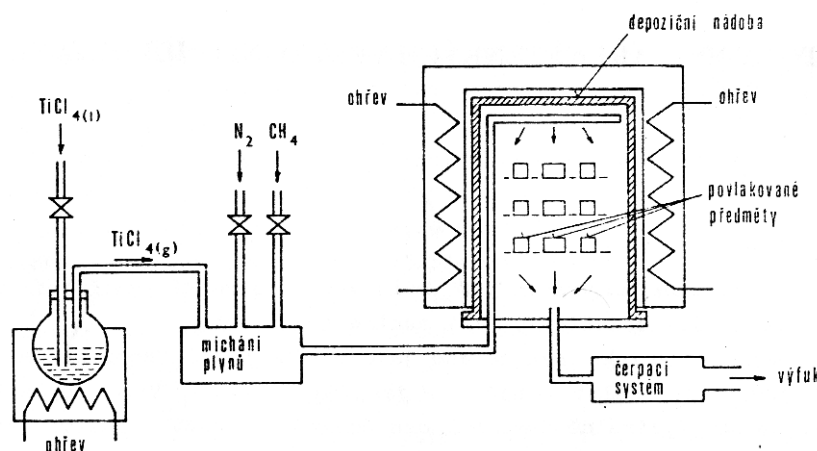
Výhody u metod CVD:

- Difuzní propojení tenké vrstvy a substrátu
- Lepší adheze vyplývající z difuzního propojení
- Větší tloušťka vytvářené vrstvy díky lepší adhezi
- Depozice na složitější tvary, případně i do dutin, díky většímu pracovnímu tlaku

Omezení u metod CVD:

- Energetická náročnost – vyplývá z vysokých deponičních teplot
- Dlouhý pracovní cyklus – další důsledek vysokých deponičních teplot, délka pracovního cyklu je způsobena dlouhou dobou nabíhání na pracovní teplotu deponičního procesu. Stejně tak působí i po deponičním procesu i doba chlazení.
- Ekologické hledisko – při tomto procesu se pracuje s nebezpečnými látkami, jako jsou například boridy, chloridy atd. a je potřeba zabránit úniku zplodin do ovzduší

Z těchto důvodů byly hledány výhodnější metody deponičních procesů. Dnes jsou perspektivními metody PVD a PACVD, která probíhá v plazmatu za sníženého tlaku.



Obr.1: Schéma vytváření tenké vrstvy metodami CVD [3]

### 1.5.2 Tvorba tenké vrstvy pomocí metody PVD

U této metody deponice spočívá princip v získávání atomů deponovaného materiálu z pevných katod. Podle způsobu, kterým z katody získáváme atomy kovu, dělíme metody PVD na dvě skupiny:

- Odpařování
- Odprašování

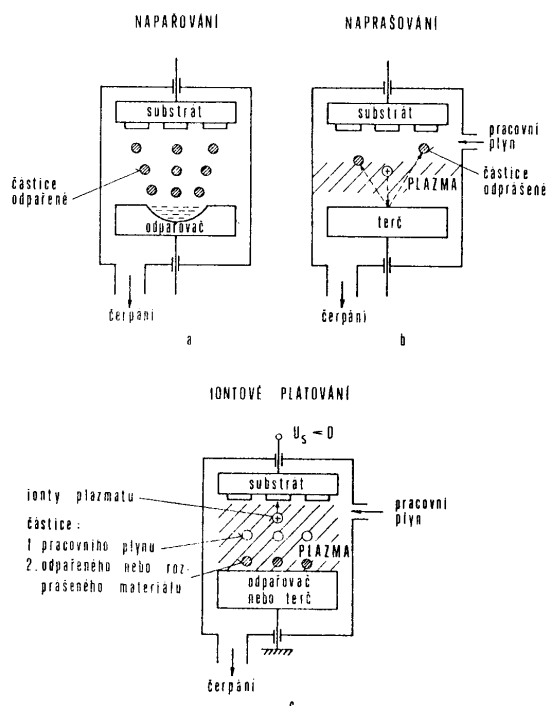
Do samostatné skupiny vyhrazené mimo tyto dvě kategorie se většinou uvádí metoda iontového plátování. Principem této metody je přivedení záporného předpětí na substrát v průběhu deposičního procesu, které způsobí urychlení iontů dopadajících na povrch substrátu. Těto metody můžeme využít při obou výše uvedených metodách.

### Vytváření tenkých vrstev pomocí odpařování

Princip tohoto procesu spočívá v odpařování deponovaného materiálu pomocí tepelné energie a jeho následné kondenzaci na povrchu substrátu. K odpařování materiálu dochází při libovolných teplotách, ale při vyšších teplotách rychlost odpařování silně roste. Naším úkolem je tedy deponovanou látku zahřát na vyšší teplotu, abychom odpařování urychlili. Tohoto cíle můžeme docílit několika způsoby:

- Pomocí Jouleova ohřevu při průchodu proudu (stejnoseměrný nebo střídavý)
- Induktivním ohřevem na principu vířivých proudů
- Elektronovým svazkem
- Pomocí elektrického oblouku – ohřevem katody nebo anody, u tohoto způsobu dosahujeme vysoké ionizace.
- Laserovým zářením

Dříve byly zdroje odpařování založeny na principu ohřevu pomocí Jouleova tepla nebo na induktivním ohřevu. Modernější zdroje pracují, jsou vyvíjeny a zdokonalovány jako progresivní systémy založené na odpařování elektronovým svazkem, elektrickým obloukem nebo laserovým zářením.



Obr.2: Principy deposice tenkých vrstev PVD metodami [1]



### **Vytváření tenkých vrstev pomocí odprašování**

Metoda odprašování je založena na principu odprašování materiálu katody (v literatuře se taktéž můžeme setkat s pojmem terč) energetickými ionty a usazením částic odprašeného materiálu na substrátu. Odprašování probíhá za přítomnosti plazmatu:

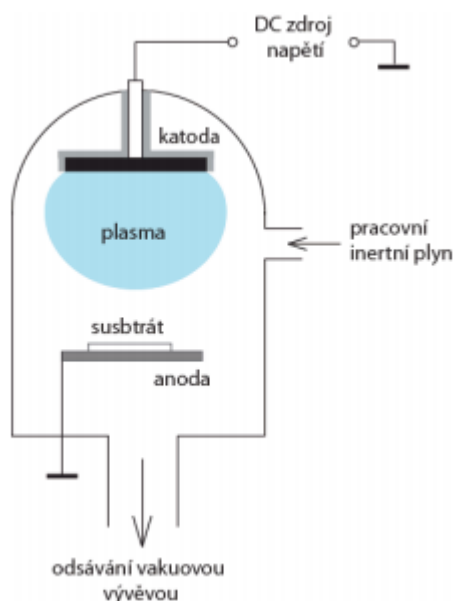
- Inertního plynu – materiálové složení vytvořené tenké vrstvy je obdobného složení jako odprašovaný materiál katodového terče.
- Směsi inertního a reaktivního plynu – reaktivní deposice tenkých vrstev různých chemických sloučenin

Systémy vzniklé odprašováním lze rozdělit do tří základních skupin:

- Diodové a triodové odprašování
- Magnetronové odprašování
- Odprašování s kontrolou růstu vrstev nezávislým iontovým paprskem

### **Diodové odprašování**

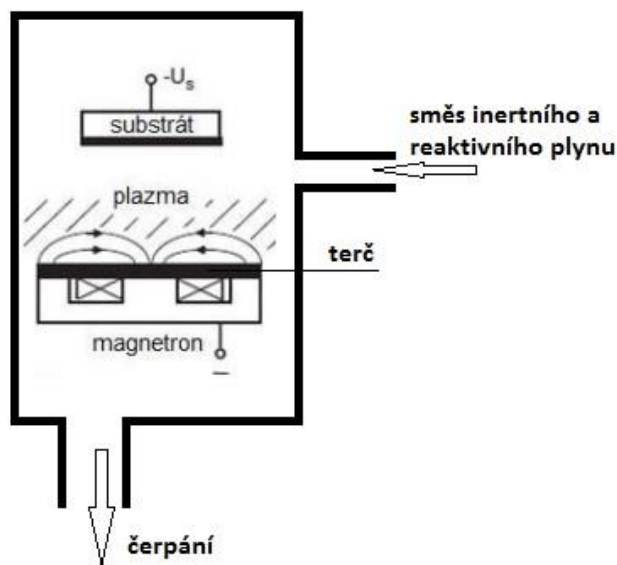
Při diodovém odprašování je terč zapojen jako katoda, substrát jako anoda a plazma vyplňuje celý prostor mezi terčem a substrátem. Toto zapojení způsobuje, že substrát i vytvářená vrstva je vystavena přímému bombardu sekundárních elektronů. Na anodu je přiváděno napětí, které se obvykle pohybuje v hodnotách 1-5 kV. Tímto napětím vytváříme na katodovém terči výkonové zatížení odpovídající hodnotám zhruba od 3 do 10 W/cm<sup>2</sup>. Důležitým parametrem, stejně jako u ostatních metod deposice, je teplota substrátu. U této metody se v závislosti na tlaku pracovního plynu, rychlosti probíhajícího deposičního procesu a chlazení substrátu teplota pohybuje většinou mezi 300 až 500°C.



Obr.3: Schéma diodového odprašovacího systému

### Magnetronové odprašování

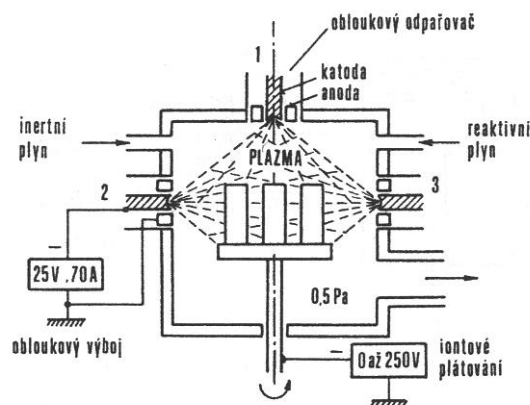
U magnetronového odprašování je terč zapojen jako katoda a kruhový prstenec kolem terče jako anoda. Podstatný je magnetický obvod umístěný pod terčem. Nad povrchem katodového terče poté vzniká uzavřený „tunel“ siločar magnetického pole. Plazma je na rozdíl od diodového odprašování díky magnetickému poli drženo v těsné blízkosti katodového terče. Také můžeme docílit toho, že substrát nebude v přímém kontaktu s plazmatem. Tím snadněji udržíme teplotu substrátu na hodnotách mezi 40-250°C, protože nedochází k bombardování substrátu elektrony.



Obr.4: Schéma magnetronového odprašování [1,2]

### Vytváření tenkých vrstev na principu elektrického oblouku – CAPD

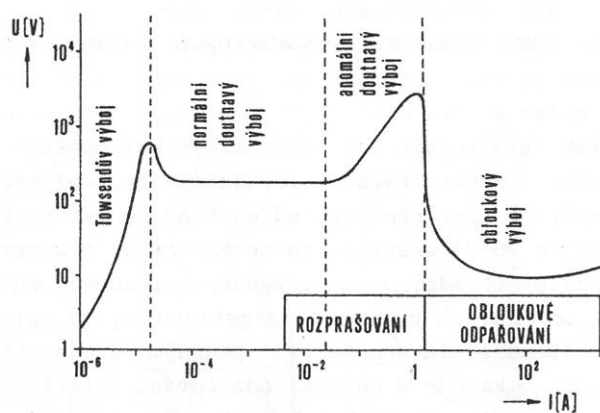
Při vytváření tenkých vrstev pomocí nízkonapěťového reaktivního obloukového odpařování ve vakuu (CAPD- Cathodic Arc Plasma Deposition) dochází pouze k „mikroodpařování“ v oblasti tzv. katodové skvrny. Nedochází tedy k velkoplošnému odpařování katody. Schématické znázornění zařízení pracujícího na tomto principu je patrné z obr.:5. Výhodou tohoto zařízení je možnost umístění většího počtu obloukových odpařovačů do depoziční nádoby, čímž lze zvýšit depoziční objem.



Obr.5: Schématické zobrazení zařízení pro vytváření tenkých vrstev metodou obloukového odpařování katody [1]

### Obloukový výboj za sníženého tlaku

Základem pro pochopení principu metody nízkonapěťového reaktivního obloukového odpařování ve vakuu je vysvětlení dějů, které probíhají v obloukovém výboji.



Obr.6: Typická voltampérová charakteristika stejnosměrného výboje mezi dvěma elektrodami za sníženého tlaku [1]

Obloukový výboj je v současné době nejrozšířenější prakticky využívaný výboj. Oblouk je samostatný typ výboje vznikající při průchodu dostatečně velkého proudu mezi elektrodami. Typická statická voltampérová charakteristika výboje za sníženého tlaku je schematicky znázorněna na obr.: 6. Z obrázku je patrné že při proudech větších než cca 1-10 A přechází doutnavý výboj do elektrického oblouku. Z fyzikálního hlediska je oblouk charakterizován následujícími vlastnostmi: relativně nízkým napětím, vysokými proudovými hustotami, vysokou hustotou částic v oblasti v katodové oblasti výboje, vysokými teplotami a intenzivním světlem, které obsahuje ultrafialové záření, které je nebezpečné pro lidský zrak.

### **Katodová oblast**

Emise částic v obloukovém výboji probíhá prostřednictvím odpařování části materiálu katody do oblasti katody. Katodovou oblast oblouku lze rozdělit na tři charakteristické části:

- Malá plocha kde probíhá odpařování částic, označovaná jako katodová skvrna
- Oblast, v níž dochází k bezsrážkovému urychlení emitovaných elektronů
- Oblast plazmatu kde probíhají procesy ionizace, předávání energie urychlenými elektrony a vzniku plazmatických proudů

### **Oblast katodové skvrny**

Emise částic z katody za sníženého tlaku probíhá v důsledku lokalizace na malou plochu katodové skvrny. Rychlost odpařování závisí na vlastnostech materiálu katody, zejména na složení, teplotě, čistotě, tepelných a elektrických vlastnostech, celkovému proudu oblouku, tlaku a složení pracovního plynu. Odpařované atomy jsou srážkami s elektrony v blízkosti katody ionizovány a urychlovány. Tok částic z katodové oblasti tak obsahuje atomy, ionty a makročástice.

Dále se částice (za předpokladu že střední volná dráha je větší než rozměry depoziční komory) pohybují ve vakuu přímočaře a jejich prostorové rozložení je určeno rozložením počátečních vektorů rychlostí. Tímto prostorovým rozložením je dána homogenita tenké vrstvy na substrátech větších rozměrů.

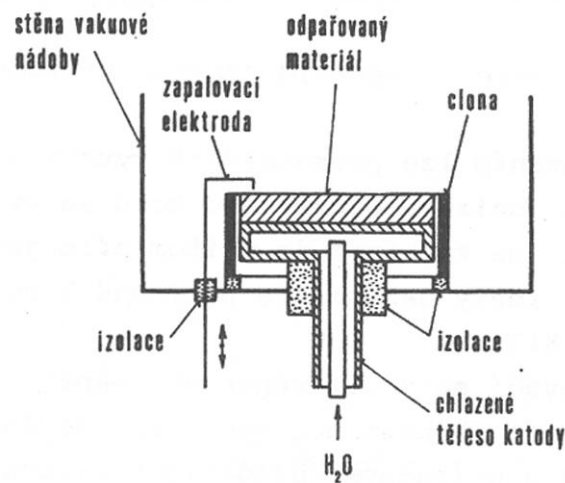
Z výše vyjmenovaných částic, které se tvoří při emisi, mají pro depozici vrstev rozhodující význam ionty, které substrátu předají svou kinetickou energii a ta se přemění na energii nutnou ke vzniku sloučeniny. Potřebnou energii nutnou ke vzniku sloučeniny lze regulovat pomocí velikosti předpětí na substrátu.

### **Iniciace oblouku**

Jedním z nejdůležitějších úkolů je iniciování a udržení obloukového výboje. Existuje řada způsobů iniciace oblouku: přerušení obvodu s proudem, přiblížením elektrod, vysokonapětovým průrazem (v povrchu dielektrika, v plynném prostředí) a odpařením vodivé vrstvy.

### **Obloukový odpařovač**

Pro využití částic odpařených v katodové skvrně elektrického oblouku slouží zařízení s názvem obloukový odpařovač. Schéma tohoto zařízení je patrná z obr.: 7. Konstrukce tohoto zařízení má vliv nejen na jeho provozní parametry a spolehlivost, ale i na výsledné vlastnosti vrstev, jako např. na koncentraci makročástice, strukturu vrstvy či depoziční teplotu.



Obr.7: Základní schéma obloukového odpařovače s lokalizací katodové skvrny pomocí clony [1]

### Výhody a nevýhody metody nízkonapěťového reaktivního obloukového odpařování ve vakuu

Zde si shrneme výhody a nevýhody této metody, přičemž z tohoto výčtu bude snadno pochopitelné proč je tato metoda tak rozšířená a široce používaná.

Výhody:

- Možnost ovlivnění kvality deponované vrstvy (urychlení částic, řízení pomocí napětí, možnost změny energetických toků)
- Vysoká deponiční rychlost
- Vysoká ionizace
- Možnost libovolně rozmístit odpařovače v deponiční nádobě
- Možnost deponovat na velké rovinné plochy
- Vrstvy vytvořené touto metodou mají dobré vlastnosti (dobrá adheze a ořezuvzdornost, zvýšená životnost, nízký koeficient tření, odolnost proti oxidaci)

Nevýhody:

- Nutnost speciálního zapalování
- Tvorba mikročástic
- Vysoké proudové charakteristiky

[1,7,8]

### 1.5.3 Tvorba vrstvy metodou PACVD

Metoda PACVD (Plasma Assisted CVD) je důsledkem vývoje deponičních technologií vytváření tenkých vrstev chemickou cestou se snahou snížit teplotu deponičního procesu. To přineslo rozvoj metod pracujících na principu plazmochemických reakcí.

Chemická reakce probíhá v ionizovaném prostředí. Plyná fáze se sestává nejčastěji ze směsi dvou plynů, které navzájem reagují a vytváří na povrchu substrátu vrstvu daného chemického složení.

## 2. Modifikace a degradace povrchových vrstev

### 2.1 Modifikace povrchových vrstev

#### 2.1.1 Cementace

Při cementaci dochází k syčení povrchu materiálu uhlíkem, nejčastěji se používá u ocelí s nízkým obsahem uhlíku (do 0,2%C). Cementací obohatíme povrchovou vrstvu na přibližně eutektoidní, případně mírně nadeutektoidní obsah uhlíku. Cementace probíhá na principu difuzního procesu za teplot stabilního austenitu (přibližně 900-950°C) z důvodu lepší rozpustnosti uhlíku. Požadovaných vlastností, kterými jsou vysoká tvrdost povrchové vrstvy při současné velké houževnatosti jádra, dosahujeme teprve po následném tepelném zpracování. V tomto případě provádíme kalení a popuštění při nízkých teplotách.

Podle způsobu syčení povrchu rozlišujeme:

- Cementaci v prášku (směs dřevěného uhlí, aktivní uhlí a  $BaCO_3$ ) – jedná se o nejstarší způsob cementace, který má mnoho nevýhod – proces je zdlouhavý a neekonomický. Jeho délku prodlužuje především doba žhání, která je dlouhá z důvodu obtížného prohřevu cementačního prášku, který má nízkou tepelnou vodivost. Navíc dosahujeme nestejných výsledků (např.: různá tloušťka vrstev a s tím spojená rozdílná tvrdost na různých místech cementované součásti). Tyto výsledky jsou důsledkem změn složení prášku a obtížné kontroly cementační atmosféry.
- Cementaci v plynném prostředí (směs  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ) – tento způsob je produktivní, moderní i technologicky výhodný. Můžeme totiž řídit složení i aktivnost cementační atmosféry. Také rychlost celého procesu je větší než u cementace pomocí prášku.
- Cementaci v kapalném prostředí (lázně roztavených chloridových solí s přísadou kyanidů) – Tato metoda není příliš používána pro svou příliš vysokou rychlost nauhličování.

Pokud požadujeme součást nauhličit pouze na nějakém konkrétním místě nebo pokud po procesu cementace má zůstat nějaká část součásti měkká (např.: kvůli obrobitelnosti v následujícím výrobním procesu), tak chráníme tyto povrchy pomocí speciálních past či nátěrů.[5]

#### 2.1.2 Nitridace

Při procesu nitridace sytíme povrch součásti aktivním dusíkem, který získáváme z plynného prostředí (čpavek). Ten je poté adsorbován povrchem oceli a difunduje postupně od povrchu směrem k jádru. Důsledkem toho procesu je vznik velmi tvrdých nitridů a celková tvrdost může dosahovat až hodnot 1200 HV. Oproti cementaci není nutné další tepelné zpracování k potřebné modifikaci povrchu, protože samotný proces nitridace probíhá při nižších teplotách

(cca 500-550°C). Už po samotném procesu nitridace se zvýší odolnost proti opotřebení, korozní odolnost i mez únavy. Proces nitridace probíhá pomaleji, ale můžeme jej urychlit zvýšením teplot. To se ovšem projeví nižší tvrdostí a zvýšením křehkosti. Je tedy nutno dobře zhodnotit co je pro danou aplikaci výhodnější.

Pro dosažení efektivního zvýšení tvrdosti a meze únavy musí nitridovaná vrstva zasahovat alespoň do hloubky 0,2 až 0,3mm, přičemž vytvoření vrstvy o této tloušťce zabere několik desítek hodin. Pokud ovšem potřebujeme docílit pouze zvýšené odolnosti proti korozi, jako zcela postačující bude vrstva o tloušťce 0,04 až 0,06mm a tu je možno vytvořit při teplotách cca 600-700°C za dobu přibližně ½ až 1 hod.[5]

### 2.1.3 Nitrocementace

Principem tohoto procesu je současné sycení povrchu součásti jak uhlíkem, tak i dusíkem, přičemž převládající vliv má uhlík. Teploty nitrocementace se nejčastěji pohybují v rozsahu od 820 do 840°C. V plynném prostředí se používá směsi uhlovodíků a čpavku s výslednou tloušťkou vrstvy 0,3 až 0,4mm při době sycení přibližně 1 až 2 hodiny. V případě kapalného prostředí (solné lázně s přísadou kyanidů) můžeme dosáhnout tloušťky vrstvy 0,2mm do 1 hodiny. Někdy je tento proces nitrocementace v kapalném prostředí označován také jako kyanování. Oceli určené ke zpracování tímto postupem se obvykle pohybují v rozsahu 0,25 až 0,4% obsahu uhlíku. Následně se po nasycení povrchu kalí a popouštějí. Výsledná struktura je pak tvořená uhlíko-dusíkovým martenzitem, zbytkovým austenitem a karbonitridy. Tato vrstva nedosahuje tak vysoké tvrdosti jako je tomu u procesu cementace (zde se pohybujeme pouze v rozmezí 700-800HV), ale díky dusíku, který zrychluje difuzi uhlíku je doba nutná k sycení povrchu podstatně kratší. Také, díky vyššímu obsahu uhlíku v oceli, je pevnost jádra vyšší, a proto stačí nižší tloušťky vrstev vytvořených nitrocementací.[5]

### 2.1.4 Karbonitridace

I u tohoto postupu sytíme povrch součásti současně uhlíkem a dusíkem, zde ovšem převládá vliv dusíku. Proces karbonitridace probíhá v atmosféře čpavku s přísadou uhlovodíků. Teploty se pohybují zpravidla mezi 600 až 630°C. Doba sycení je až 4 hodiny. Při tomto procesu chceme dosáhnout souvislé vrstvy, která bude mít tloušťku cca 0,05mm a tvrdost až 1000HV. I tento proces může probíhat také v kapalném prostředí. Stejně jako u nitridace se součásti po karbonitridaci nekalí a díky tomu jsou deformace menší než při nitrocementaci.

Využití vrstvy karbonitridů se využívá zejména ke zvýšení odolnosti proti opotřebení a zadírání (řezné nástroje, lisovadla, atd.).[5]

### 2.1.5 Implantace

Implantaci provádíme pomocí iontového bombardu, kdy kladným iontům v plazmatu udělíme kinetickou energii záporným předpětím přivedeným na povrch součásti. Pomocí kinetické energie iontů potom tyto ionty vpravíme do povrchových (či mírně podpovrchových) vrstev.

## 2.2 Degradace povrchových vrstev

Obecně existuje 6 základních druhů opotřebení a to:

- Adhezivní opotřebení
- Abrazivní opotřebení
- Erozivní opotřebení
- Kavitační opotřebení
- Únavové opotřebení
- Vibrační opotřebení

Někdy se mezi tyto základní druhy opotřebení řadí i opotřebení chemické, korozní a oxidační a některé zvláštní typy opotřebení, jako je např. rázové opotřebení a difúzní opotřebení.

Uvedené rozdělení samozřejmě představuje jen základní, zjednodušené schéma. V technické praxi se často jednotlivé druhy opotřebení vzájemně kombinují a vzniká tak řada variant.

V našem případě zkoumáme pouze vliv tepelného zatížení na změnu vlastností daného systému tenká vrstva - substrát. Námi zkoumané vzorky nejsou nikterak mechanicky

zatížené. Jsou vystaveny zahřívání v elektrické peci se vzdušnou atmosférou. Testovaný povrch bude během tepelného zatížení ve styku pouze atmosférou v peci. Z výše uvedených důvodů se zaměříme na zkoumání degradace teplotou, překročením popouštěcích teplot za současného působení koroze. Ostatní typy degradace zanedbáme.

### 2.2.1 Koroze

Nejčastěji se setkáváme s korozi v kapalném prostředí, která rychle probíhá i při pokojové teplotě. Do této skupiny řadíme i korozi způsobenou vzdušnou (plynnou) vlhkostí. Jelikož naše měření budou probíhat za zvýšených teplot v suchém prostředí, budeme se zabývat korozi v plynném prostředí.

#### Koroze v plynném prostředí

Ze všech plynů, kterým mohou být materiály vystaveny, je nejvýznamnější kyslík, neboť je jednou z hlavních složek vzduchu. Při styku kovu s plynným kyslíkem dochází k oxidaci, při které vzniká oxid (oxidy) daného kovu.

Reakce kovů s kyslíkem jsou obvykle významné až při zvýšených teplotách, neboť za pokojové teploty probíhají velmi pomalu. Pokud kovový materiál (ocel) koroduje za pokojové teploty na vzduchu, nejedná se o reakci s plynným kyslíkem, nýbrž s kyslíkem rozpuštěným ve vodním filmu (ze vzdušné vlhkosti) přítomném na povrchu materiálu.

Pro další oxidaci je třeba, aby se kyslík z atmosféry mohl transportovat přes oxidickou vrstvu k vlastnímu kovu, nebo aby atomy kovu mohly difundovat k vnějšímu povrchu oxidické vrstvy. Jinými slovy rychlost oxidace je řízena rychlostí transportu kovu a/nebo kyslíku přes oxidickou vrstvu.



Pokud je oxidická vrstva porézní, odprýskává, má špatnou přilnavost k základnímu kovu, popřípadě pokud je oxid těkavý a postupně sublimuje nebo se taví, v takových případech oxidace probíhá přibližně konstantní rychlostí. Takový materiál není při dané teplotě příliš odolný proti oxidaci. Toto chování je typické pro železo za vysokých teplot (1000°C).

Naproti tomu pokud je vrstva hutná a kompaktní, tzn. že dobře chrání povrch kovu, rychlost oxidace se postupně s časem snižuje, neboť transport atomů kovu a kyslíku se děje přes stále silnější vrstvu. Takové chování je typické pro oceli legované chromem, křemíkem a hliníkem, u nichž je odolnost proti vysokoteplotní oxidaci způsobena tvorbou kompaktních povrchových vrstev obsahujících vedle oxidů železa rovněž oxidy uvedených prvků ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Takové oceli se nazývají žáruvzdorné.

Existuje mnoho dalších druhů koroze jako např.: biologická, elektrochemická, půdní, ale ty mají pro naše experimenty zcela zanedbatelný vliv, a proto se jim zde nebudu věnovat.

### 3. Metody hodnocení vlastností systémů tenká vrstva-substrát

Všechny tenké vrstvy jsou charakteristické svou velmi malou tloušťkou (několik  $\mu\text{m}$ ). Vlastnosti materiálu jsou výrazně jiné díky skutečnosti, že jeden rozměr je výrazně zmenšen.

Toto zmenšení je výhodné pro miniaturizaci (např.: elektrotechnika). Tenké vrstvy svými vlastnostmi také ovlivňují interakce pevných látek s okolním prostředím, které probíhají na jejich povrchu.

#### 3.1 Systém tenká vrstva-substrát

Pojem systém tenká vrstva - substrát byl zaveden v okamžiku, kdy se tloušťka materiálu snížila natolik, že tenká vrstva mění své vlastnosti oproti objemovému stavu. Fyzikální vlastnosti tenké vrstvy se mohou tedy výrazně lišit od vlastností téže látky v objemovém stavu. U tenkých vrstev má zásadní vliv na vlastnosti systému také substrát, na kterém je vrstva nadeponována. Ke změně vlastností nebo fyzikálních jevů dochází též při změně tloušťky vrstev. Proto se z tohoto hlediska, které je v úvahách a experimentech rozhodující, mění význam pojmu tenká vrstva. Můžeme tedy uvést tyto základní charakteristiky tenkých vrstev:

- Vrstvy o tloušťkách v řádu  $\mu\text{m}$ (1-25) – spadají do oblasti modifikace mechanických vlastností (otěruvzdornosti a antikorozi ochrany apod.)
- Vrstvy o tloušťkách v řádu stovek nm – spadají do oblasti, kde jsou významné optické interferenční jevy (např.: antireflexní úpravy)
- Vrstvy o tloušťkách v řádu nm – spadají do oblasti, kde jsou významné rozměrové efekty vodivosti
- Extrémně tenké vrstvy (monoatomární, nesouvislé, 1Å-1nm) – spadají do oblasti,

kde jsou významné problémy týkající se změn výstupní práce s tloušťkou vrstvy nanášené na podložku

Základní rozdíly odlišující tenkou vrstvu od kompaktního materiálu jsou ve změnách krystalové struktury, elektronové struktury a dalších vlastností. Tenká vrstva často nemá krystalovou strukturu jako stejná látka v kompaktní formě. Souvisí to také s faktem, že většina fyzikálních metod přípravy tenkých vrstev je ve své podstatě nerovnovážná, a tak i vznikající vrstva není většinou v rovnovážném stavu.

Prakticky všechny mechanické vlastnosti jsou závislé na krystalové struktuře látky. U látek ve formě tenkých vrstev jsou patrné změny vlastností oproti látkám v kompaktním stavu.

Bylo zjištěno, že např. pevnost v tahu tenkých vrstev často vysoko převyšuje i pevnost speciálně zpracovaných kompaktních materiálů. Tenká vrstva má jiné vlastnosti co do plastické deformace, mikrotvrdosti atd. To také souvisí s počtem a charakterem defektů ve vrstvě.

### 3.2 Mikrostruktura tenkých vrstev

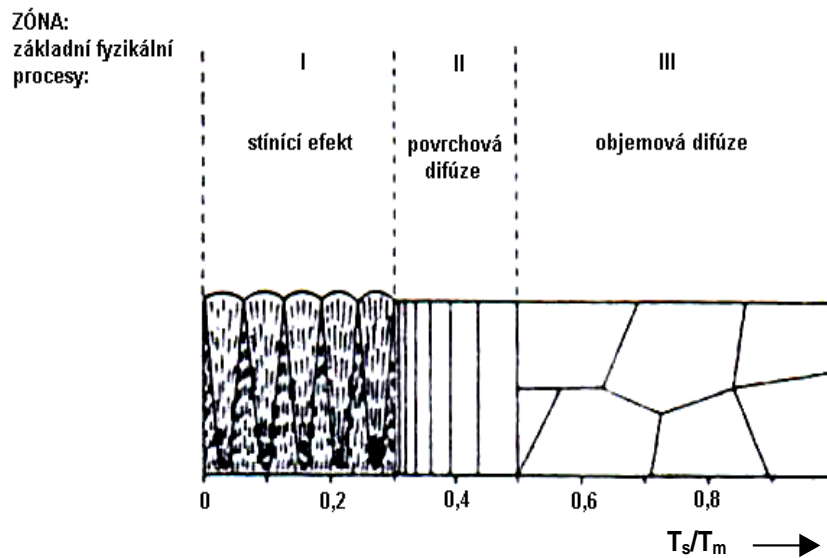
Při vytváření tenké vrstvy musíme vždy zohlednit dva základní soubory faktorů. Zaprvé substrát (teplota, drsnost, složení, čistota a další) a za druhé dopadající částice (kinetická energie, koncentrace, aktivace). Tyto faktory ovlivňují celý proces růstu vrstvy a tím vlastně jak mikroskopické tak i makroskopické vlastnosti.

Mezi nejdůležitější vlastnosti vrstvy patří její mikrostruktura, které zahrnuje uspořádání, tvar a rozměry krystalitů vrstvy, hustotu defektů, přítomnost pórů apod. Mikrostruktura tenkých vrstev v podstatě rozhoduje o výsledných mechanických vlastnostech vytvářených vrstev. Vznik značně rozdílných mikrostruktur tenkých vrstev vytvářených za různých depozičních podmínek přímo souvisí se změnami mechanismu růstu vrstev.

Pro pochopení závislosti mikrostruktury tenkých vrstev na dvou základních parametrech  $T_s$  (teplota substrátu) a  $p$  (tlak pracovního plynu, kterým řídíme energii dopadajících částic), bylo vypracováno několik základních modelů mikrostruktury tenkých vrstev.

#### Model mikrostruktury podle Movčana a Děmčišina

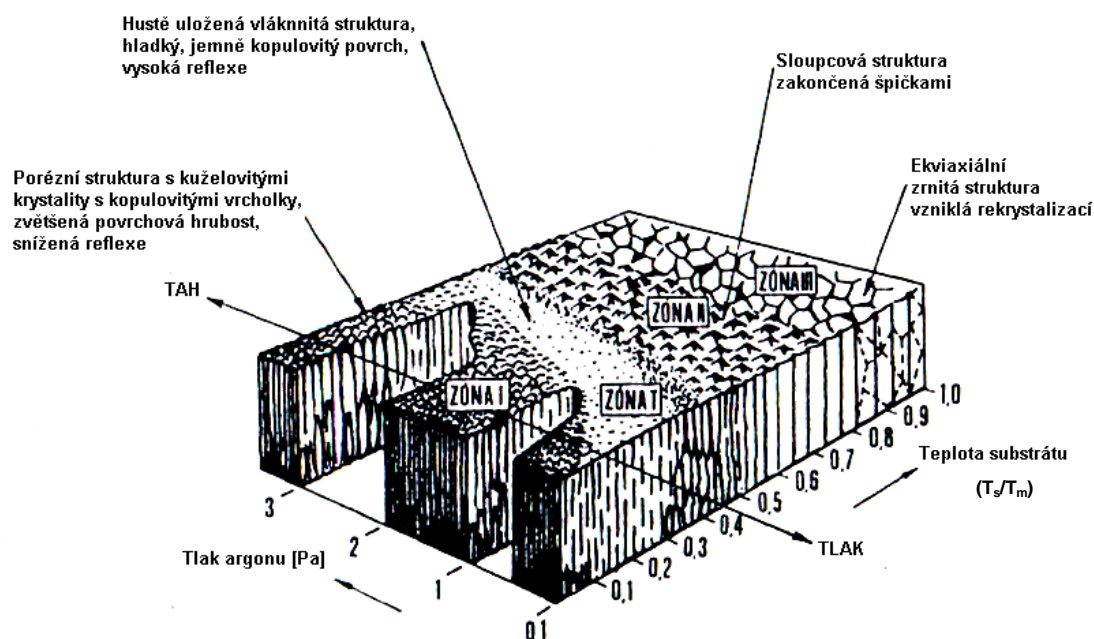
Prvním modelem mikrostruktury byl model vypracovaný Movčanem a Děmčišinem pro vrstvy odpařované. Tento model je založený na tepelně indukované pohyblivosti. Mikrostruktura vrstev se silně mění s poměrem  $T_s/T_m$ , kde  $T_m$  je teplota tání vrstvy. Z obrázku je patrné, že celý interval teplot  $T_s/T_m$  můžeme rozdělit na tři charakteristické zóny, které se výrazně liší mikrostrukturou (hustotou a tvarem krystalitů) vytvářených vrstev. Typ mikrostruktury vrstev v jednotlivých zónách přímo souvisí s převládajícím vlivem základních fyzikálních procesů na substrátu – stínění mezi rostoucími krystalitami v důsledku nulové povrchové pohyblivosti absorbovaných atomů (zóna I), povrchová difúze (zóna II) nebo objemová difúze (zóna III).



Obr.8: Model mikrostruktury odpařovaných vrstev dle Movčana a Děmčíšina [11]

### Model mikrostruktury podle Thortona

Druhý model mikrostruktury byl vypracován Thortonem pro kovové odprašované vrstvy. Vychází z předchozího modelu a je založen na pohyblivosti indukované teplotou  $T_s$  a zahrnuje efekt tlaku inertního pracovního plynu  $p$ . Tento model je znázorněn na obrázku\*. Obsahuje navíc tzv. tranzitní zónu T, která leží mezi zónou I a II. Vrstvy vytvořené v této zóně mají obtížně definovanou, ale velmi hustě uloženou vláknitou bezporézní mikrostrukturu, která vrstvám dává zcela mimořádné fyzikální vlastnosti. Např. vrstvy nitridu titanu vytvořené v zóně T vykazují podstatně vyšší mikrotvrdost než vrstvy vytvořené v zóně I. Lze očekávat, že vrstvy jiného složení než TiN v zóně T budou vykazovat zcela mimořádné hodnoty jiných fyzikálních vlastností, např. elektrických, tepelných, optických a dalších. Zóna T vzniká za mimořádných fyzikálních podmínek. Leží v oblasti teplot  $T_s/T_m$ , které tvoří spojitý přechod mezi zónou I charakterizovanou nulovou povrchovou pohyblivostí kondenzujících a adsorbovaných atomů a zónou II charakterizovanou plně rozvinutou povrchovou pohyblivostí adsorbovaných atomů.



Obr.9: Model mikrostruktury navržený Thorntonem [12]

Thorntonův model mikrostruktury byl v roce 1984 ještě rozšířen Messierem a kolektivem. Messier zde zavádí třetí rozměr – předpětí na substrátu  $U_s$ , které dobře kvantitativně charakterizuje pohyblivost indukovanou bombardováním substrátu a vytvářené vrstvy urychlenými ionty [11, 12].

Charakter nukleace tenké vrstvy je dán zejména předpětím na substrátu  $U_s$ , tlakem plynu v komoře  $p$  a teplotě substrátu  $T_s$ . Podle různých poměrů mezi parametry nastává jeden ze tří mechanismů: [1]

- Wan der Marweův – Postupná tvorba jednotlivých monovrstev
- Volmer-Weberův – Ostrůvkový charakter vrstev
- Stranski-Krastanovův – Nejdřív vznikne celistvá monovrstva a až na ni se vytváří ostrůvky

Pro nízkonapěťové reaktivní obloukové odpařování ve vakuu dosud nebyl vytvořen žádný odpovídající model vzhledem ke složitosti celého deposičního procesu.

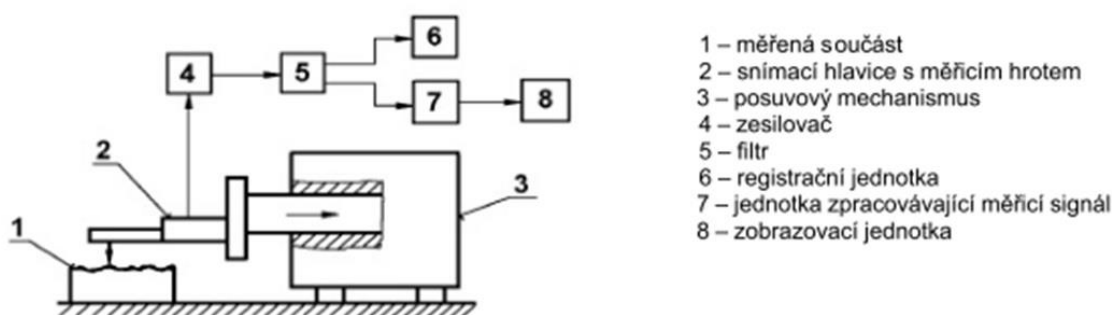
### 3.3 Mechanické vlastnosti a jejich zjišťování

#### 3.3.1 Tloušťka tenké vrstvy

Je jedním ze základních parametrů, které ovlivňují fyzikální vlastnosti systému tenká vrstva substrát, a můžeme ji měřit několika rozdílnými způsoby.

## Profilometr

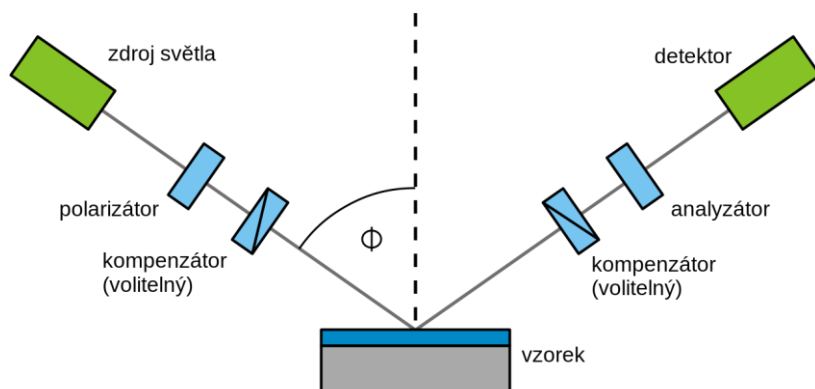
Profilometr je měřicí zařízení určené ke zjištění profilu povrchu zkoumaného vzorku, z toho pak vyplývající drsnosti povrchu. V případě systému tenká vrstva – substrát jej také můžeme využít právě pro měření tloušťky tenké vrstvy. Principiálně můžeme profilometry rozdělit do dvou skupin, kontaktní (mechanické) a bezkontaktní (optické – např.: laserový profilometr nebo pomocí konfokálního mikroskopu). V případě mechanického profilometru se diamantový hrot pohybuje nejdříve vertikálně v kontaktu se vzorkem a poté laterálně přes celý vzorek. Zaznamenává se výška hrotu od povrchu vzorku, tento signál je pak digitálně zpracován, analyzován a zobrazen na monitoru. Výhodami kontaktního profilometru jsou použitelnost na prakticky všechny materiály a nevyžaduje žádné optické a magnetické vlastnosti.



Obr.10: Schéma kontaktního profilometru

## Elipsometr

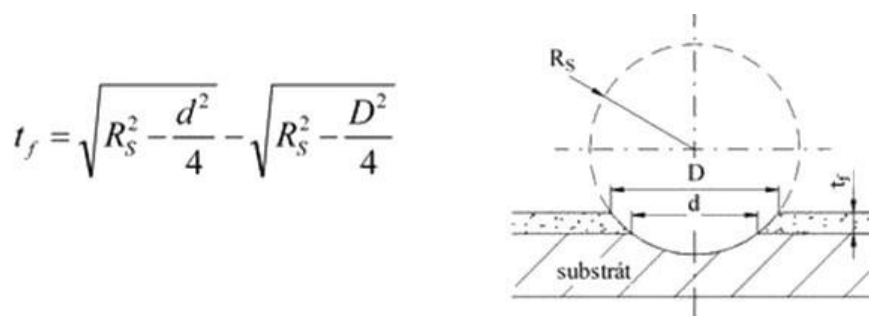
Elipsometr je přístroj pro měření tloušťky a indexu lomu tenkých vrstev. Umožňuje nekontaktní způsob změření tloušťky, indexu lomu a indexu absorpce tenké vrstvy nebo složitějších multivrstev. Jedná se o optickou metodu měření pomocí změn polarizace světla při odrazu od vzorku.



Obr.11: Schéma elipsometru

## Kalotest

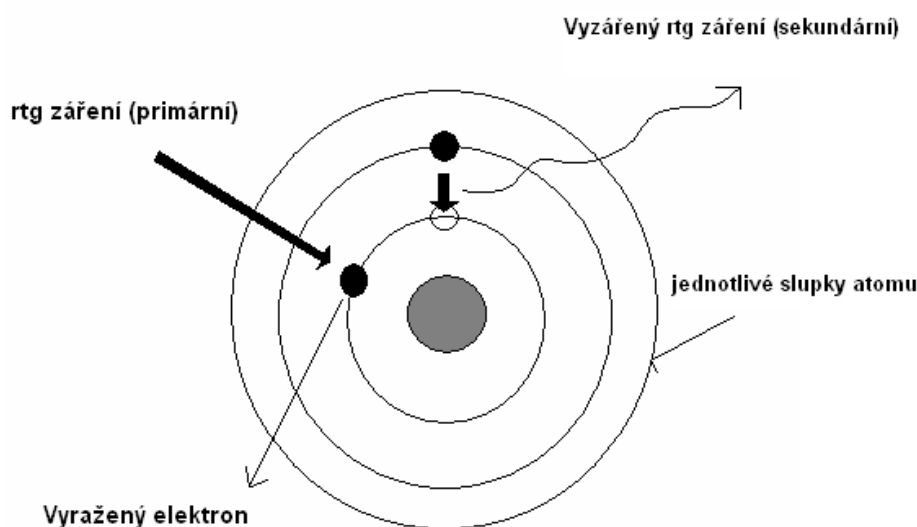
Princip měření tloušťky pomocí kalotestu spočívá v probroušování leštěné ocelové kuličky do povrchu vzorku. Na otáčející se kuličce je nanesena diamantová pasta. Postupem času dochází k probroušení vrstvy (vrstev) a části povrchové vrstvy substrátu. Ve vzorku nám po broušení vznikl kulový vrchlík, jež se na průmětu zobrazí jako mezikruží. Tloušťka vrstvy (vrstev) se vypočte ze změřených průměrů mezikruží a z průměru ocelové kuličky. Tuto metodu lze použít i pro měření tlouštěk jednotlivých vrstev sendvičových vrstev, multivrstev, případně mezivrstvy (například při korozi).



Obr.12: Vzorec pro výpočet tloušťky vrstvy a schéma metody kalotest [1]

## Rentgenová fluorescenční spektroskopie

Jedná se o metodu založenou na sledování vyzářeného (sekundárního) rentgenového záření. Atomy vzorku ionizované primárním rentgenovým zářením rychle zaplňují mezery po uvolněných elektronech z vyšších slupek z metod uvolnění energie je vysílání charakteristického rentgenového záření (viz. obr.: 16). Zářivý přechod látky na základní elektronové hladiny se nazývá luminiscence a nastává-li rychle jedná se o fluorescenci.



Obr.13: Schéma procesu primárního RTG záření v materiálu a vyzáření sekundárního RTG záření.

Zdrojem rentgenového záření je rentgenka. Primární rentgenové záření dopadá na vzorek a budí sekundární fluorescenční rentgenové záření.

Detektory rentgenového záření:

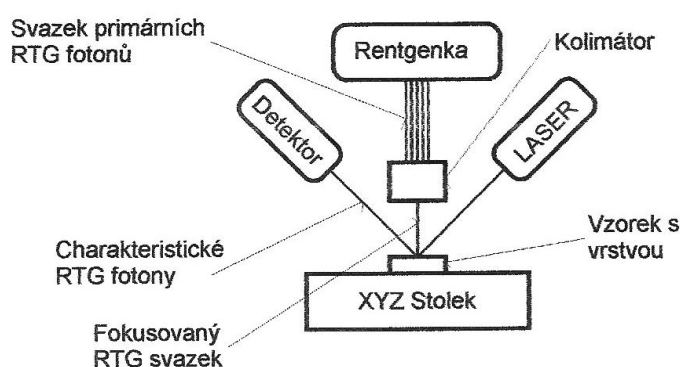
- Plynové detektory - pracují na principu ionizace plynu vstupujícím rentgenovým zářením
- Scintilační detektory - Jodid sodný aktivovaný thaliem NaI(Tl) je podstatou detektoru pro detekci  $\gamma$  a krátkovlnného rentgenového záření
- Polovodičové detektory - křemík deponovaný lithiem

Analytické využití:

Rentgenové fluorescenční spektroskopie používáme v kvalitativní, ale převážně kvantitativní elementární analýze prvků od protonového čísla 11. Je to multiprvková nedestruktivní forma testování. Použití metody je univerzální, od metalurgie a strojírenství, přes medicínu až po kontrolu životního prostředí. Lze analyzovat i jiné než tuhé materiály.

Rentgenové fluorescenční spektroskopie může být také použito pro vyhodnocení tloušťky vrstev (např.:TiN). Touto nedestruktivní metodou, při které atomy nebo molekuly zkoumané látky absorbují fotony RTG záření určité energie a emitují fotony charakteristického záření (pozice intenzit spektrálních čar), lze pak vhodnou kalibrací přesně stanovit tloušťku tenké vrstvy (jednotlivých vrstev - multivrstvé systémy) nebo chemické složení.

Výhodou této metody je rychlé, nedestruktivní a relativně přesné měření tloušťky jednotlivých tenkých vrstev i multivrstvých systémů a jejich chemického složení. Nevýhodou je pak nezbytná kalibrace (drahé kalibry) a nemožnost proměření některých vrstev, zejména obsahující prvky s nízkým protonovým číslem.



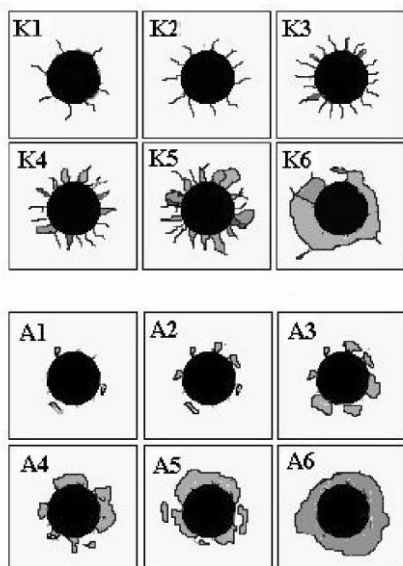
Obr.14: Schéma měření pomocí rentgenové fluorescence

### 3.3.2 Statické vnikací zkoušky

Do této kategorie řadíme zkoušky, kdy zatlačujeme indentor do povrchu vzorku. Jako důsledek lokálních deformací a napětí se vytvářejí trhliny. Právě odolnost systému proti vzniku a šíření trhlin odpovídá adhezi. Vnikací metody lze dle principu měření rozdělit do dvou skupin: 1- sledování rozměru trhlin a jejich charakter, 2-závislosti rozvoje trhliny na

zatížení. Indentorem může být diamantový hrot běžně používaný při zkouškách tvrdosti dle Rockwella, Vickersův či Knoopův hrot.

Hodnocení vtisků spočívá v jejich rozdělení do skupin s přiřazenými kohézními a adhezními čísly. Hlavní předností této metody je její dostupnost a jednoduchost. A to při malých požadavcích na přesnost použitých přístrojů.



Obr.15: Hodnocení porušení okolí Rockwellova vtisku [6]

Dále vnikacími zkouškami můžeme určit mikrotvrdot a nanotvrdot. Při nanoindentaci používáme řádově menších zátěží než zkoušky mikrotvrdoti. Velikosti vtisků jsou v řádu stovek nm. Tyto testy umožňují měřit hloubku vtisku během zatěžování. Z hloubky průniku stanovujeme takzvanou dynamickou tvrdost. Výhodou této metody je zjištění poměru elastické a plastické deformace tenké vrstvy a natolik malý rozměr vtisku, že nemusí dojít k ovlivnění vlastnostmi substrátu.

V experimentální části této práce budeme pracovat s nanoindentorem Shimadzu DUH-202, který má 8 různých módů nastavení ve kterých lze měřit. Během experimentu budeme využívat mód 2 a mód 7.

## Mód 2

U módu 2 probíhá zatěžování zvolenou rychlostí až do maximálního zatížení, taktéž zvoleného. Následuje zvolená časová prodleva a poté probíhá odlehčování indentoru. Po celou dobu jsou zaznamenávána data. Výstupem je indentační křivka, ze které je možno zjistit nejenom tvrdost, ale i další vlastnosti materiálu, např.: podíl plastické a elastické deformace. V tomto módu se hodnota tvrdosti vypočte následovně:

$$DHV_2 = \frac{L_{max}}{A_f} = \frac{k \cdot L_{max}}{h_f^2}$$



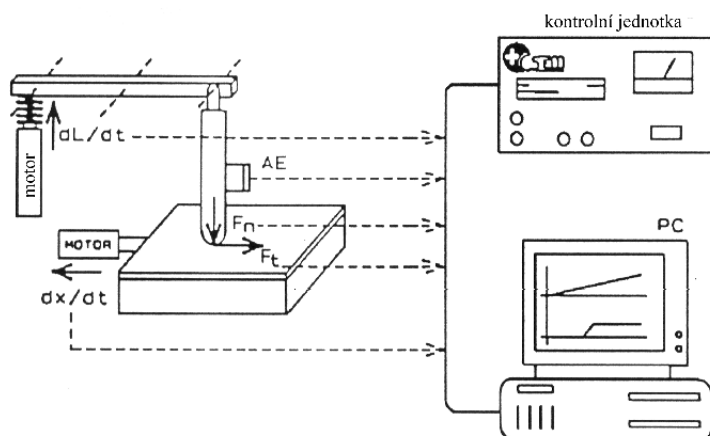
kde  $DHV_2$  je hodnota nanotvrdosti při měření módem 2, „ $L_{max}$ “ je velikost maximálního zatížení, „ $A_f$ “ je plocha vtisku po odlehčení, „ $h_f$ “ je hloubka proniknutí indentoru a „ $k$ “ je konstanta tvaru indentoru.

## Mód 7

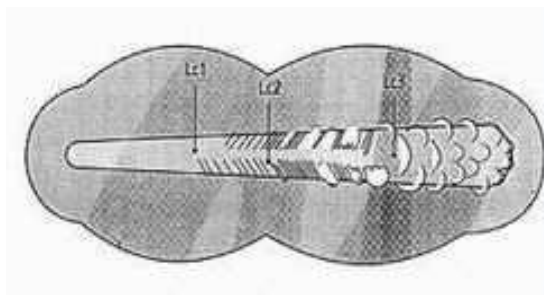
U módu 7 probíhá postupné zatěžování v krocích, kterých může být až 20, s prodlevou 1 až 10s do zvoleného zatížení a po každém kroku zatěžování následuje úplné odlehčení. Velikost zatížení jednoho kroku se určí vydělením konečného zatížení počtem nastavených cyklů. Zde lze sledovat elasticko-plastické chování materiálu v jednotlivých krocích, a tím i chování materiálu do hloubky.[1,13]

### 3.3.3 Vrypové vnikací zkoušky

Pro měření používáme přístroj zvaný scratch-tester. Metoda spočívá ve vytváření pnutí na rozhraní mezi tenkou vrstvou a substrátem. Diamantový hrot přiložíme na povrch vzorku a vzorek uvedeme do vodorovného pohybu konstantní rychlostí. Pnutí na rozhraní je vyvoláno právě tímto pohybem, přičemž vytváříme vryp konstantní nebo v čase se zvyšující silou. Zatížení zvyšujeme do předem stanovené hodnoty. Právě hodnota zatížení, kdy došlo k odtržení, je měřítkem adheze. Jedná se o často užívanou zkoušku pro zkoušení adheze povrchových vrstev. Výhodou metody je její univerzální použitelnost, a proto ji můžeme použít pro hodnocení jak organických tak anorganických, metalických i keramických vrstev. Přístrojem zaznamenáváme a vyhodnocujeme normálovou sílu  $F_n$ , tangenciální sílu  $F_t$ , hodnotu frikčního koeficientu  $\mu = F_t / F_n$  a signál akustické emise (AE). Akustická emise jsou vlny produkované praskajícím materiálem při uvolňování napětí. Vyhodnocení zkoušky provádíme také pomocí světelných či elektronových mikroskopů.[10]



Obr.16: Schematické znázornění vrypové zkoušky;  $F_n$  - normálová síla,  $F_t$ - tangenciální síla působící ve směru pohybu vzorku, AE - signál akustické emise,  $dx / dt$  - rychlost posuvu vzorku,  $dL / dt$  - rychlost zvyšování síly



Obr.17: Schéma vzniklého vrypu

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4. Hodnocení vlastností a chování vybraných systémů tenká vrstva substrát před tepelným zatížením

#### 4.1 Zkoumané vzorky

Během tohoto experimentálního programu budeme srovnávat tři následující vzorky.

##### Ti-N – ocel ČSN 19 856.4

Prvním vzorkem je substrát z rychlořezné oceli 19 856.4 s tenkou vrstvou tvořenou nitridem titanu.

Ocel ČSN 19 856.4 (DIN: S6-5-2-5) - jedná se o vysoce výkonnou rychlořeznou ocel s odolností proti popouštění a tvrdosti za vyšších teplot, s dobrou odolností proti opotřebení, ale se zvýšenou náchylností k oduhlíčení. Používá se pro velmi namáhané nástroje k obrábění oceli a oceli na odlitky, materiálů těžko obrobitelných, tvrdé šedé litiny a podobně. Z nástrojů jsou to například frézy, vrtáky, výstružníky, záhlubníky, závitníky a další.

Přibližné chemické složení v procentech [%]

C	Mn	Si	Cr	W	Mo	V	Co	P (max.)	S (max.)
0,8-0,9	0,45	0,45	3,8-4,6	5,5-7	4,5-5,5	1,5-2,2	4,3-5,5	0,035	0,035

##### Ti-Al-N – ocel ČSN 19 856.4

Druhým vzorkem je taktéž substrát z rychlořezné oceli ČSN 19 856.4, tentokrát ale s tenkou vrstvou Ti-Al-N, která se vyznačuje především vyšší tvrdostí oproti vrstvě

Ti-N. Substrát je stejný jako u prvního vzorku, tudíž ho není nutné znovu popisovat.

## Ti-Al-N – slinutý karbid wolframu

Třetím a zároveň posledním zkoumaným vzorkem je vrstva Ti-Al-N na substrátu ze slinutého karbidu wolframu. Zde máme stejnou tenkou vrstvu jako v předchozím případě a odlišný substrát.

Slinutý karbid wolframu – HC – K20 – H10.

Vlastnosti a chemické složení v hmotnostních procentech [hmot. %]

Pevnost v ohybu [N.mm <sup>-2</sup> ]	Tvrdość (HV <sub>30</sub> )	Měrná hmotnost [g.cm <sup>-3</sup> ]	Podíl WC [hmot. %]	Podíl TiC [hmot. %]	Podíl Ta(Nb)C [hmot. %]	Podíl Co [hmot. %]
1 850	1 600	14,70	91,5	-----	1,5	7,0

Použití pro frézování oceli, ocelolitiny, korozivzdorných ocelí a šedé litiny nižšími až středními řeznými rychlostmi při méně stabilních podmínkách obrábění. Vysoká houževnatost.

### 4.2 Podmínky zatěžování

V této podkapitole se budeme věnovat podmínkám zatěžování jak k tepelné degradaci materiálu, tak i hodnotám zatížení použitého při měření na jednotlivých přístrojích.

Při statických vtiscích na scratch testeru byly používány dva indentory, Vickersův a Rockwellův. Vtisky byly prováděny v řadě za sebou s dostatečnými rozestupy, aby nedošlo k ovlivnění od předchozí indentace, s rozdílnými hodnotami přítláčné síly – 20, 40, 60, 80, 100, 150 a 200 [N]. Při tomto zatěžování bylo použito progresivní zatěžování – tedy postupné přitlačování hrotu od nulové přítláčné síly do finální zvolené síly.

Při vytváření vrypů pomocí vrypové indentační zkoušky byl použit pouze Rockwellův hrot, protože Vickersův hrot je nevhodný nejen z hlediska tvorby vrypu, ale především by došlo velmi rychlému opotřebení a nevratnému poškození hrotu. Zde bylo taktéž využito progresivního zatěžování, ale vždy za stejných podmínek a to sice od 0 do 80 [N].

Nanoindentor mód 2. V tomto módu, kdy dochází pouze k postupnému kontinuálnímu zatížení rovnou na finální zátěž, prodlevě a odlehčování taktéž kontinuálně, bylo provedeno měření ve třech rozdílných zatíženích – 200, 25, 5 [g]. Jako indentoru bylo využito Vickersova hrotu.

Nanoindentor mód 7. Zde dochází k cyklickému zatěžování vzorku nanoindentací tak, že finální zátěž je rozdělena počtem kroků, které nejsou pevně dané a je možno jejich počet zvolit. Zvolili jsme v rámci tohoto experimentálního programu dvacet kroků a pouze jednu velikost zátěže – 200 [g]. Průběh cyklické nanoindentace pak probíhal následovně – nejprve proběhlo zatížení vzorku 1/20 finální zátěže, tedy 10g – což je velikost jednoho kroku, následovala zvolená prodleva o velikosti 10 [s] a postupné odlehčování téměř k nule. Pouze „

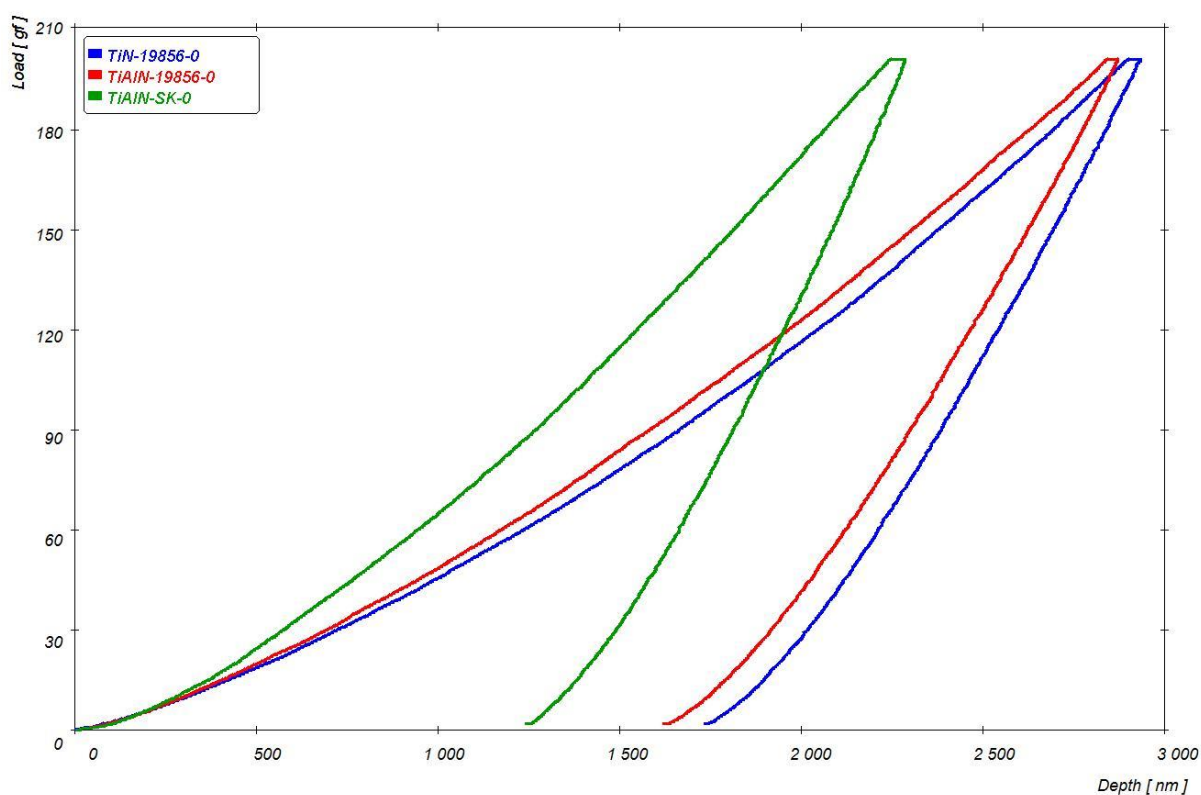
téměř “ a nikoliv na nulu, neboť jsme chtěli zabránit možnému odlehnutí indentoru od vzorku a následnému ovlivnění naměřených výsledků.

I zde byla desetivteřinová prodleva. Ve druhém kroku následovalo zatížení 2/20 finální zátěže (20[g]), prodleva, odlehčení, prodleva. Následující kroky pokračovaly ve stejném smyslu až do posledního kroku, kdy byl vzorek zatížen finální zátěží a posléze odlehčení. Výhodou tohoto módu je možnost sledovat změny vlastností povrchu vlivem cyklické indentace, nejvíce zpevňování nebo odpevňování materiálu.

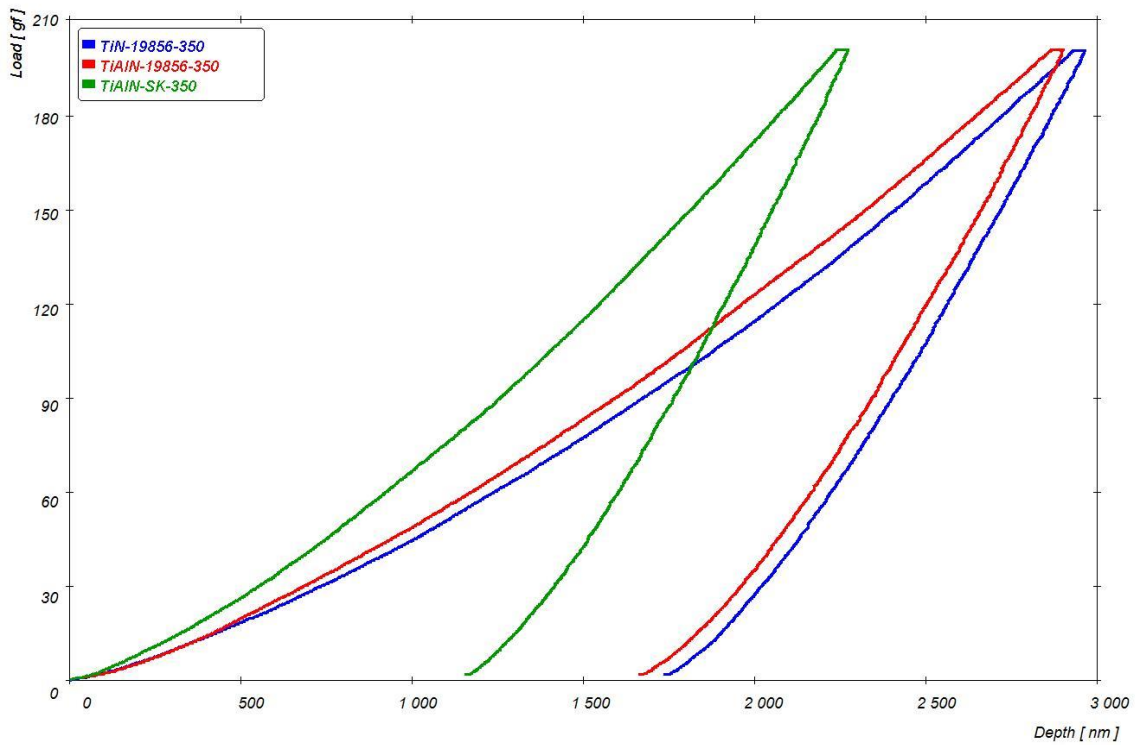
Tepelná degradace materiálu proběhla v elektrické indukční peci za současného působení atmosférické koroze při teplotě 350 a 550 [°C] s dobou výdrže v peci po dobu jedné hodiny. Pro bližší upřesnění, vzorek byl do pece vložen až po dosažení zátěžné teploty a přesně po jedné hodině byl vyjmut z pece a byl ochlazován na vzduchu až do snížení teploty na pokojovou teplotu, 20 [°C].

## 5. Hodnocení vlastností a chování vybraných systémů tenká vrstva substrát po tepelném zatížení

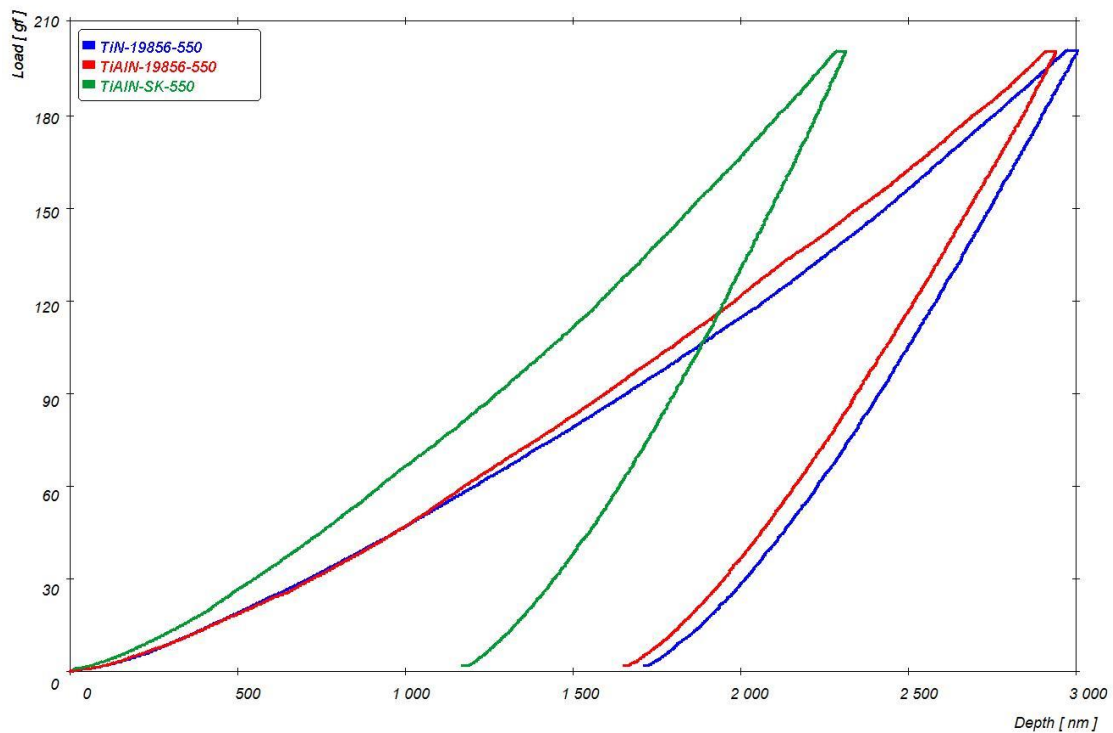
### 5.1 Nanoindentace – mód 2 – jednoduché zatěžování



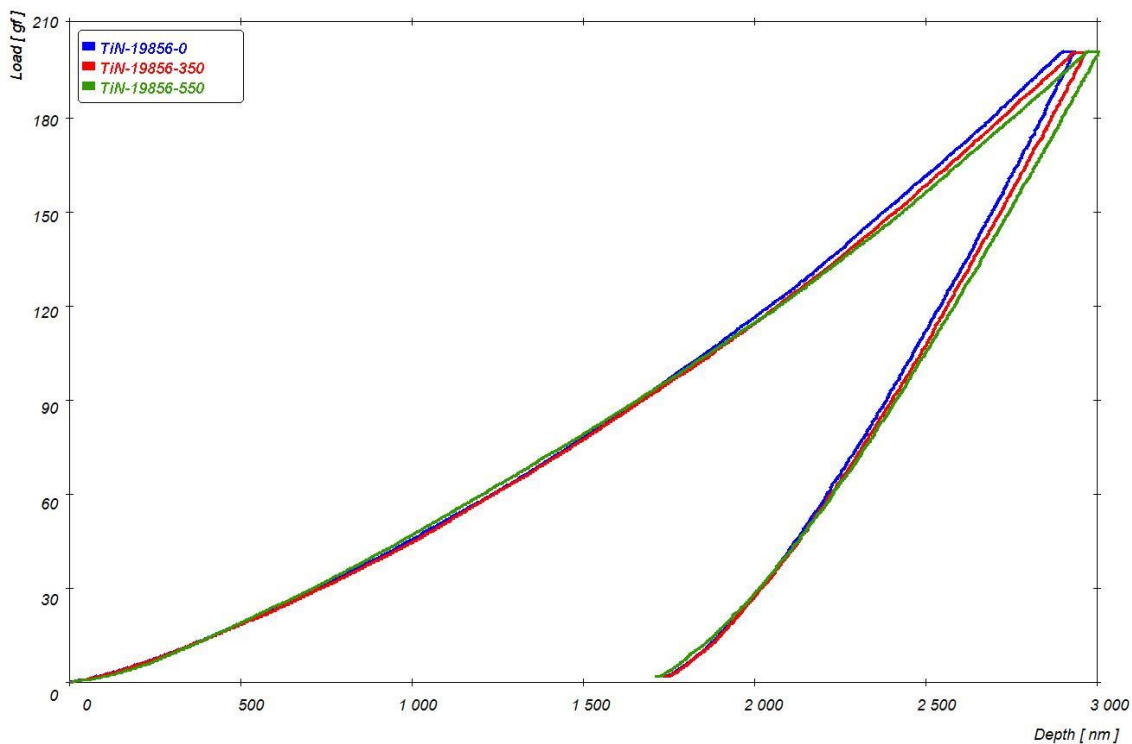
Graf 1: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 200[g], všechny vzorky před tepelným zatížením



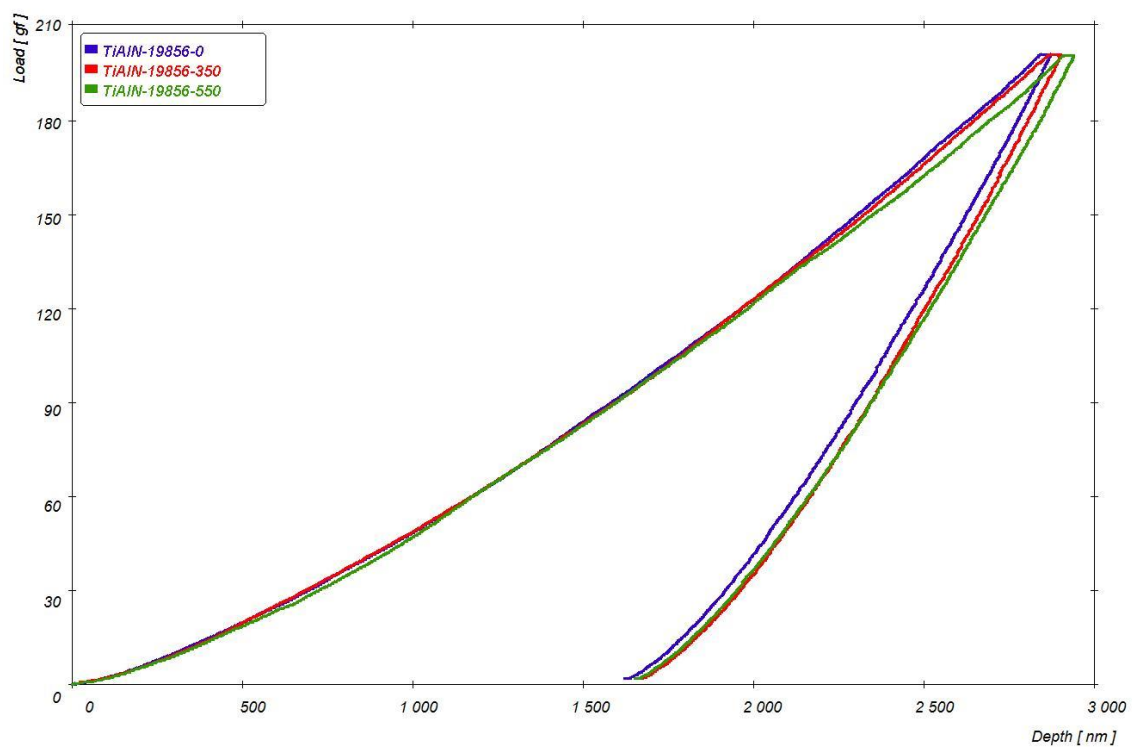
Graf 2: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 200[g], všechny vzorky po tepelném zatížení 350 [°C]



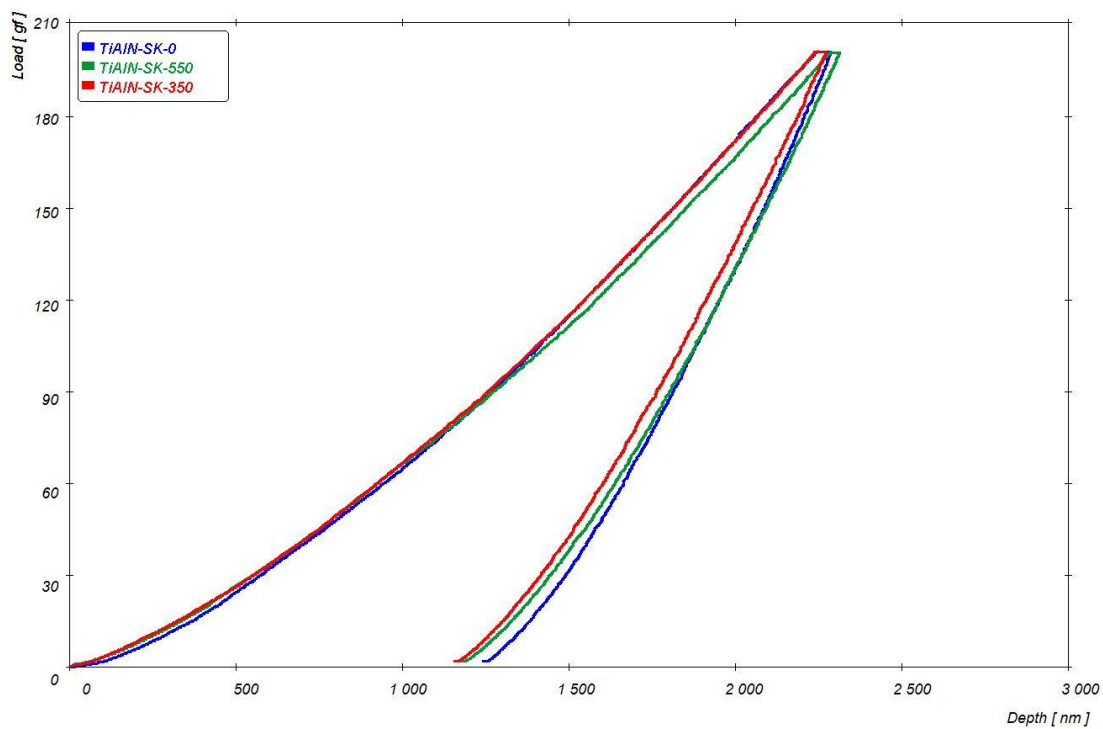
Graf 3: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 200[g], všechny vzorky po tepelném zatížení 550 [°C]



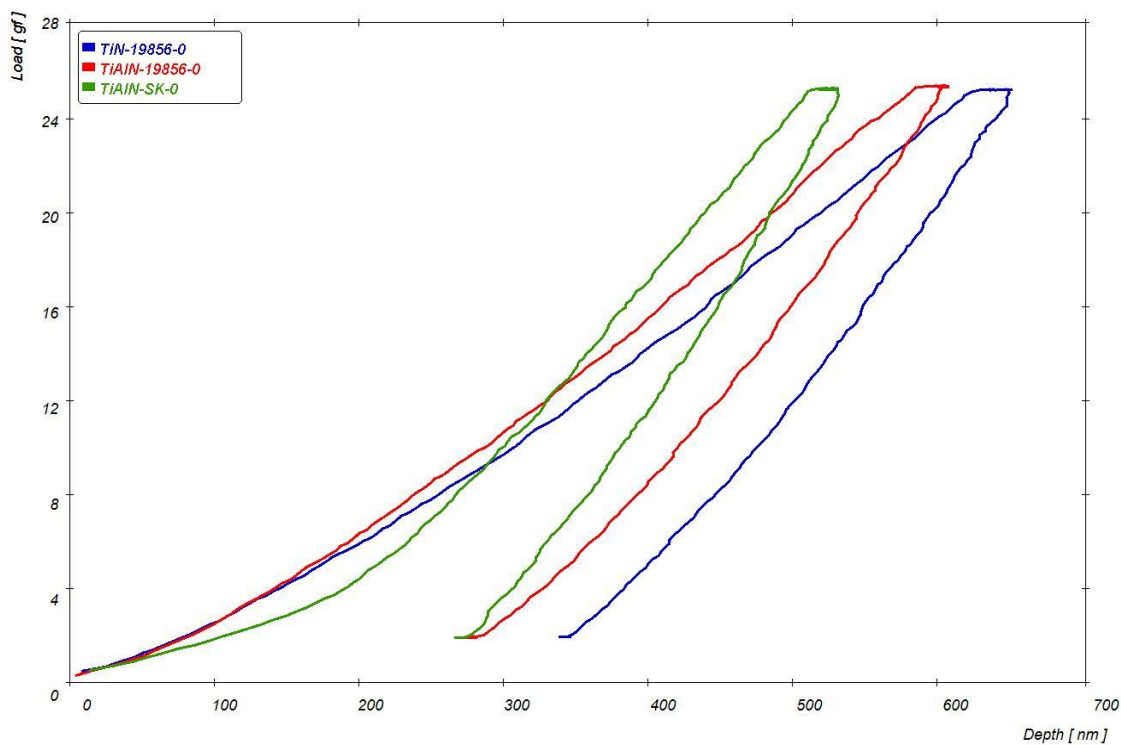
Graf 4: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 200[g], vzorek TiN – 19856 v průběhu tepelného zatěžování 0-350-550 [°C]



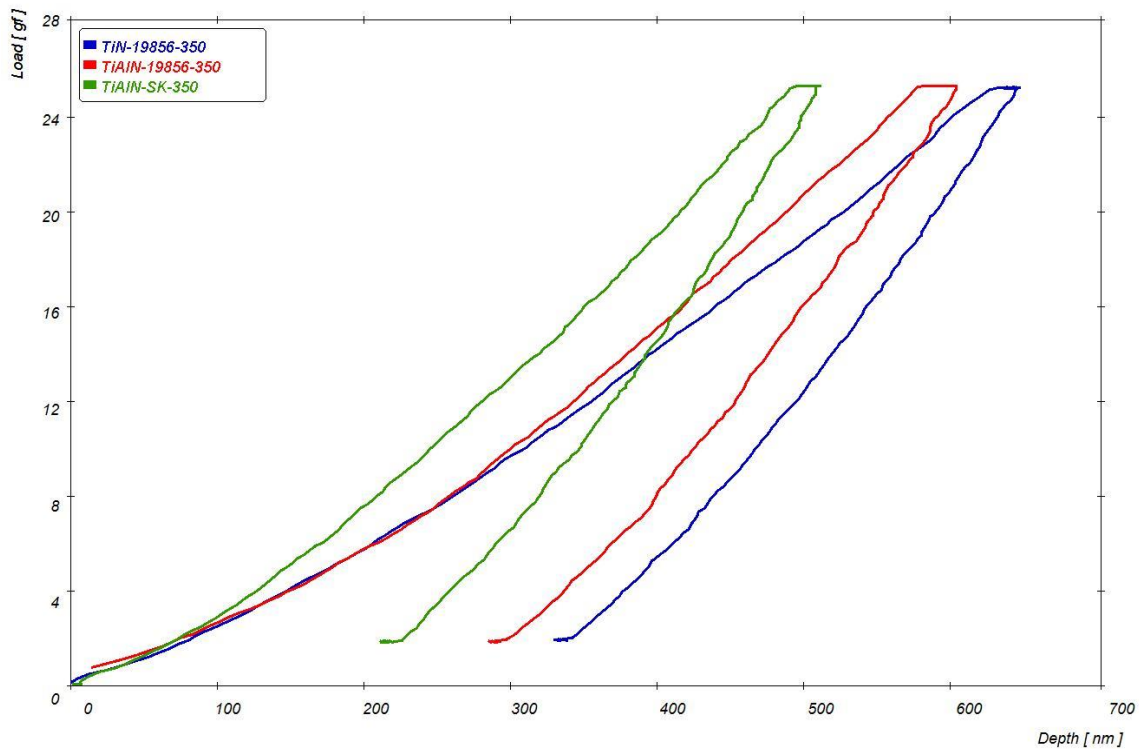
Graf 5: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 200[g], vzorek TiAlN – 19856 v průběhu tepelného zatěžování 0-350-550 [°C]



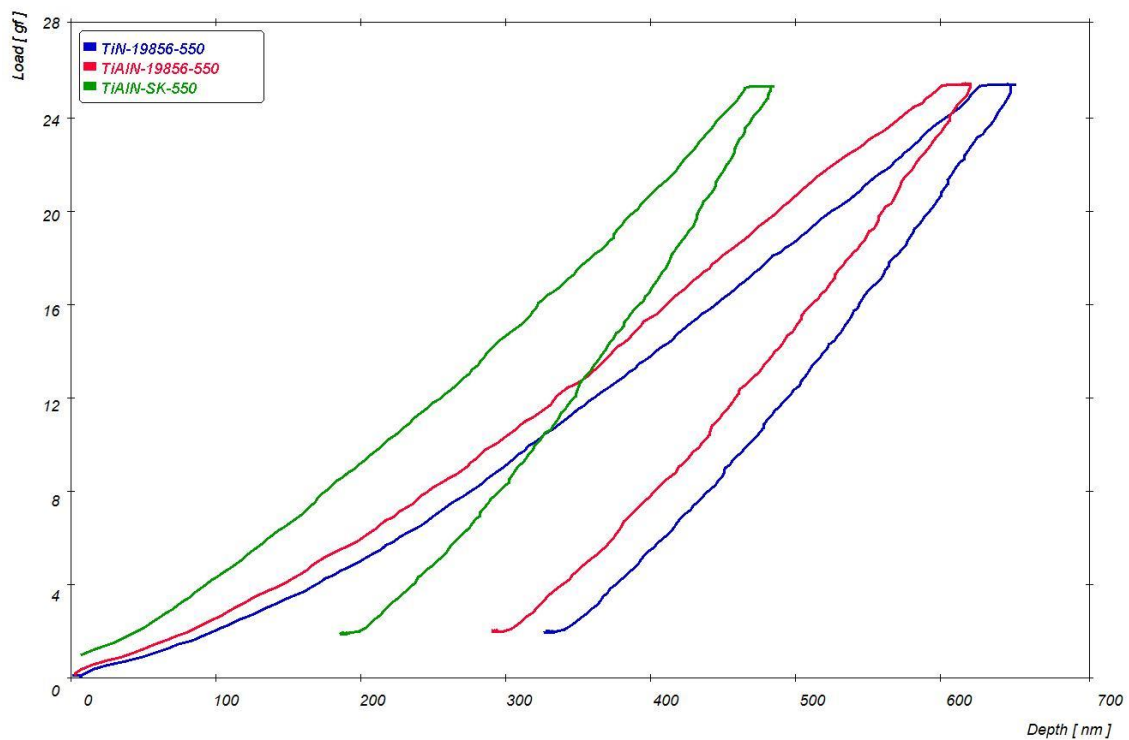
Graf 6: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 200[g], vzorek TiAlN – WC v průběhu tepelného zatěžování 0-350-550 [°C]



Graf 7: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 25[g], všechny vzorky před tepelným zatížením

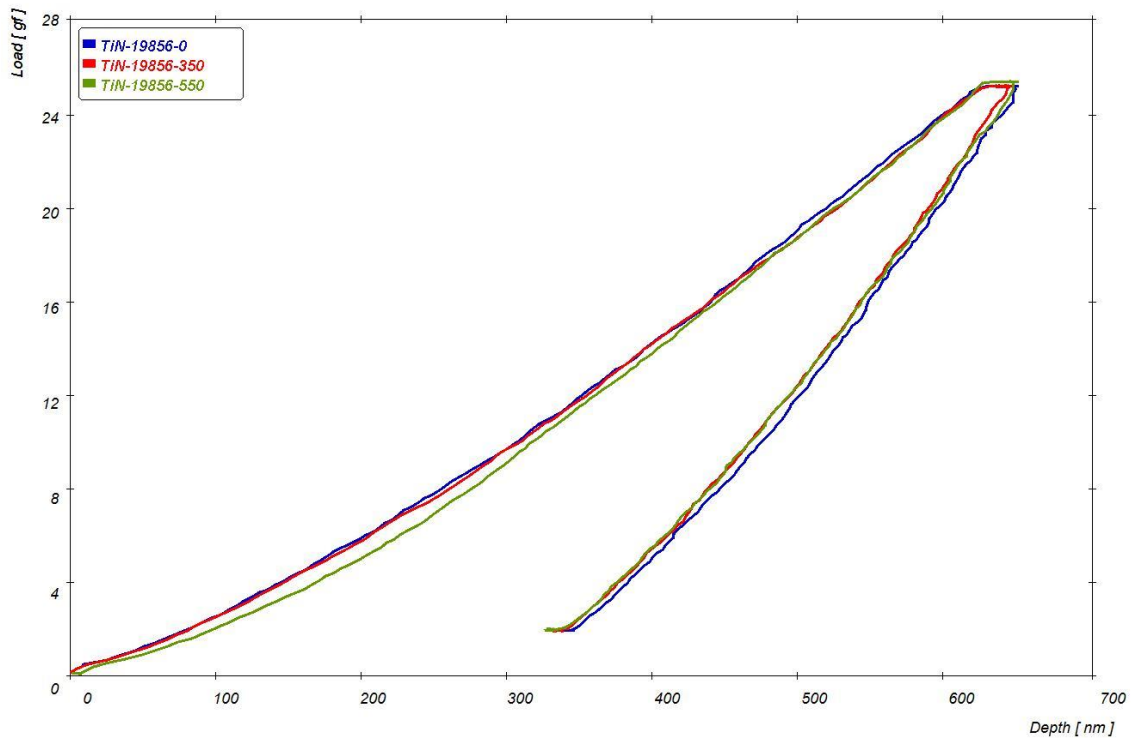


Graf 8: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 25[g], všechny vzorky po tepelném zatížení 350 [°C]

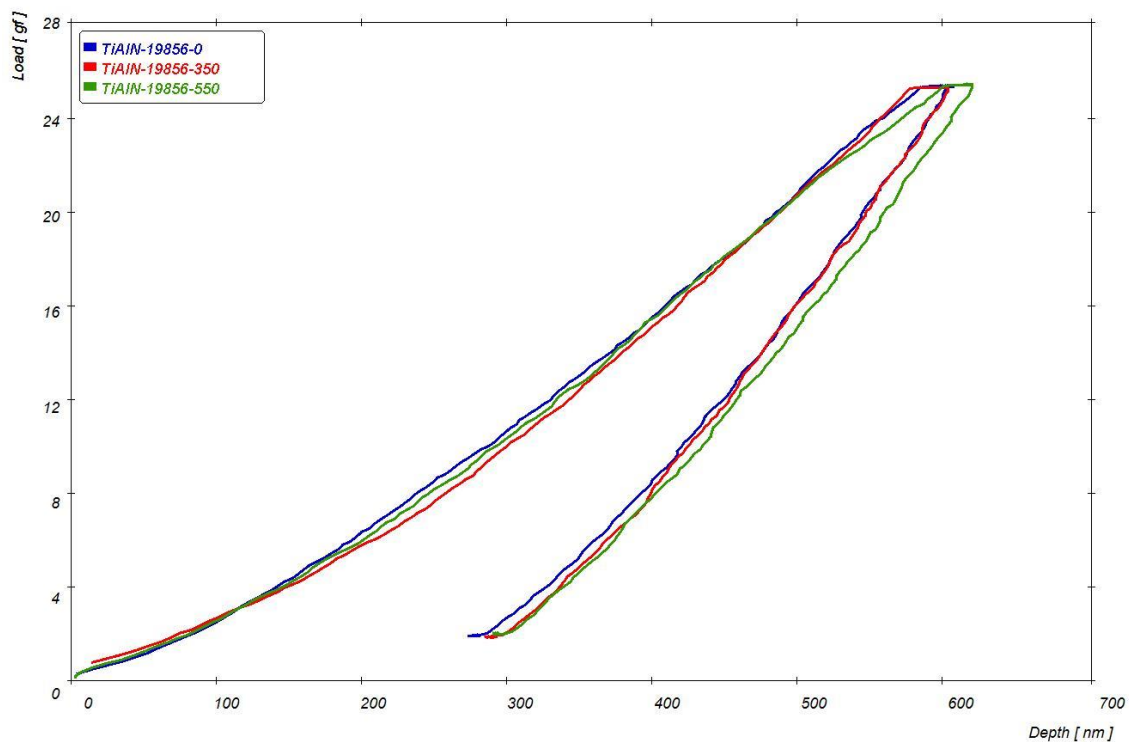


Graf 9: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 25[g], všechny vzorky po tepelném zatížení 550 [°C]

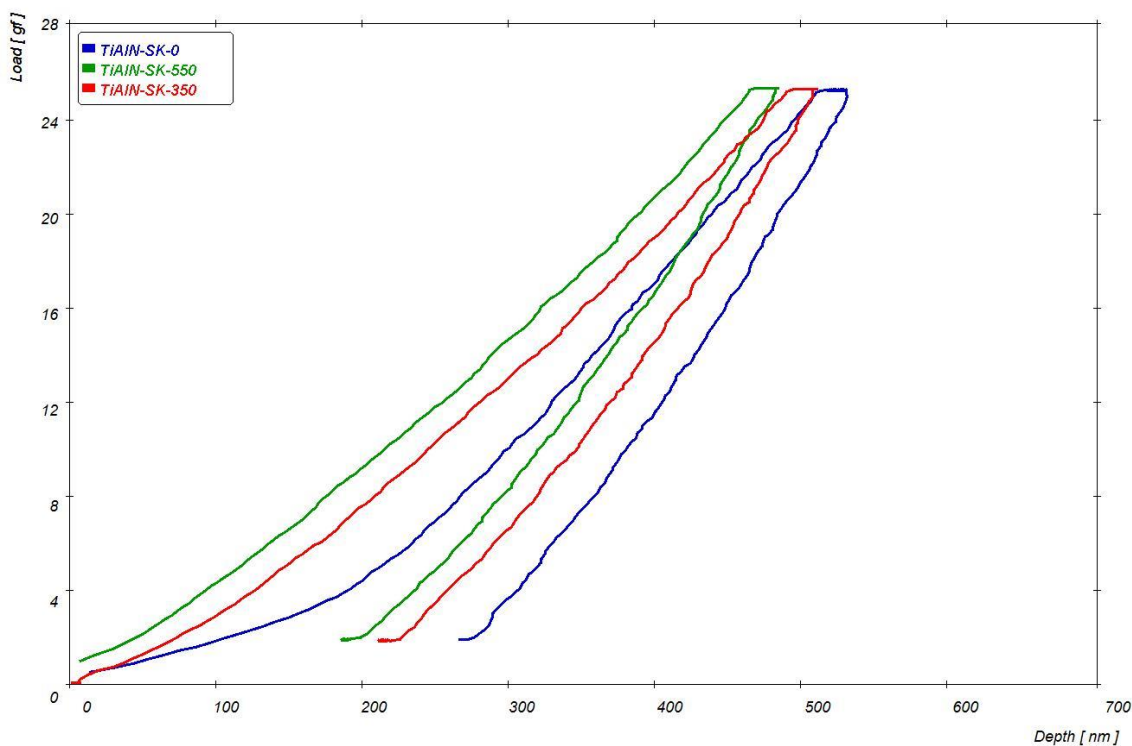




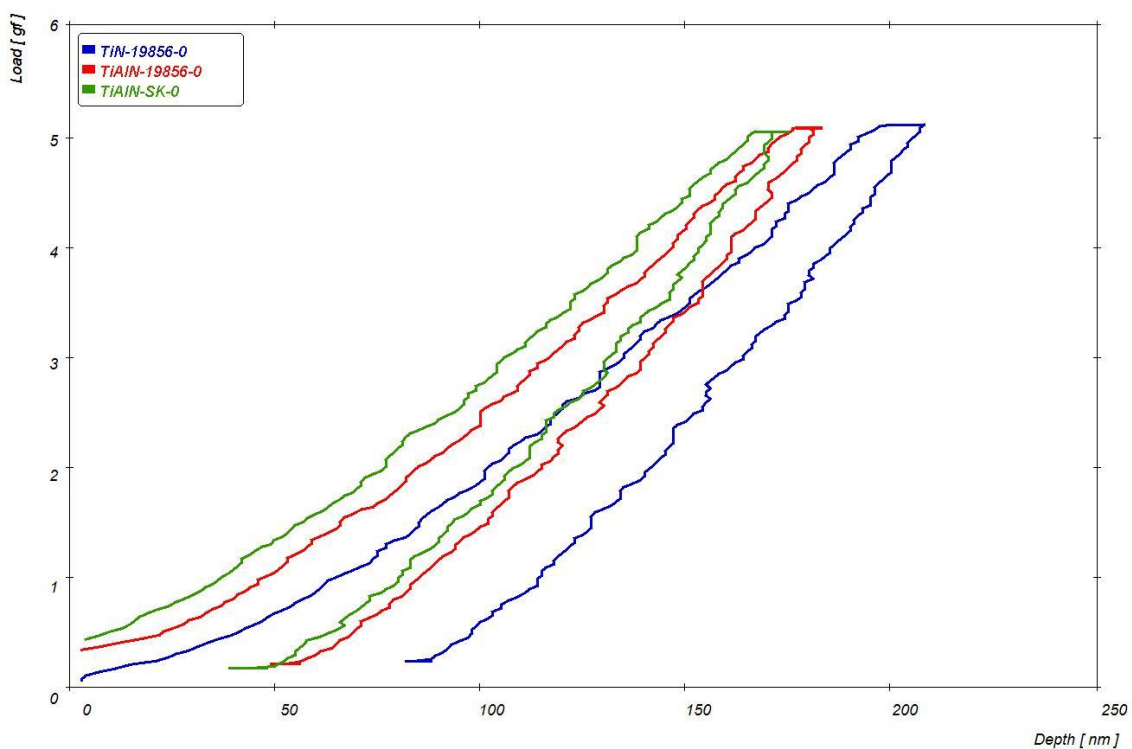
Graf 10: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 25[g], vzorek TiN – 19856 v průběhu tepelného zatěžování 0-350-550 [°C]



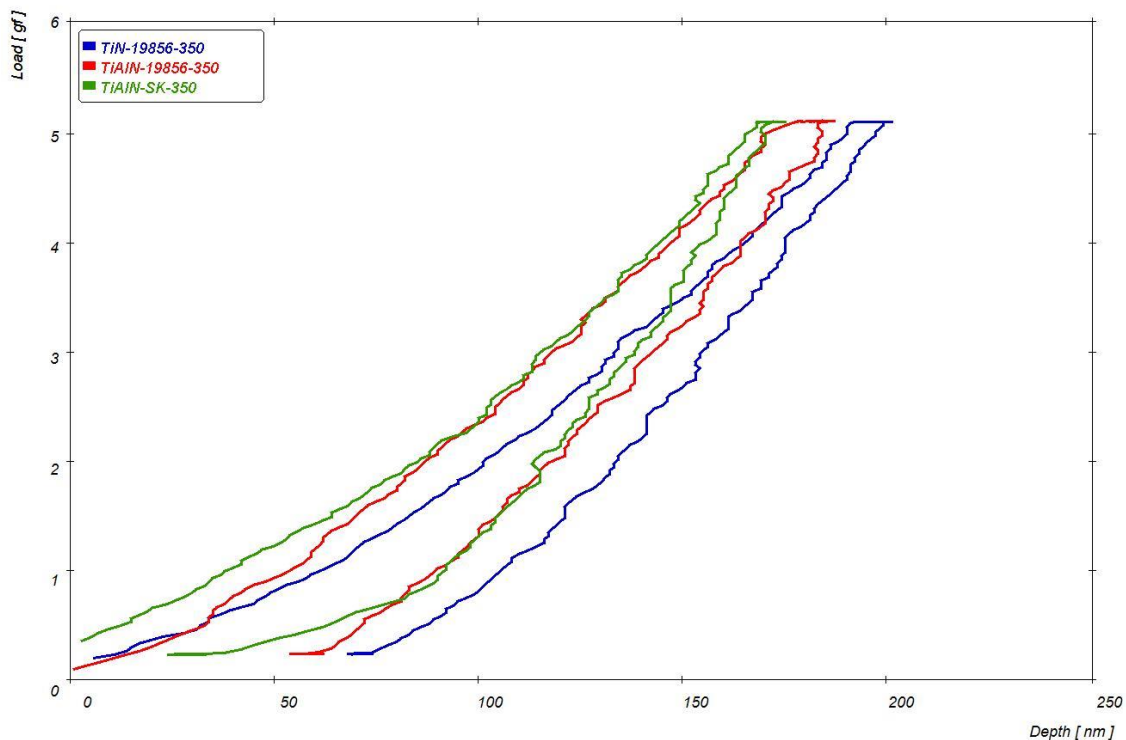
Graf 11: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 25[g], vzorek TiAlN – 19856 v průběhu tepelného zatěžování 0-350-550 [°C]



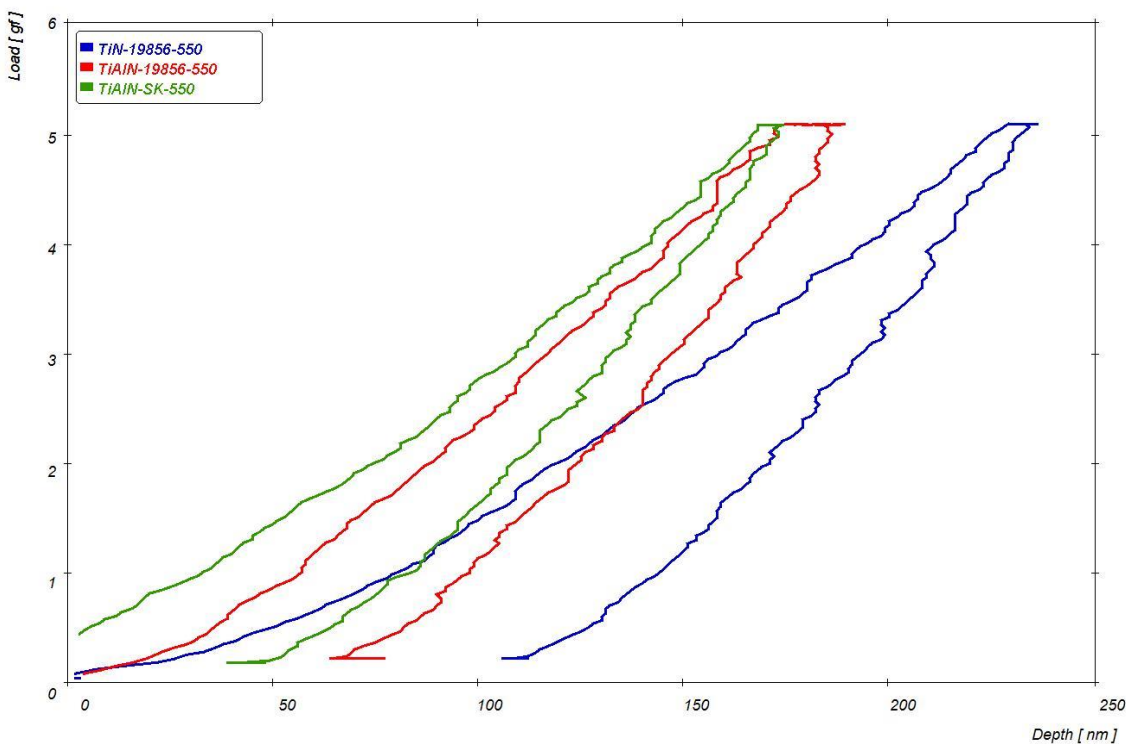
Graf 12: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 25[g], vzorek TiAlN – WC v průběhu tepelného zatěžování 0-350-550 [°C]



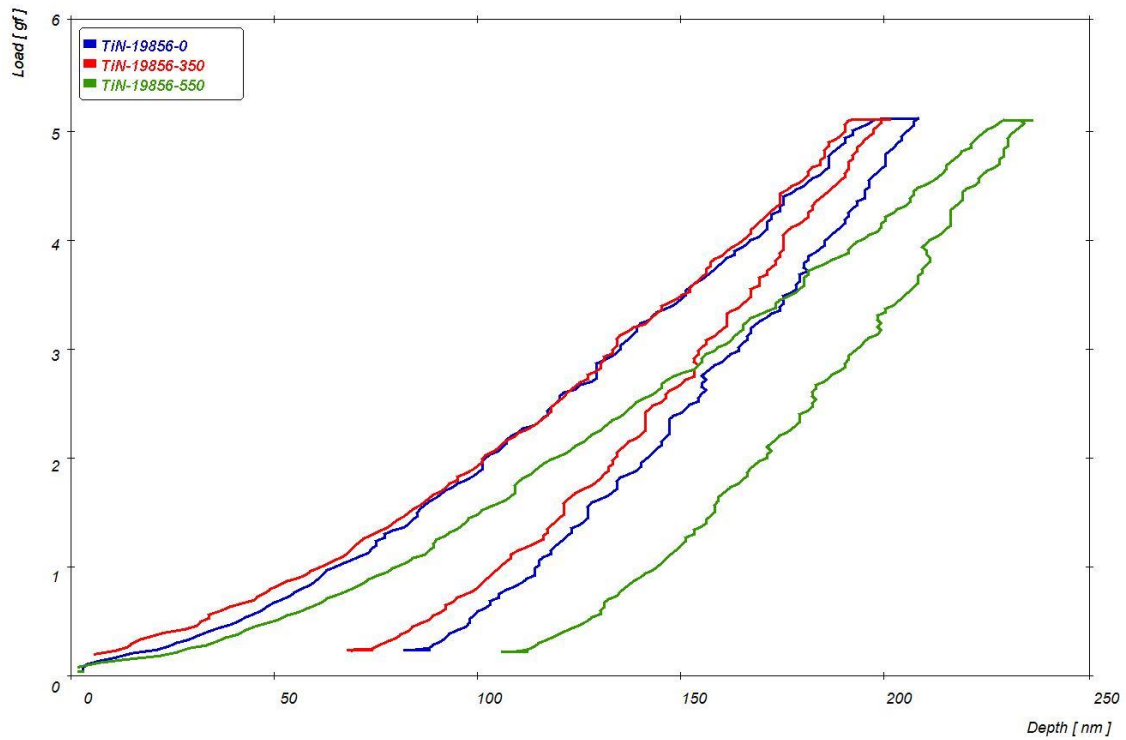
Graf 13: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 5[g], všechny vzorky před tepelným zatížením



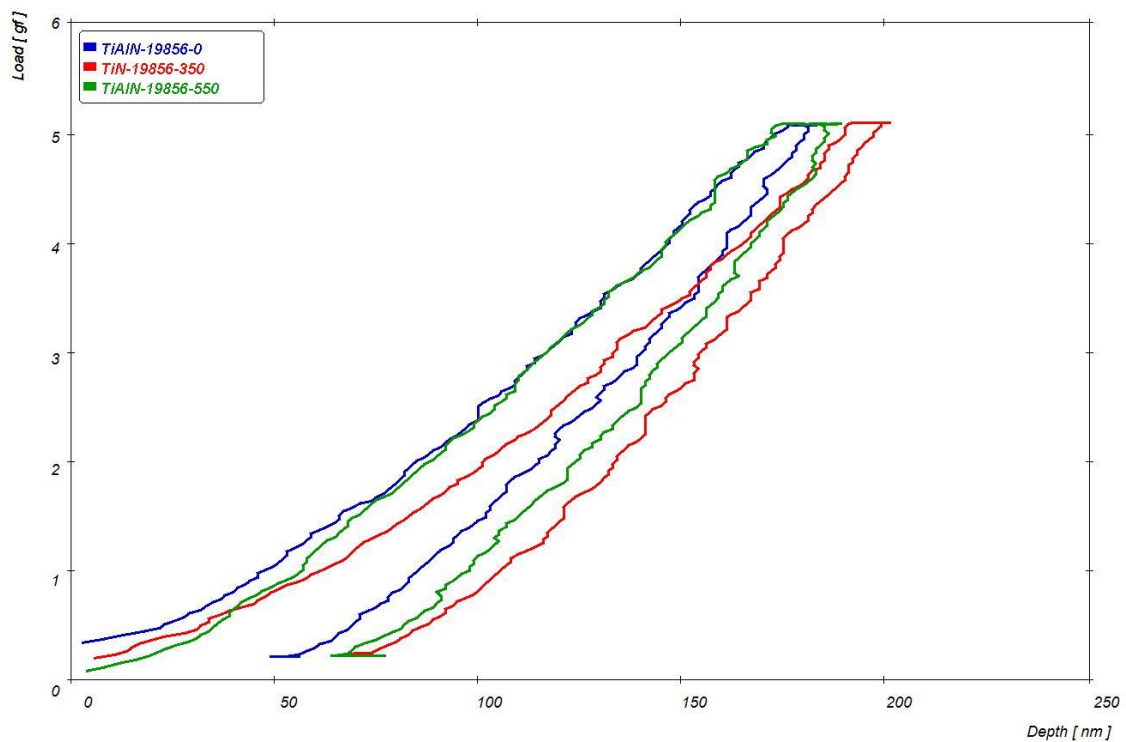
Graf 14: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 5[g], všechny vzorky po tepelném zatížení 350 [°C]



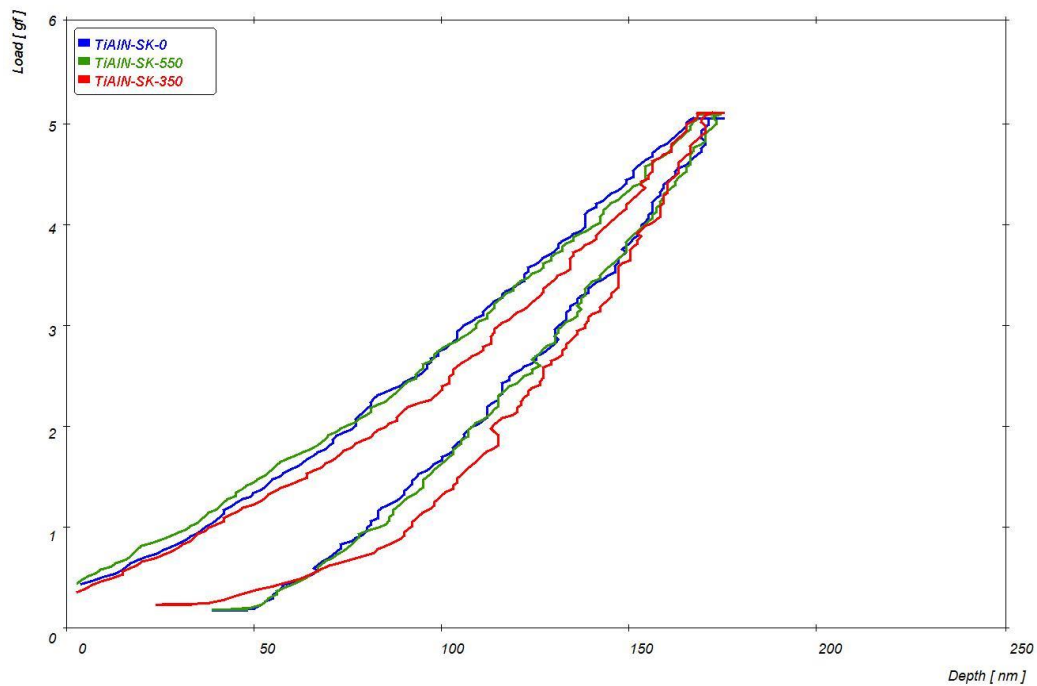
Graf 15: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 5[g], všechny vzorky po tepelném zatížení 550 [°C]



Graf 16: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 5[g], vzorek TiN – 19856 v průběhu tepelného zatěžování 0-350-550 [°C]

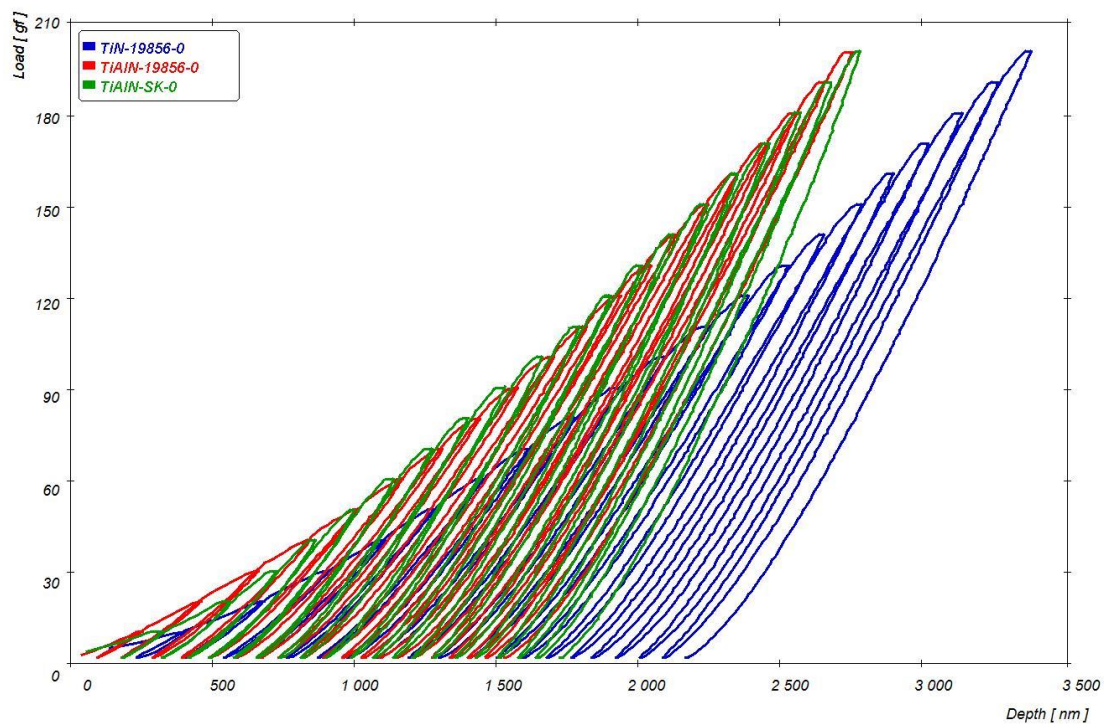


Graf 17: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 5[g], vzorek TiAlN – 19856 v průběhu tepelného zatěžování 0-350-550 [°C]



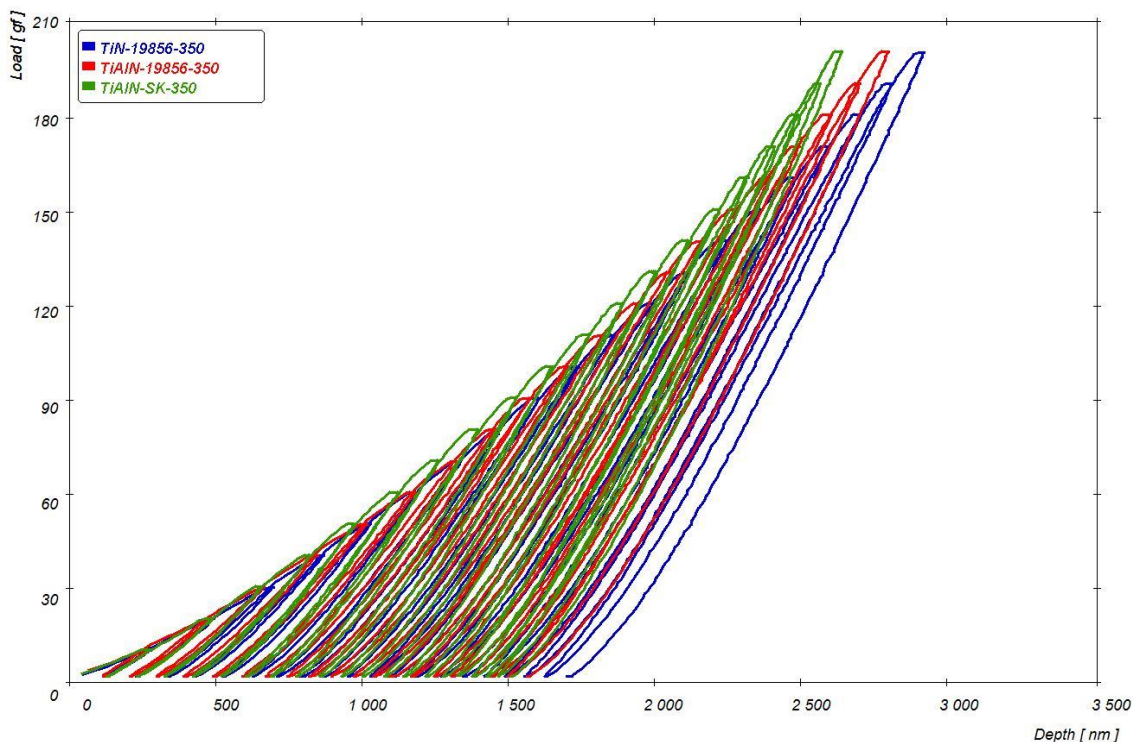
Graf 18: Průběh nanoindentace – mód 2 – při zatížení 5[g], vzorek TiAlN – WC v průběhu tepelného zatěžování 0-350-550 [°C]

## 5.2 Nanoindentace – mód 7 – cyklické zatěžování

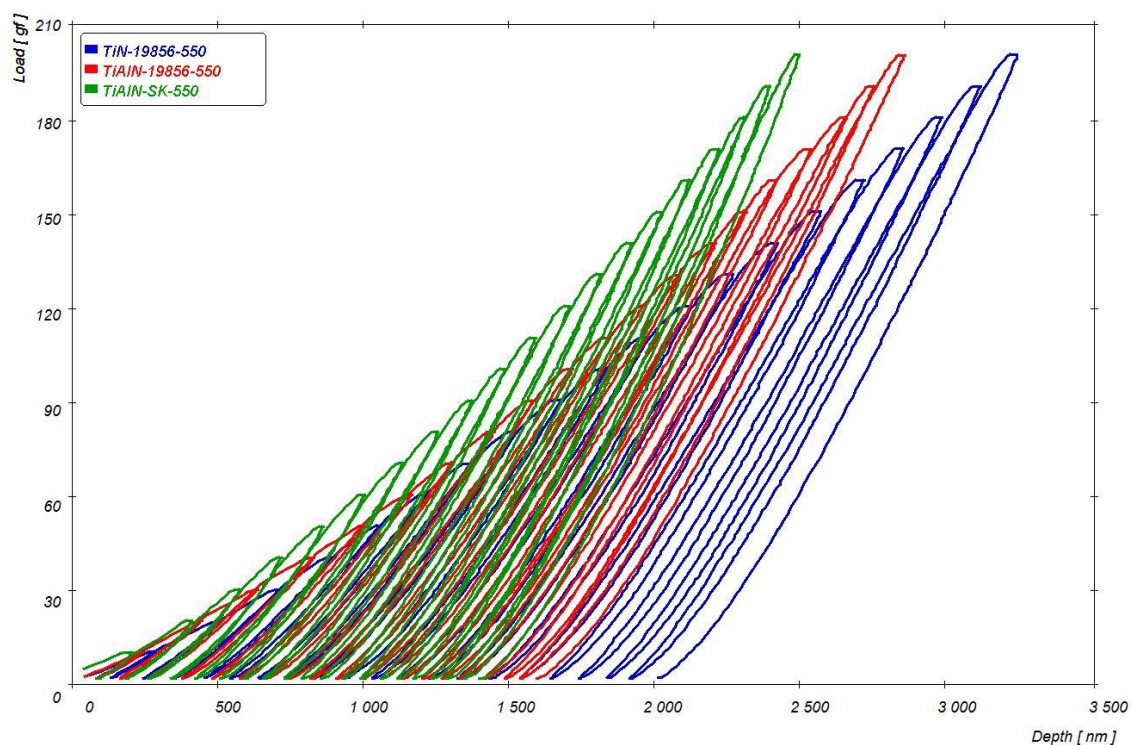


Graf 19: Průběh nanoindentace – mód 7 – při zatížení 200[g], všechny vzorky před tepelným zatížením

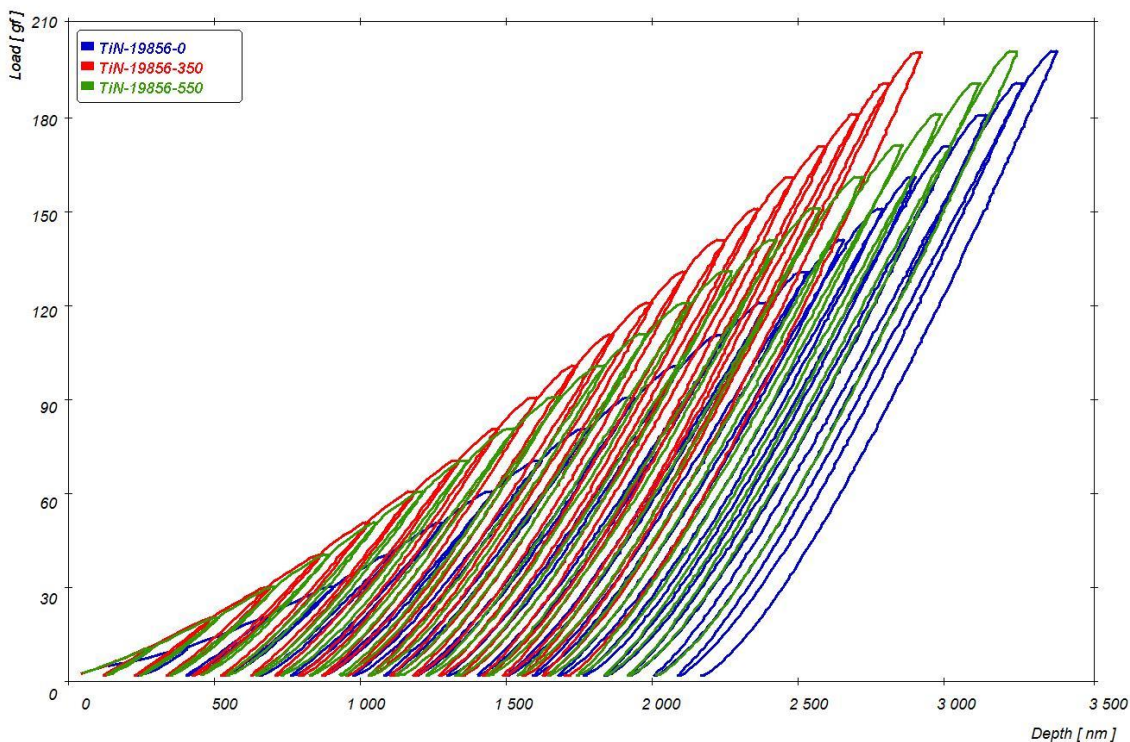




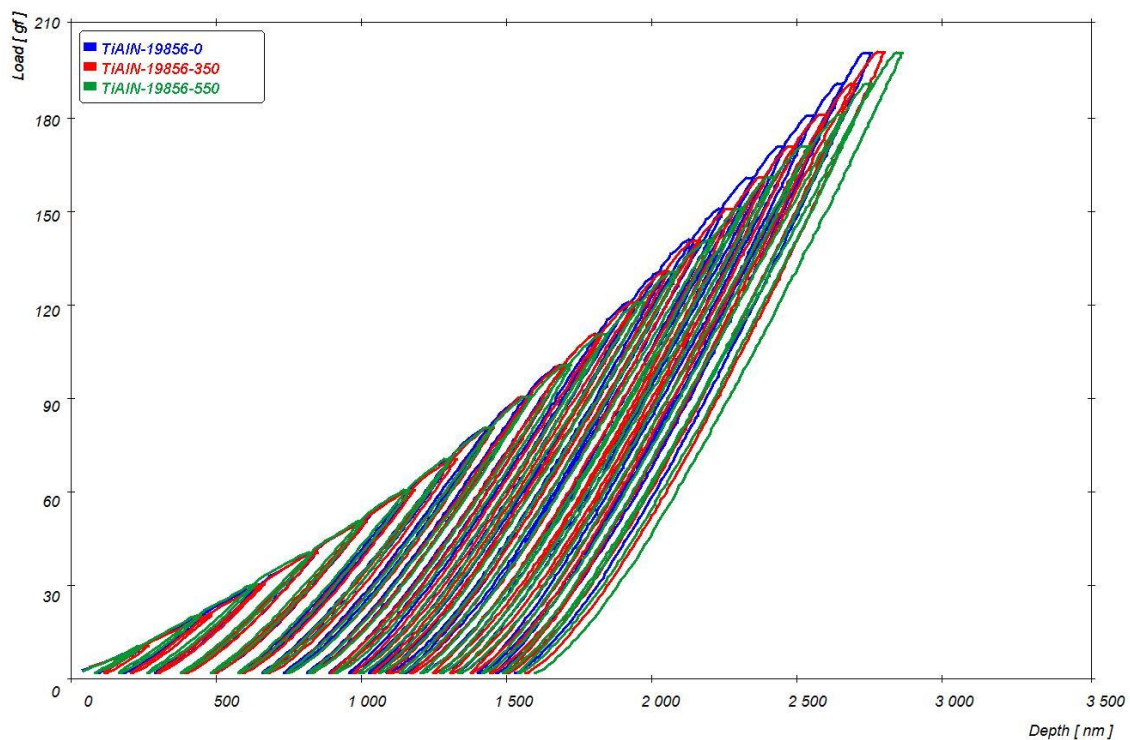
Graf 20: Průběh nanoindentace – mód 7 – při zatížení 200[g], všechny vzorky po tepelném zatížení 350 [°C]



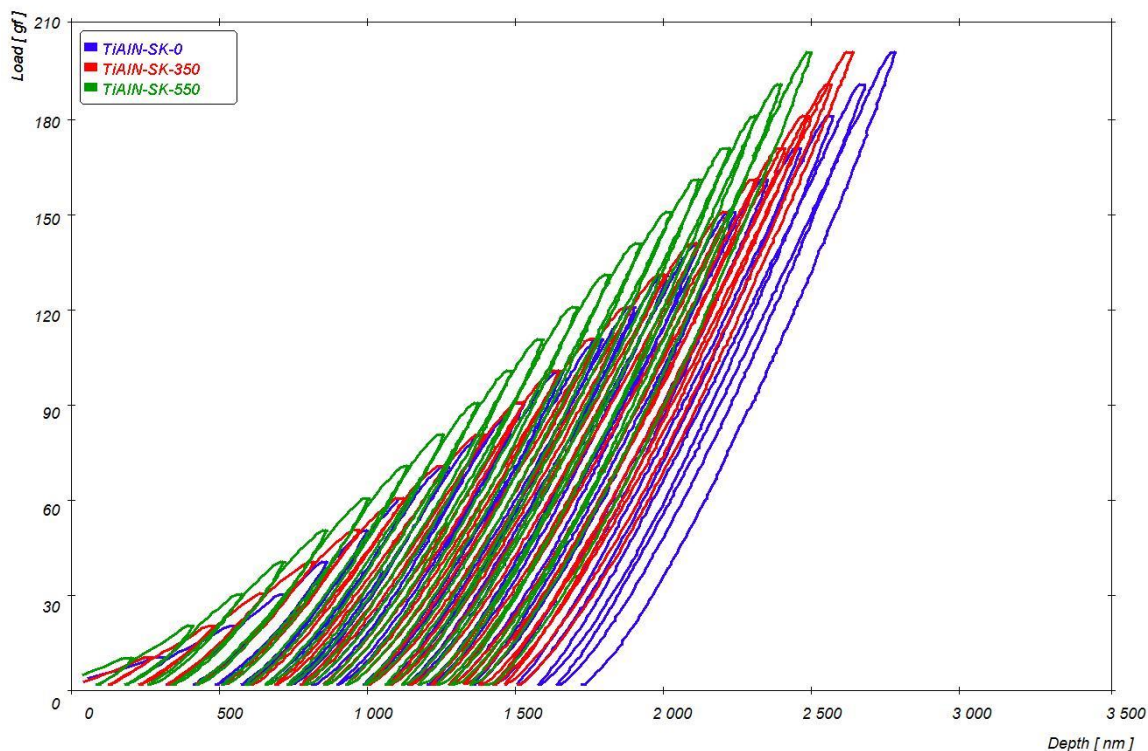
Graf 21: Průběh nanoindentace – mód 7 – při zatížení 200[g], všechny vzorky po tepelném zatížení 550 [°C]



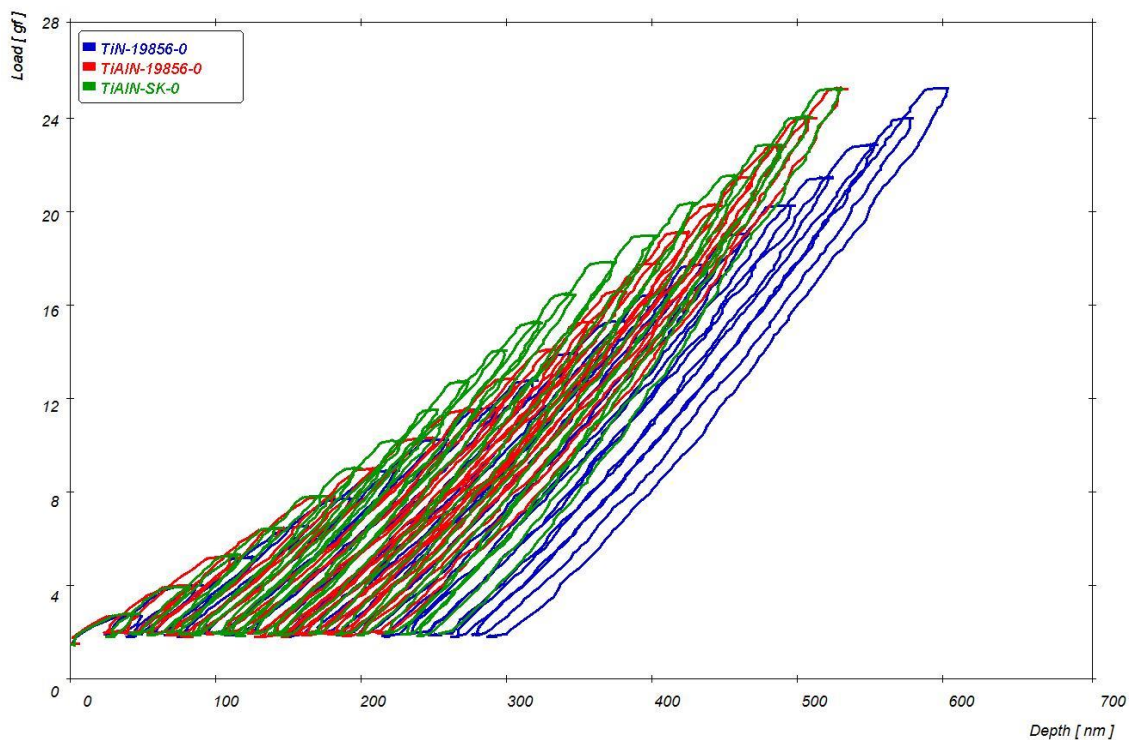
Graf 22: Průběh nanoindentace – mód 7 – při zatížení 200[g], vzorek TiN – 19856 v průběhu tepelného zatěžování 0-350-550 [°C]



Graf 23: Průběh nanoindentace – mód 7 – při zatížení 200[g], vzorek TiAlN – 19856 v průběhu tepelného zatěžování 0-350-550 [°C]

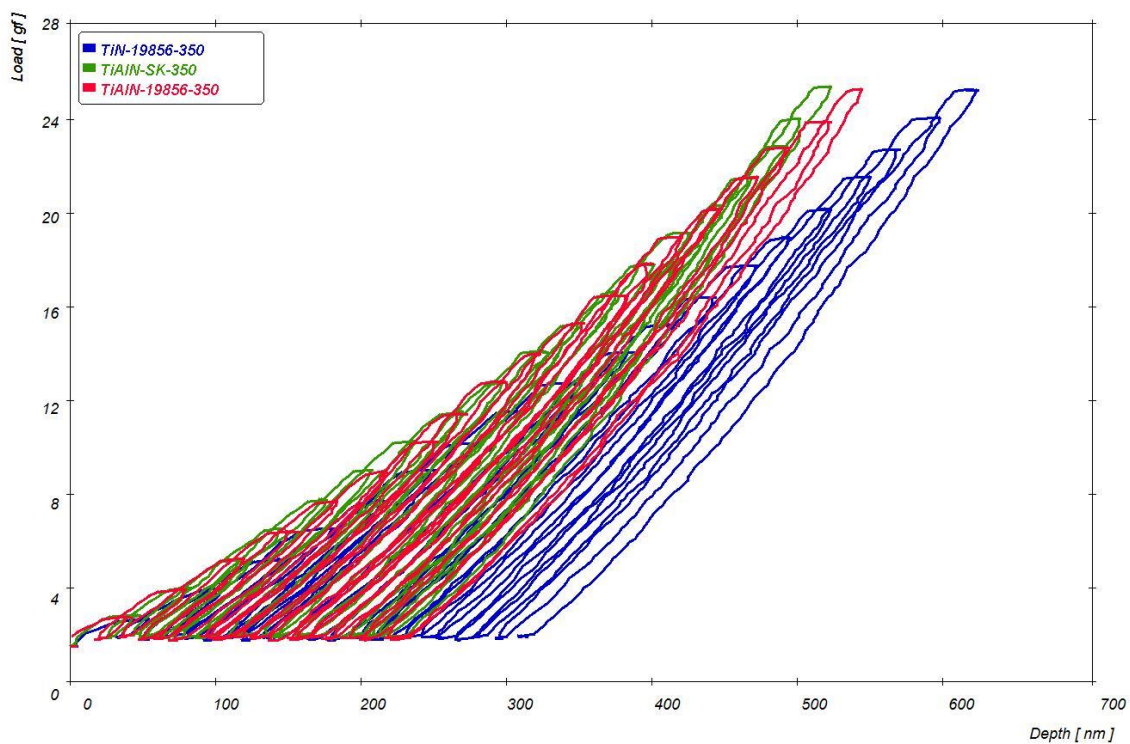


Graf 24: Průběh nanoindentace – mód 7 – při zatížení 200[g], vzorek TiAlN – WC v průběhu tepelného zatěžování 0-350-550 [°C]

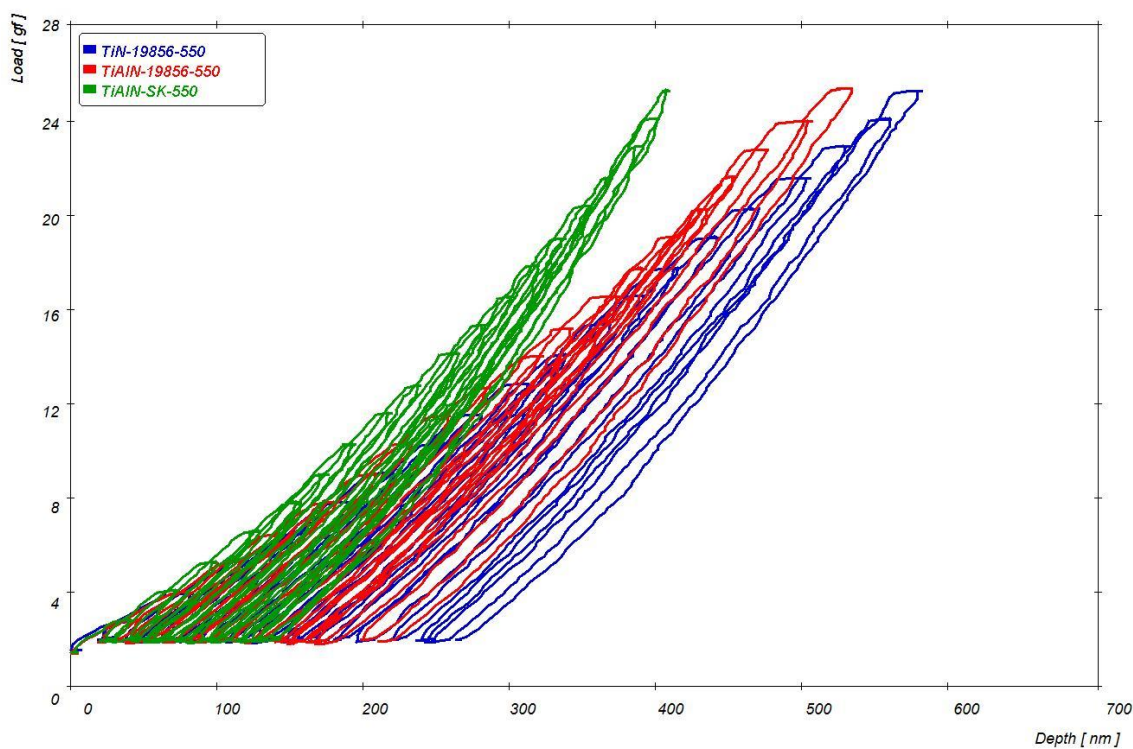


Graf 25: Průběh nanoindentace – mód 7 – při zatížení 25[g], všechny vzorky před tepelným zatížením

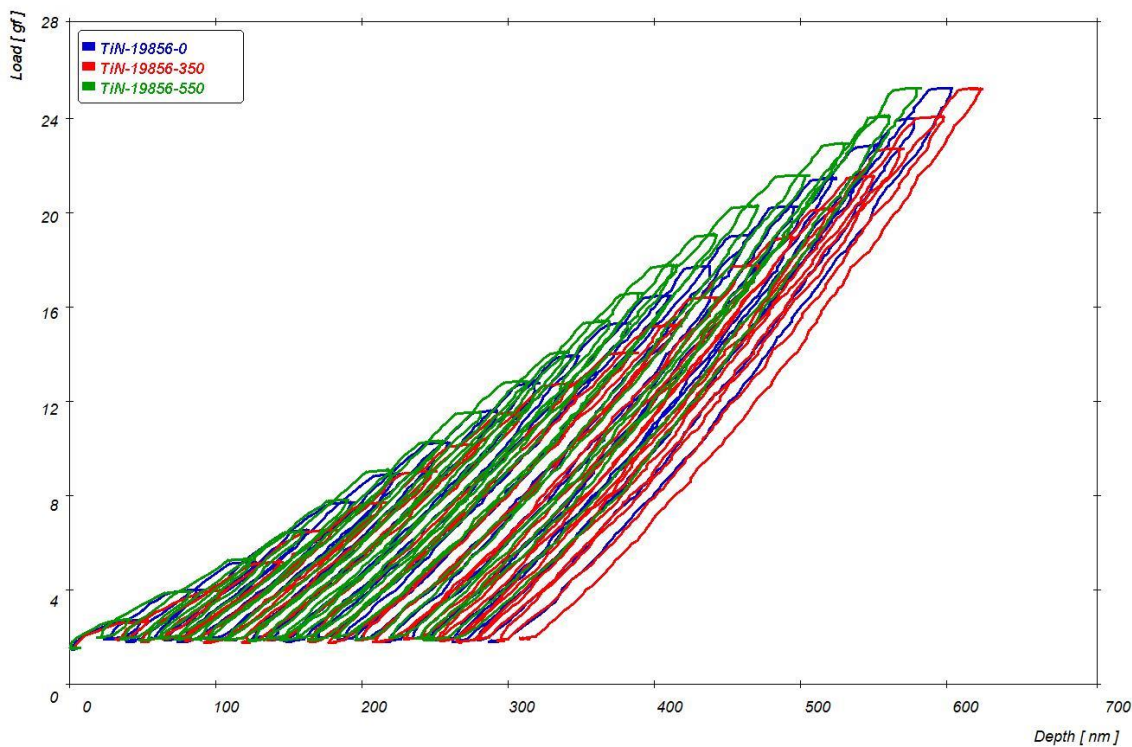




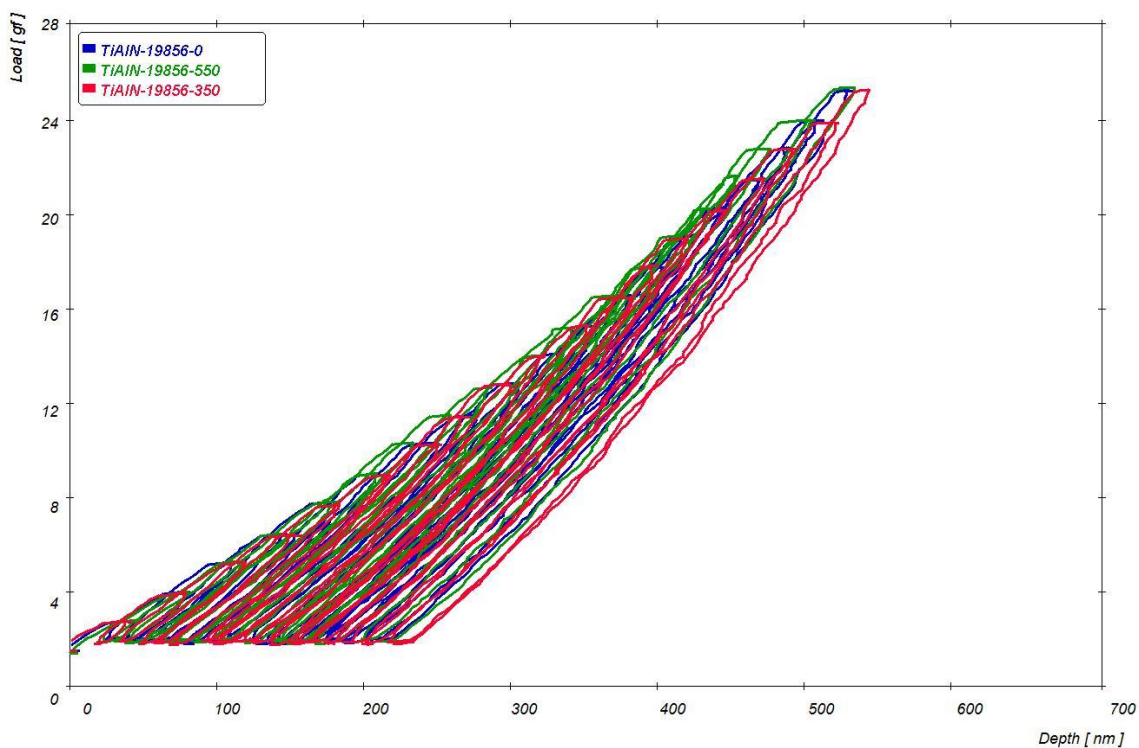
Graf 26: Průběh nanoindentace – mód 7 – při zatížení 25[g], všechny vzorky po tepelném zatížení 350 [°C]



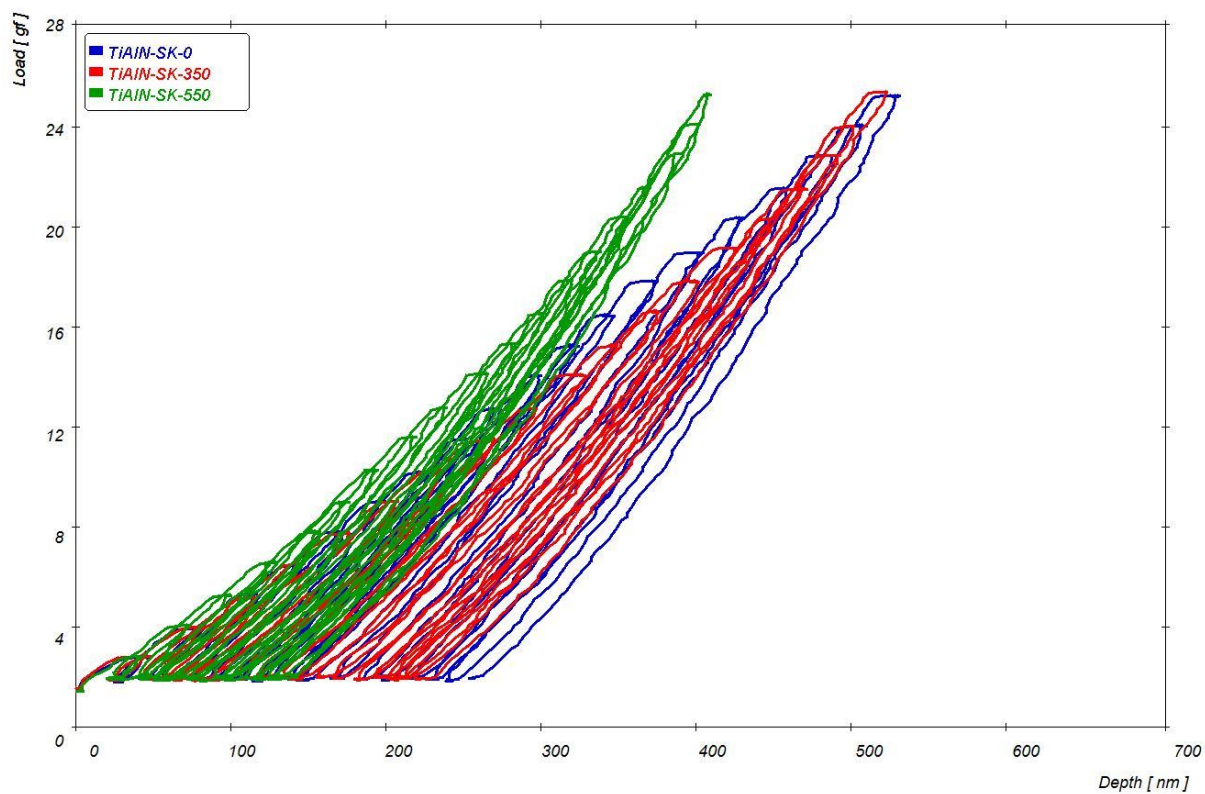
Graf 27: Průběh nanoindentace – mód 7 – při zatížení 25[g], všechny vzorky po tepelném zatížení 550 [°C]



Graf 28: Průběh nanoindentace – mód 7 – při zatížení 25[g], vzorek TiN – 19856 v průběhu tepelného zatěžování 0-350-550 [°C]



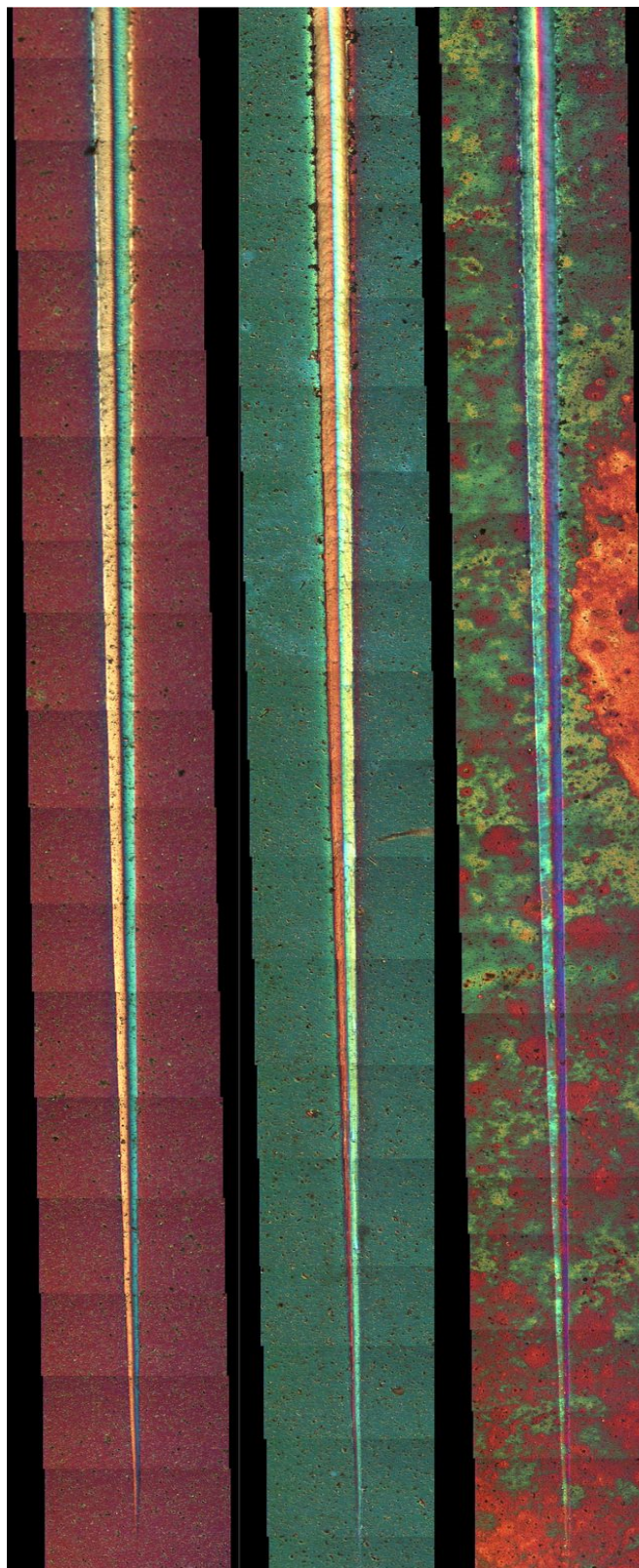
Graf 29: Průběh nanoindentace – mód 7 – při zatížení 25[g], vzorek TiAlN – 19856 v průběhu tepelného zatěžování 0-350-550 [°C]



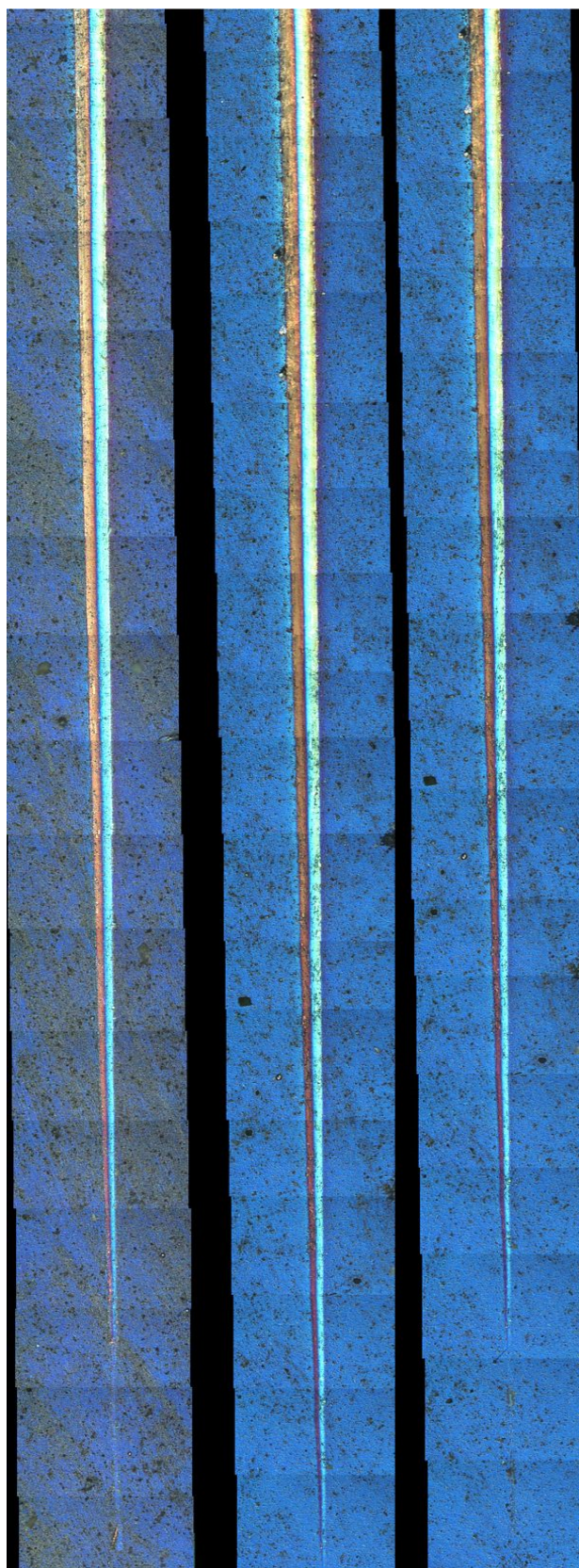
Graf 30: Průběh nanoindentace – mód 7 – při zatížení 25[g], vzorek TiAlN – WC v průběhu tepelného zatěžování 0-350-550 [°C]



### 5.3 Scratch test

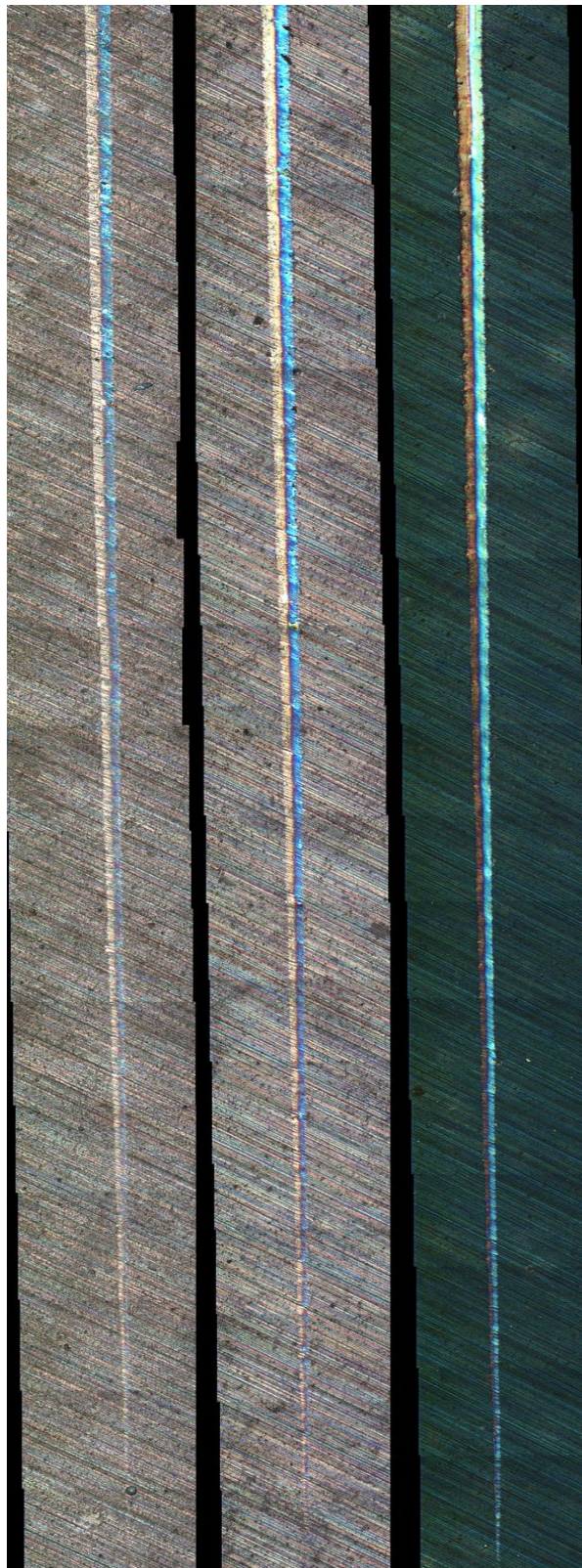


*Obr.18: Vryp vytvořený Rockwellovým indentorem ve vzorku Ti-N – 19 856 před tepelným zatížením (vlevo) a po tepelném zatížení 350 [°C] (uprostřed) a 550 [°C] (vpravo)*



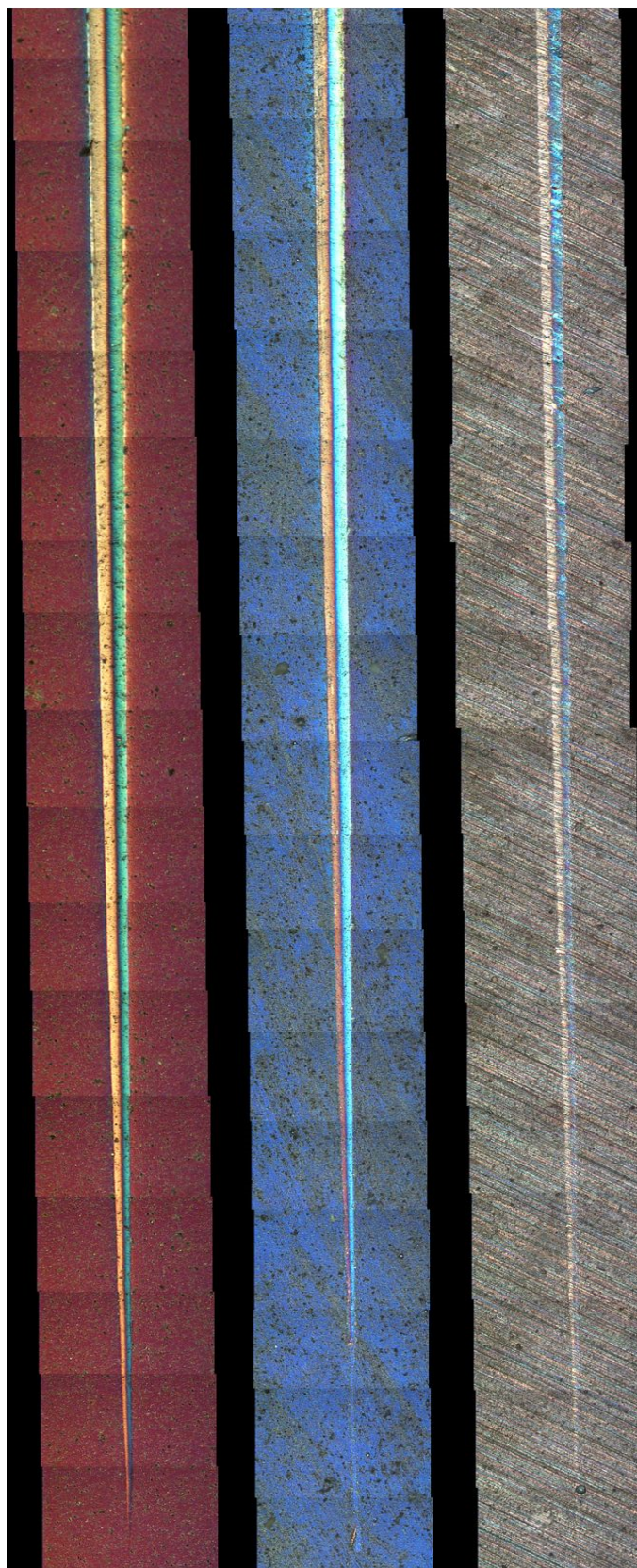
*Obr.19: Vryp vytvořený Rockwellovým indentorem ve vzorku Ti-Al-N – 19 856 před tepelným zatížením (vlevo) a po tepelném zatížení 350 [°C](uprostřed) a 550 [°C] (vpravo)*





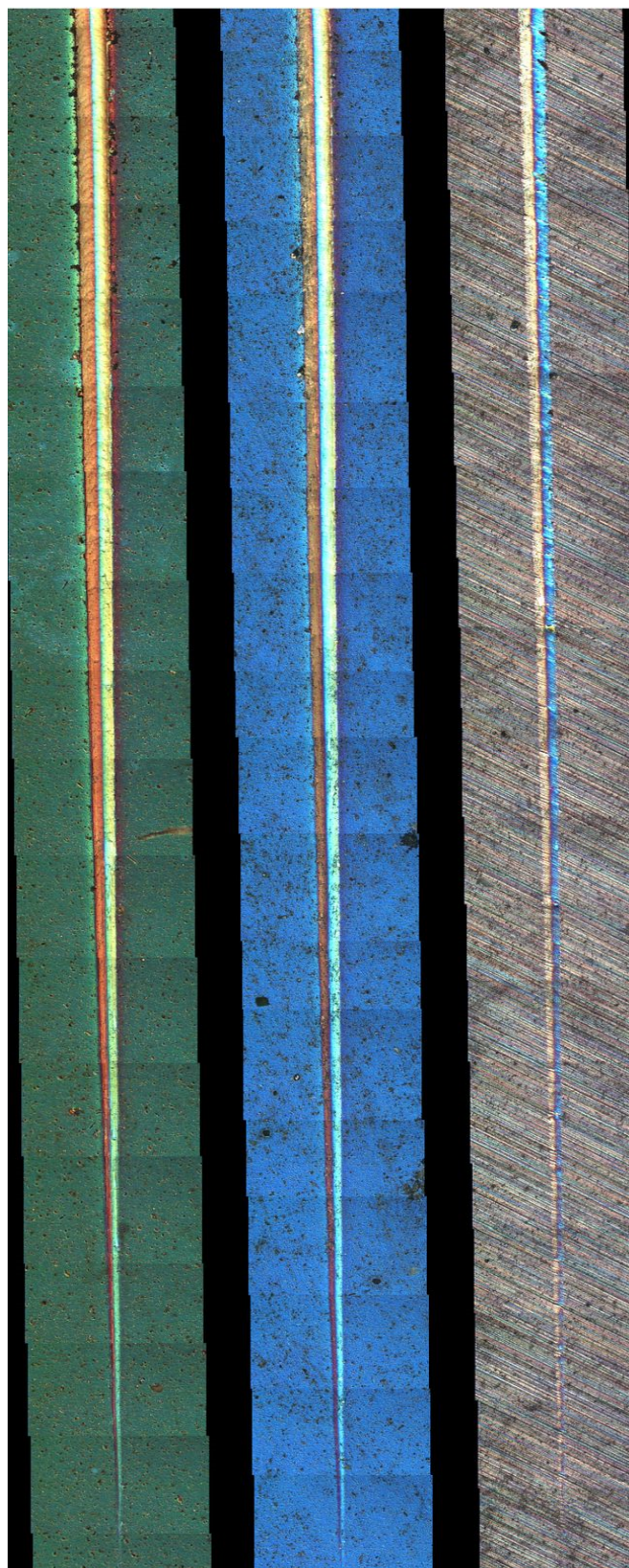
*Obr.20: Vryp vytvořený Rockwellovým indentorem ve vzorku Ti-Al-N – WC před tepelným zatížením (vlevo) a po tepelném zatížení 350 [°C](uprostřed) a 550 [°C] (vpravo)*





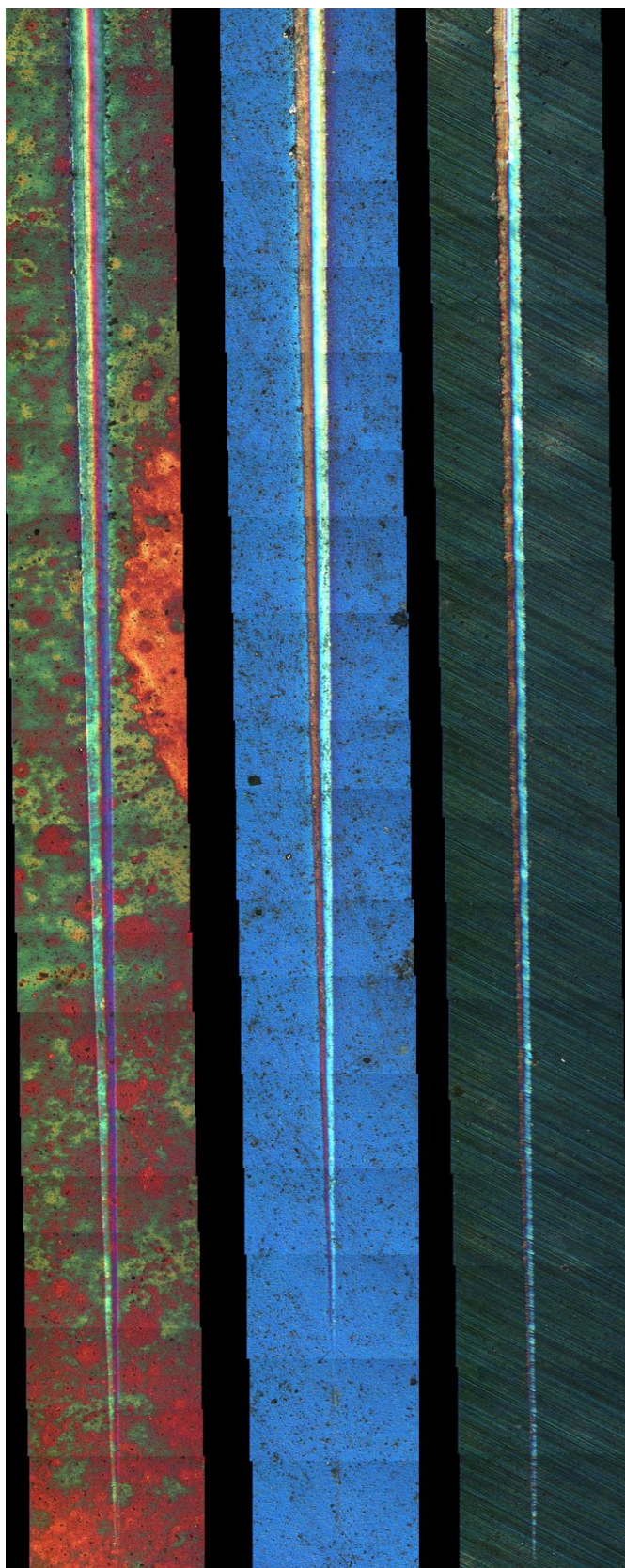
*Obr.21: Vryp vytvořený Rockwellovým indentorem ve vzorcích Ti-N – 19856 (vlevo), Ti-Al-N – 19856 (uprostřed), Ti-Al-N – WC (vpravo) před tepelným zatížením*





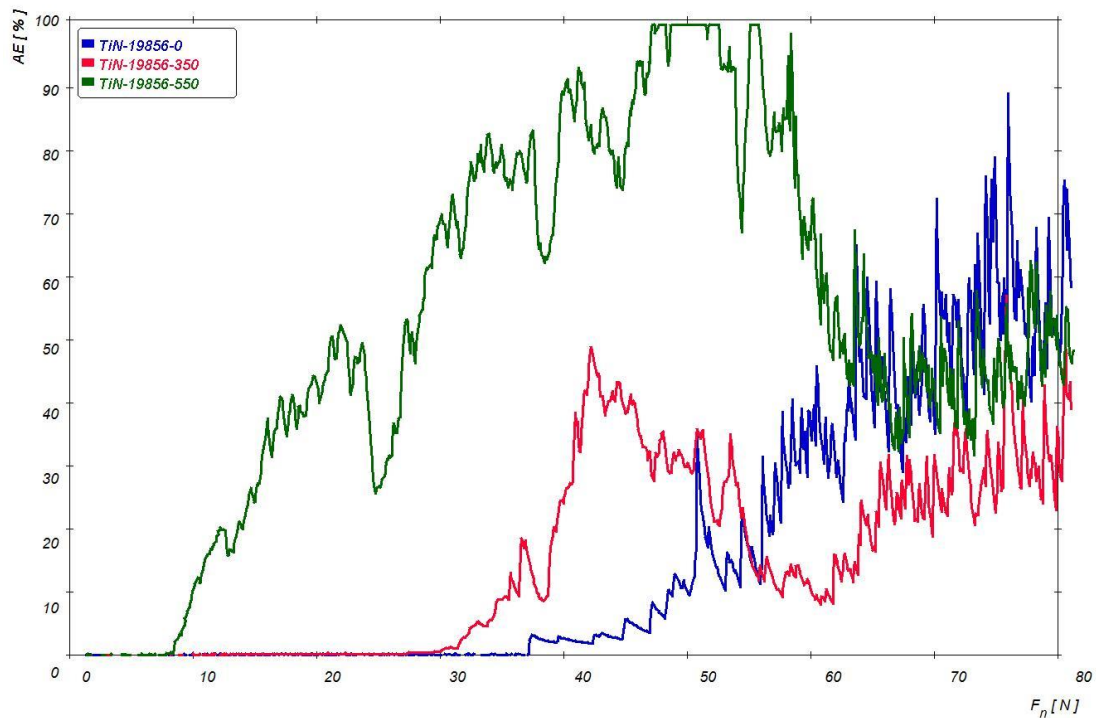
*Obr.22: Vryp vytvořený Rockwellovým indentorem ve vzorcích Ti-N – 19856 (vlevo), Ti-Al-N – 19856 (uprostřed), Ti-Al-N – WC (vpravo) po tepelném zatížení 350 [°C]*



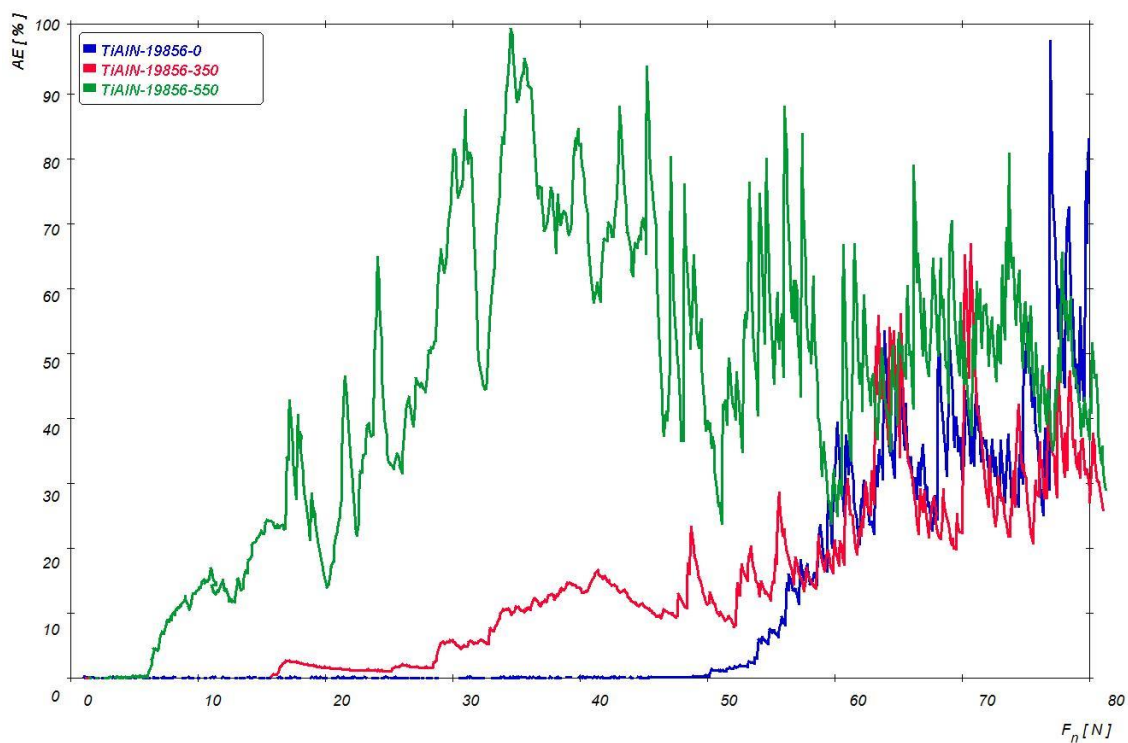


*Obr.23: Vryp vytvořený Rockwellovým indentorem ve vzorcích Ti-N – 19856 (vlevo), Ti-Al-N – 19856 (uprostřed), Ti-Al-N – WC (vpravo) po tepelném zatížení 550 [°C]*

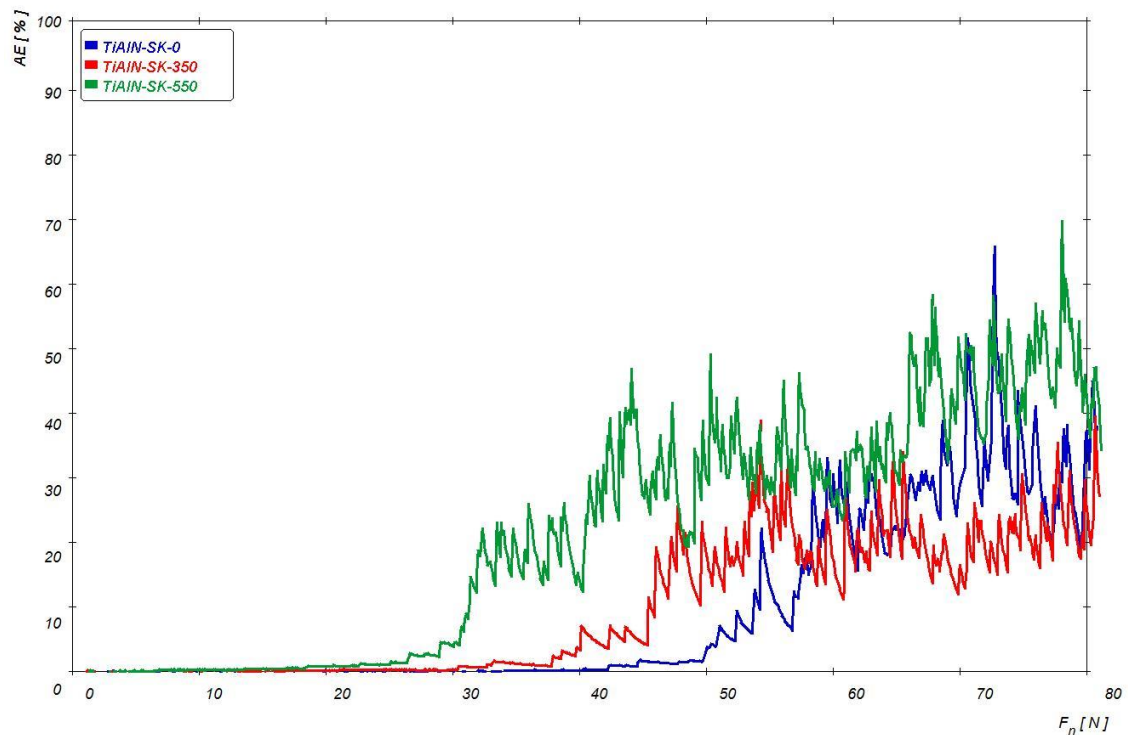
## 5.4 Signál akustické emise



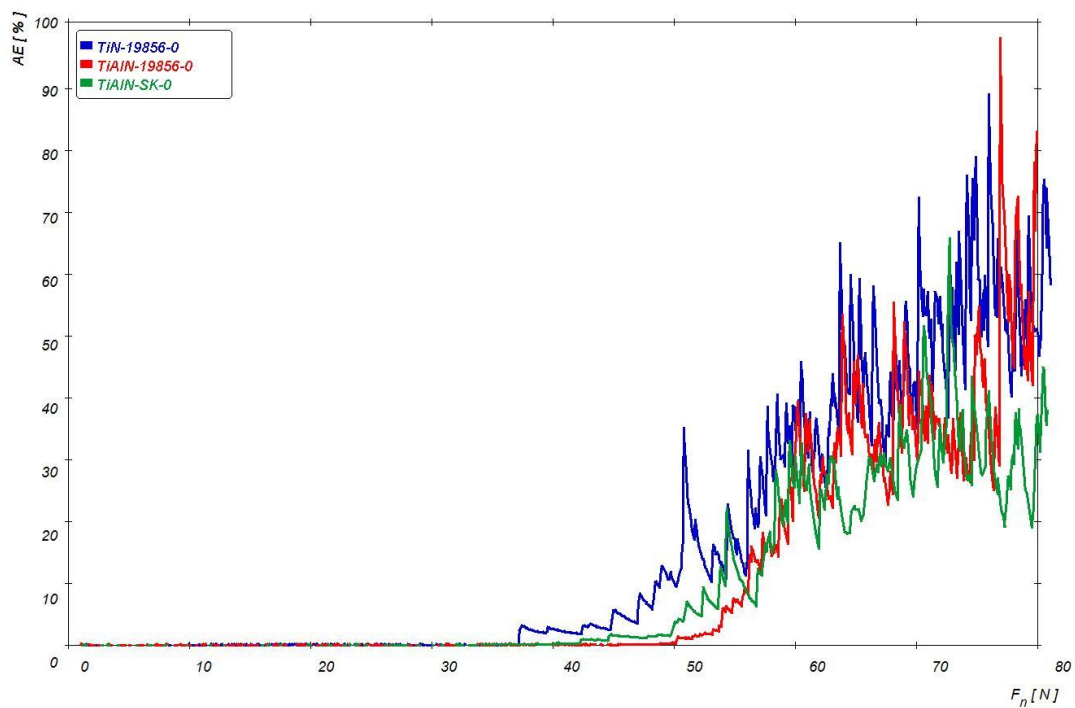
Graf 31: Závislost akustické emise AE [%] na přitlačné síle  $F_n$  [N] pro vzorek Ti-N – 19 856



Graf 32: Závislost akustické emise AE [%] na přitlačné síle  $F_n$  [N] pro vzorek Ti-Al-N – 19 856

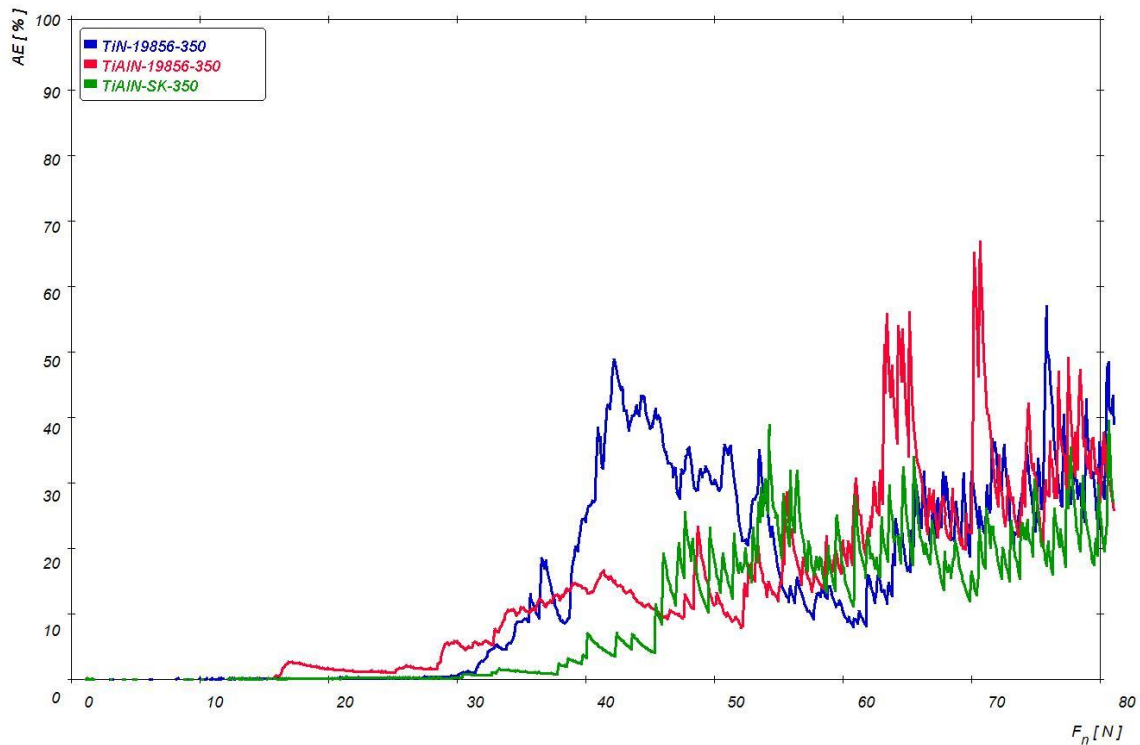


Graf 33: Závislost akustické emise AE [%] na přitlačné síle  $F_n$  [N] pro vzorek Ti-Al-N – WC

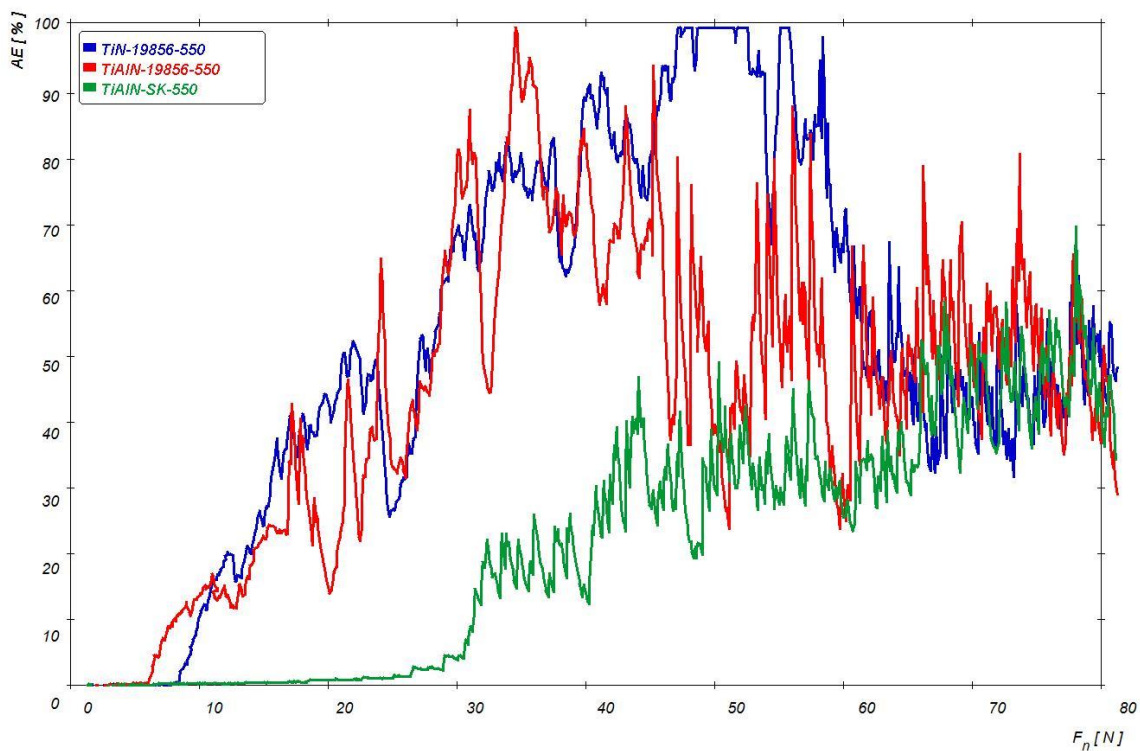


Graf 34: Závislost akustické emise AE [%] na přitlačné síle  $F_n$  [N] pro všechny vzorky před tepelným zatížením





Graf 35: Závislost akustické emise AE [%] na přítláčné síle  $F_n$  [N] pro všechny vzorky při tepelném zatížení 350 [°C]



Graf 36: Závislost akustické emise AE [%] na přítláčné síle  $F_n$  [N] pro všechny vzorky při tepelném zatížení 550 [°C]

## 5.5 Koeficient tření

Koeficient tření, někdy uváděn jako frikční koeficient (z anglického friction coefficient), je další veličinou naměřenou a zaznamenávanou během vytváření vrypu pomocí scratch testeru. Grafy zaznamenávají závislost koeficientu tření  $\mu$ ,  $\mu = F_t / F_n$ , na přítláčné (normálové) síle  $F_n$ . A také z těchto závislostí můžeme vidět případné změny, větší nebo dřívější porušení povrchu vzorku.

### Ti-N – ČSN 19 856.4

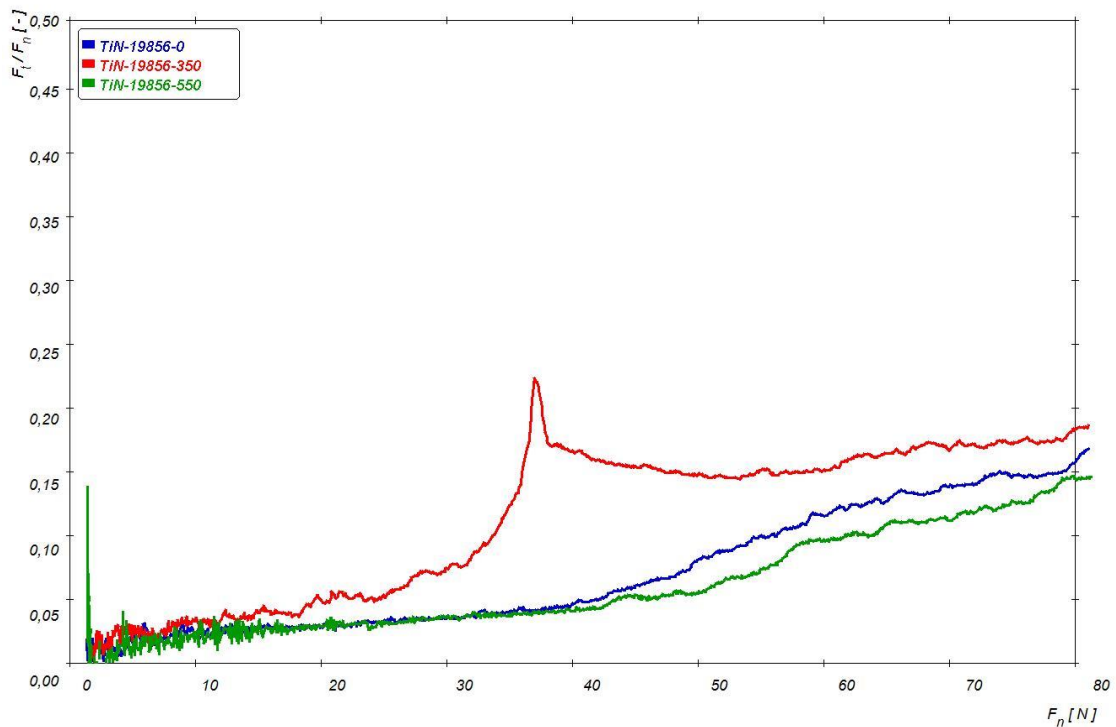
Tento vzorek je z hlediska hodnocení změn vlastností pomocí koeficientu tření nejzajímavější, neboť při srovnání stavu tepelně nezatíženém a stavu po tepelné degradaci se zde projeví změny nejvíce. Zatímco u tepelně nezatíženého stavu je závislost koeficientu tření na přítláčné síle při idealizaci téměř lineárně rostoucí, což je způsobeno větší plochou tření, která je dána větší hloubkou proniknutí hrotu do materiálu při vytváření vrypu, tak u stavu tepelně degradovaného při 350 [°C] se projevuje porušení náhlým nárůstem koeficientu tření a následně hned jeho poklesem. Tento průběh lze interpretovat tak, že při vytváření vrypu hrot narazil na oxid vzniklý tepelnou degradací za současného působení atmosférické koroze, tím se tření výrazně zvýšilo až do hodnoty, kdy došlo k porušení (odtržení) této oxidické vrstvy, což se projevilo okamžitým snížením tření. Dále průběh byl obdobný jako u nezatíženého vzorku, hlavním rozdílem je pak vyšší hodnota koeficientu tření u tepelně degradovaného vzorku oproti nezatíženému stavu.

### Ti-Al-N – ČSN 19 856.4

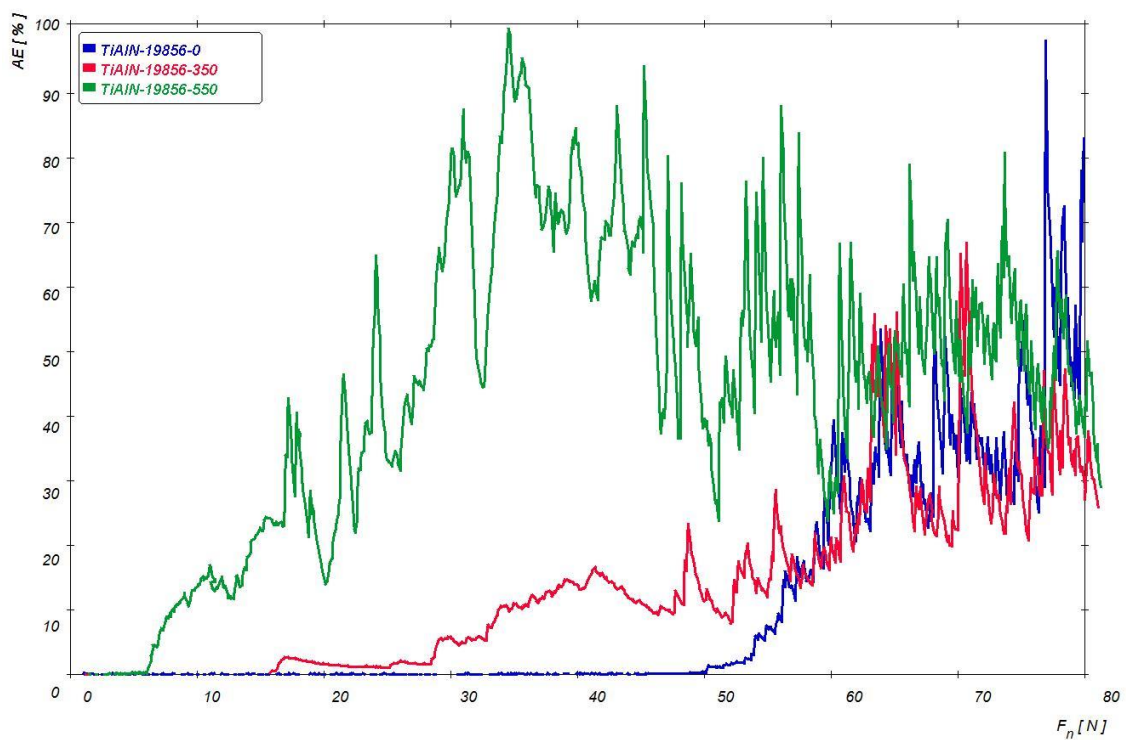
U druhého vzorku můžeme naopak vidět, že závislost koeficientu tření na přítláčné síle má téměř identický průběh při porovnávání stavu před a po tepelném zatížení.

### Ti-Al-N – slinutý karbid wolframu

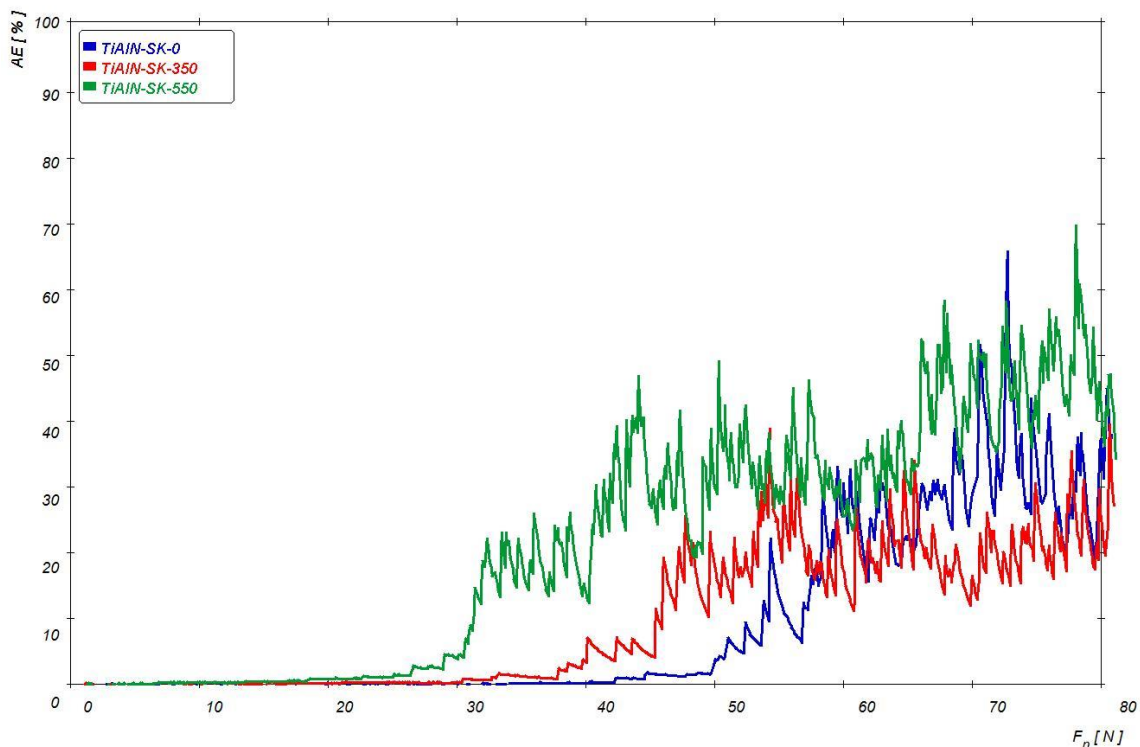
U vzorku se substrátem ze slinutého karbidu a tenkou vrstvou Ti-Al-N můžeme sledovat viditelné změny při pozorování grafu závislosti koeficientu tření na normálovou (přítláčnou) sílu. Změna tepelně zatíženého stavu oproti tepelně nezatíženému stavu se postupně projevuje, tento projev je však lineárnější oproti změnám, jež jsme pozorovali u prvního vzorku, kde došlo k rázovému nárůstu a poklesu koeficientu tření. U stavu tepelně zatíženého dosahujeme v průběhu měření obecně větší hodnoty koeficientu tření než u stavu nezatíženého.



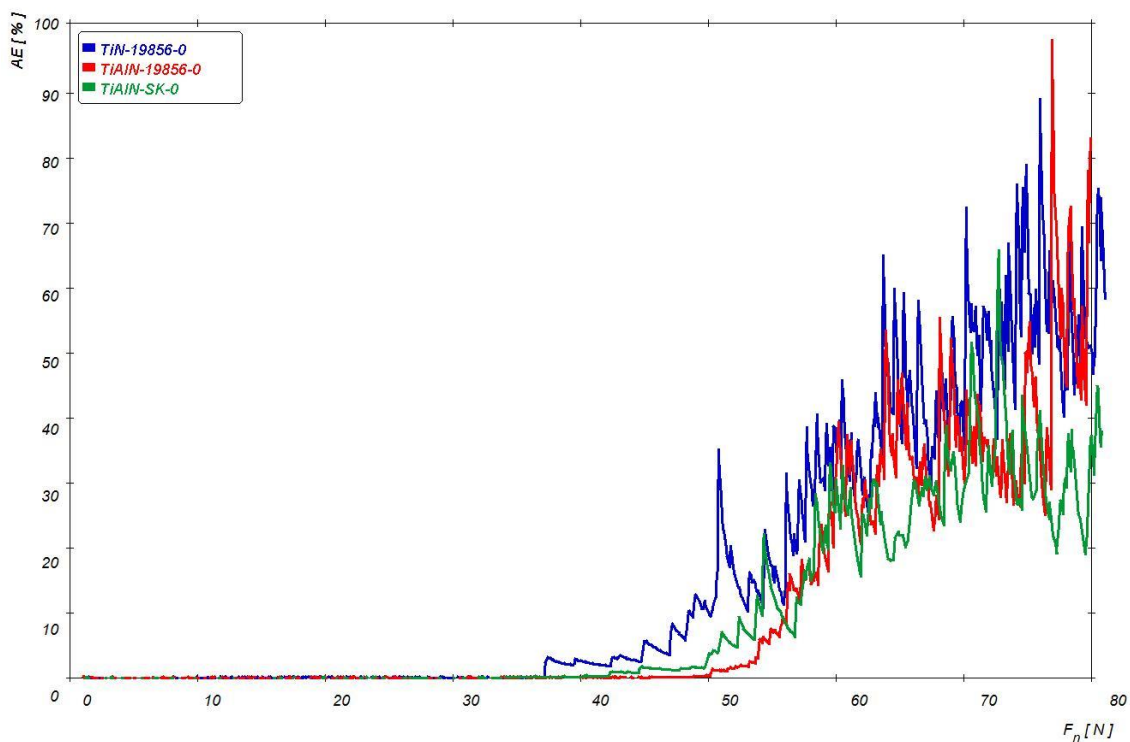
Graf 37: Závislost koeficientu tření  $\mu = F_t / F_n [-]$  na přitlačné síle  $F_n [N]$  pro vzorek Ti-N – 19 856



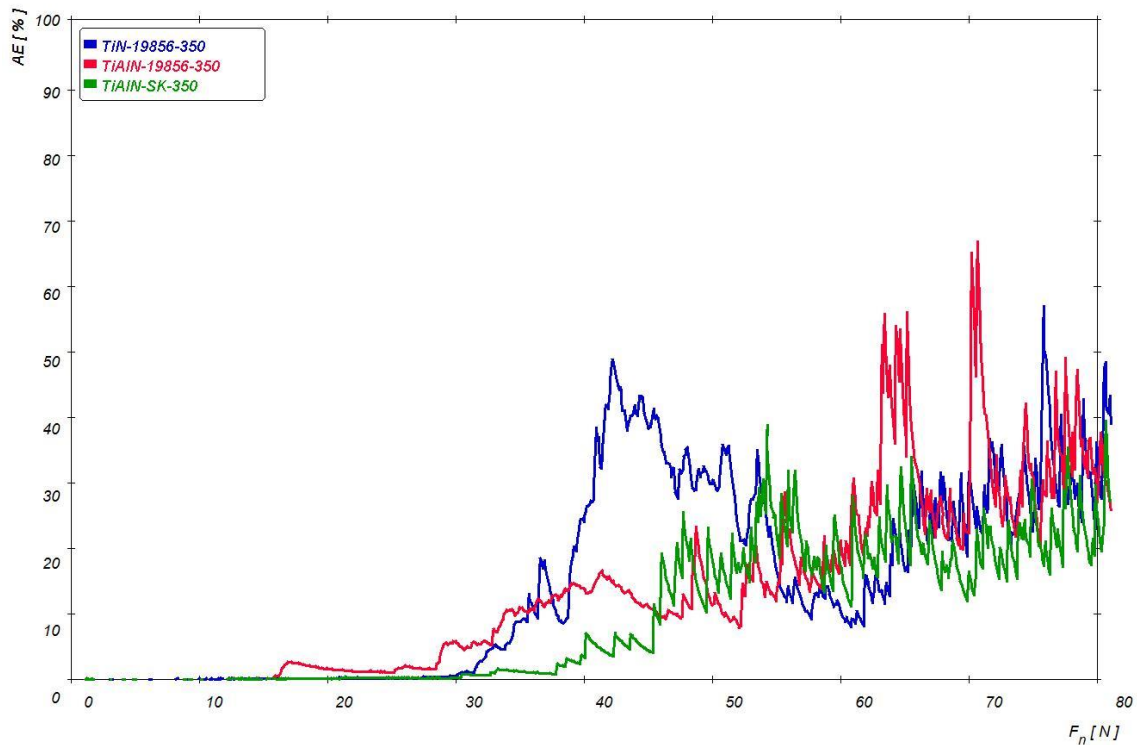
Graf 38: Závislost koeficientu tření  $\mu = F_t / F_n [-]$  na přitlačné síle  $F_n [N]$  pro vzorek Ti-Al-N –19 856



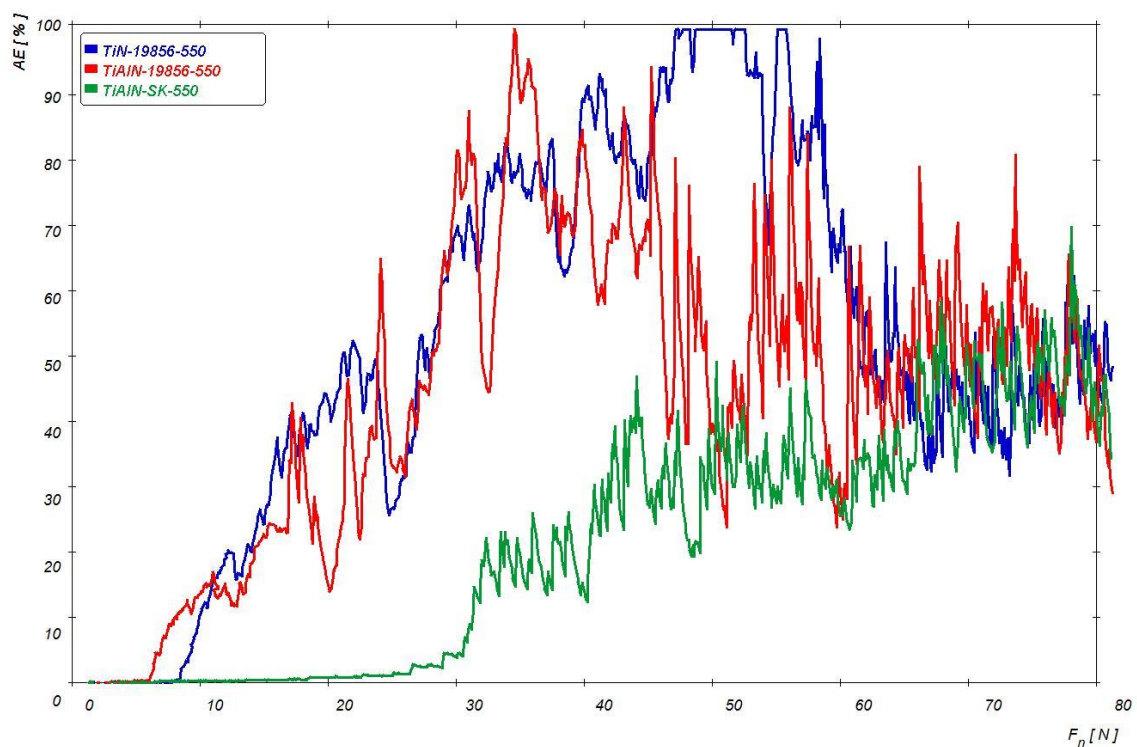
Graf 39: Závislost koeficientu tření  $\mu = F_t / F_n [-]$  na přítláčné síle  $F_n [N]$  pro vzorek Ti-Al-N – WC



Graf 40: Závislost koeficientu tření  $\mu = F_t / F_n [-]$  na přítláčné síle  $F_n [N]$  pro všechny vzorky před tepelným zatížením



Graf 41: Závislost koeficientu tření  $\mu = F_t / F_n$  [-] na přítláčné síle  $F_n$  [N] pro všechny vzorky po tepelném zatížení 350 [°C]



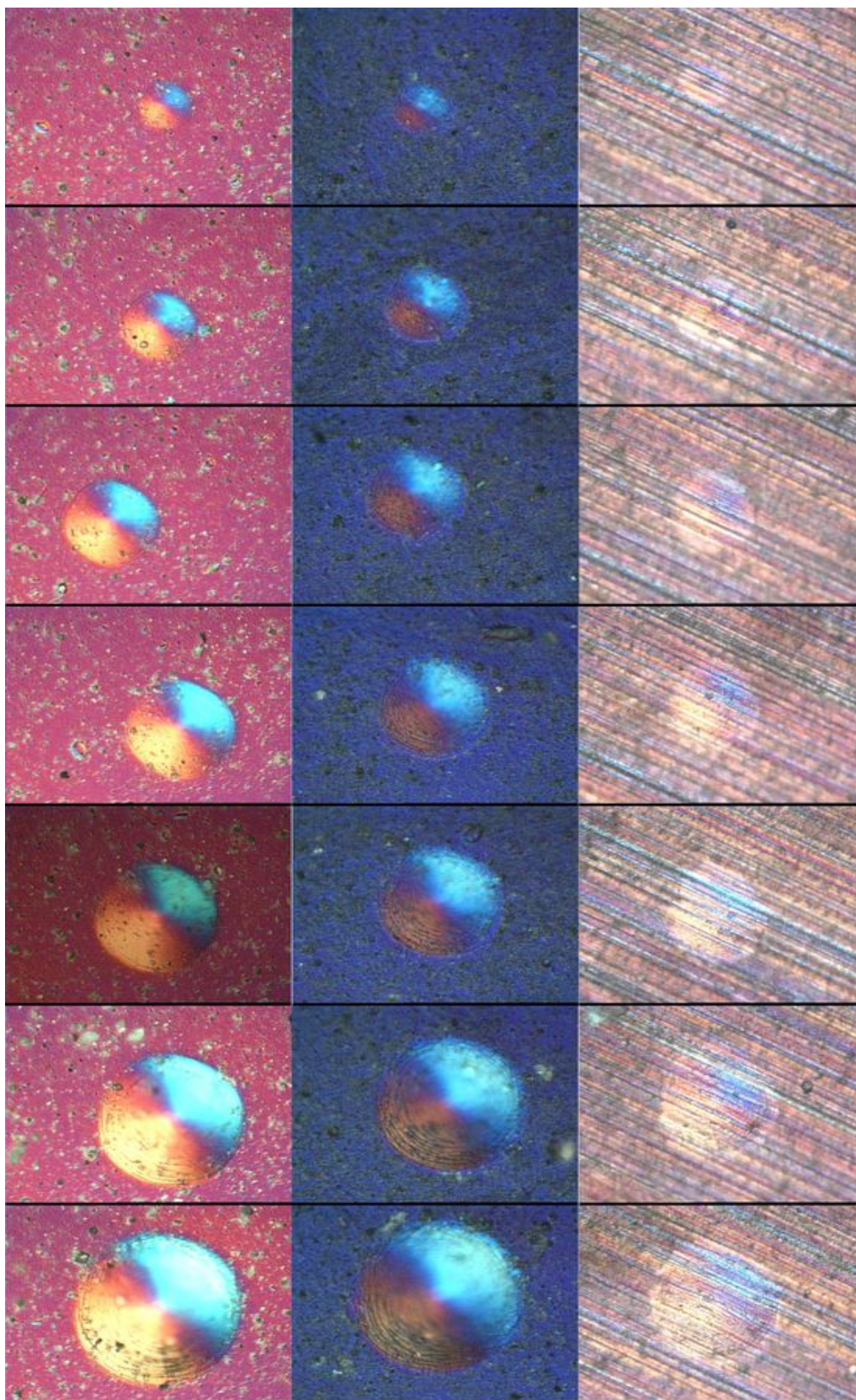
Graf 42: Závislost koeficientu tření  $\mu = F_t / F_n$  [-] na přítláčné síle  $F_n$  [N] pro všechny vzorky po tepelném zatížení 550 [°C]



## 5.6 Statické indentační zkoušky

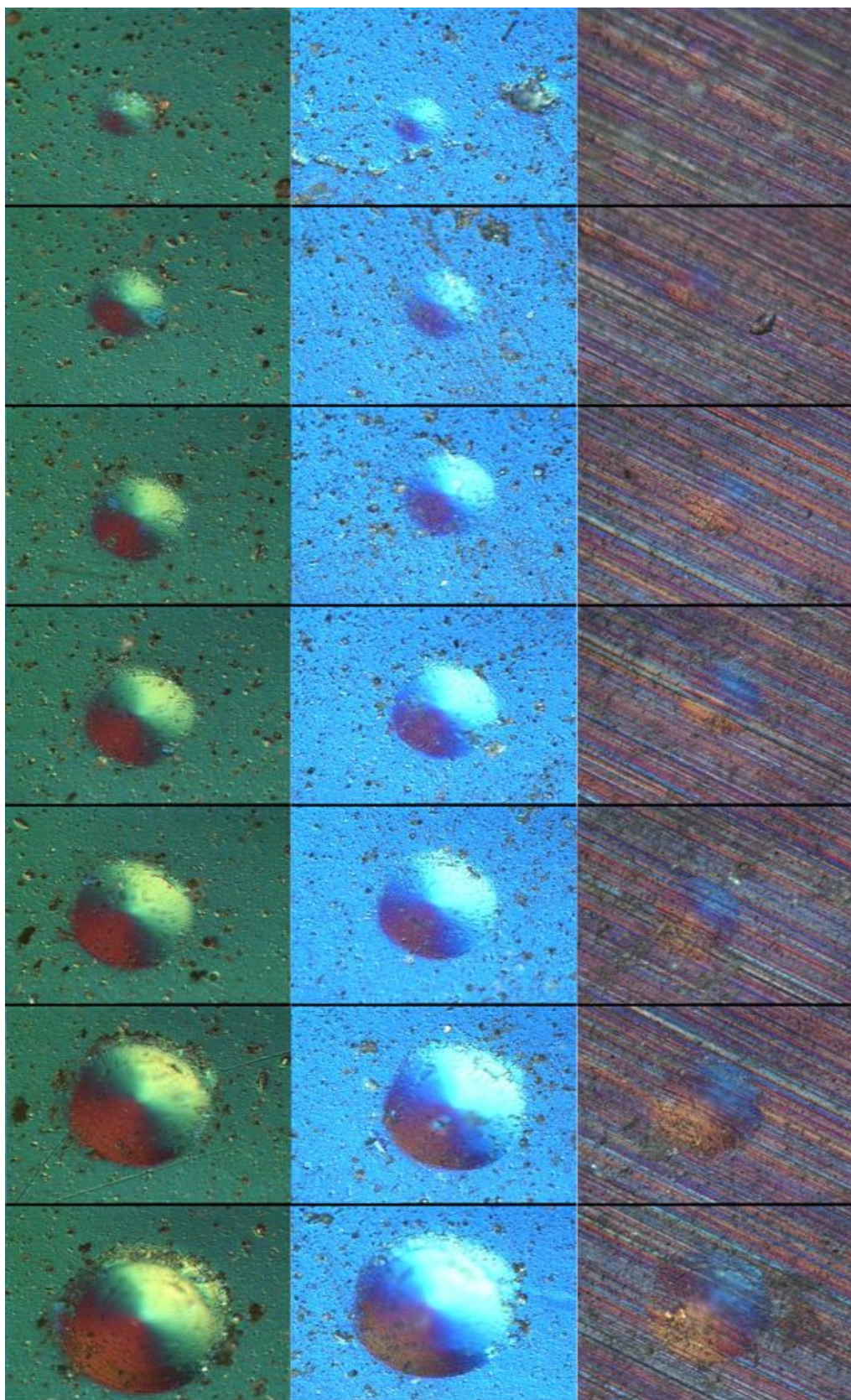
Během statických indentačních zkoušek byly vzorky zatěžovány postupně různými silami, před tepelnou degradací a po každém zatěžovacím cyklu tak, jak bylo popsáno v kapitole „Podmínky zatěžování“. Dále je uvedena obrazová dokumentace těchto zkoušek, která umožní pečlivé porovnání změn, které nastaly. Porovnávají budou jak vzorky mezi sebou při daném tepelném zatížení, tak jednotlivé vzorky při všech měřených stavech. Vtisky byly prováděny dvěma indentory, Rockwellovým a Vickersovým. Tyto vtisky budou porovnávány odděleně. Navíc pro lepší pozorování některých změn jsou vtisky Vickersovým indentorem nafoceny i v tmavém poli.

Na fotodokumentaci jsou zatížení řazena vzestupně pod sebou 20-40-60-80-100-150-200[N], pokud porovnáváme stejný stav tepelné degradace na vzorcích mezi sebou, jsou vzorky řazeny: Ti-N – 19 856 (vlevo), Ti-Al-N – 19 856 (uprostřed), a Ti-Al-N – WC (vpravo). Pokud porovnáváme jeden vzorek v různých stavech tepelné degradace, pořadí je následující: 1) tepelně nezatížený stav – vlevo, 2) stav po tepelném zatížení 350 [°C] - uprostřed, 3) stav po tepelném zatížení 550 [°C] - vpravo



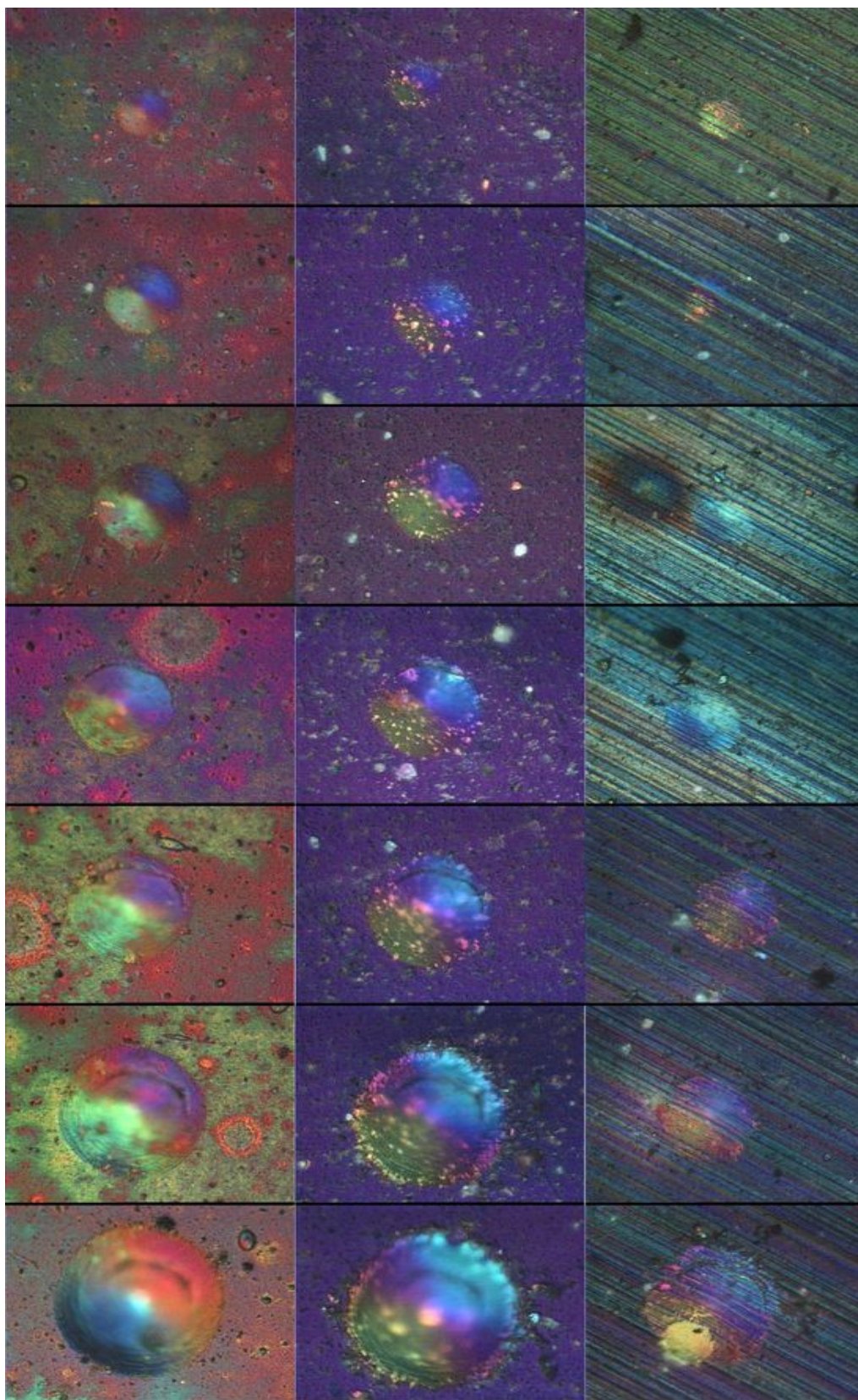
Obr.24: Vtisky Rockwellovým hrotem ve vzorcích Ti-N – 19856 (vlevo), Ti-Al-N – 19856 (uprostřed), Ti-Al-N – WC (vpravo) před tepelným zatížením





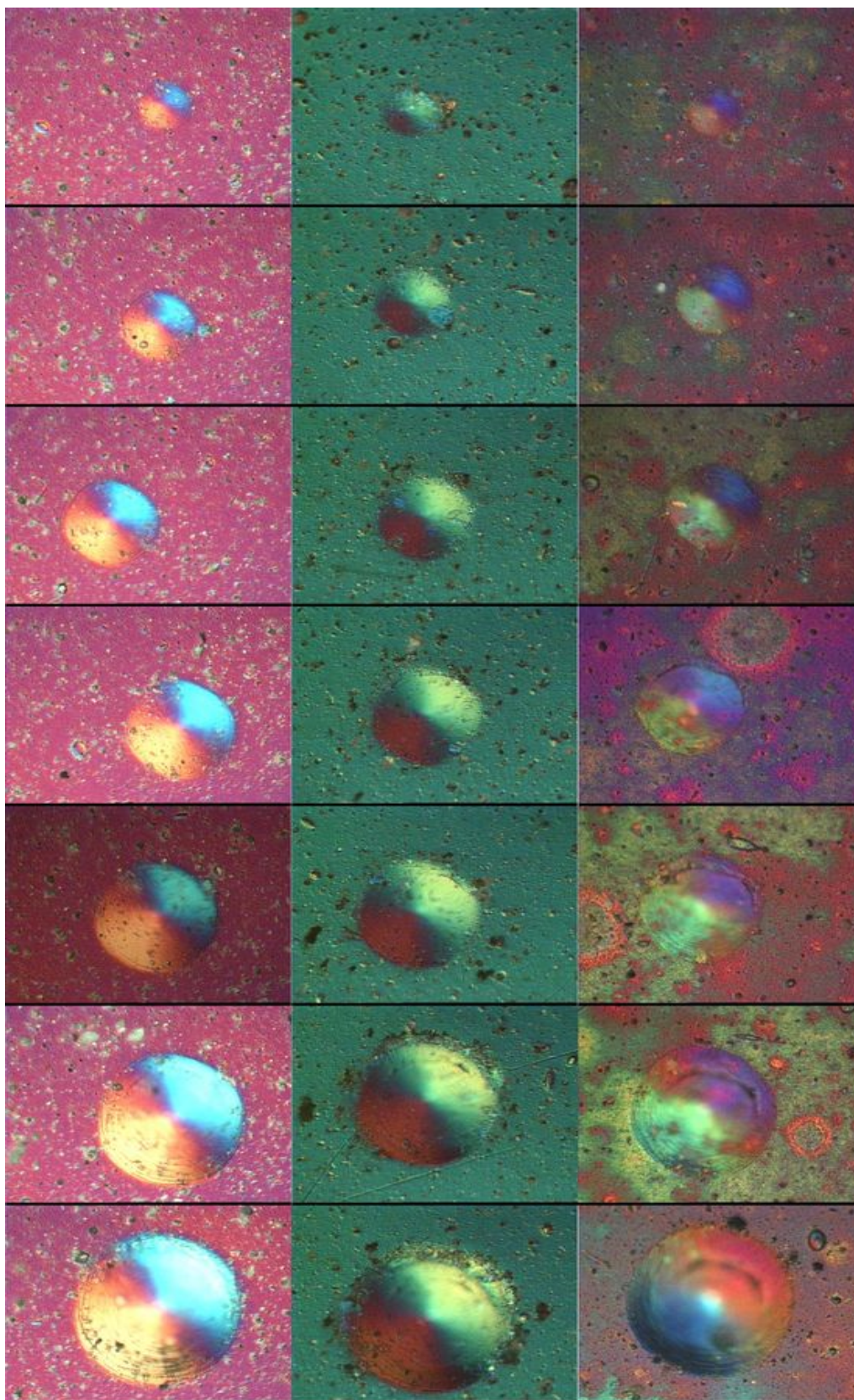
Obr.25: Vtisky Rockwellovým hrotem ve vzorcích Ti-N – 19856 (vlevo), Ti-Al-N – 19856 (uprostřed), Ti-Al-N – WC (vpravo) po tepelném zatížení 350 [°C]





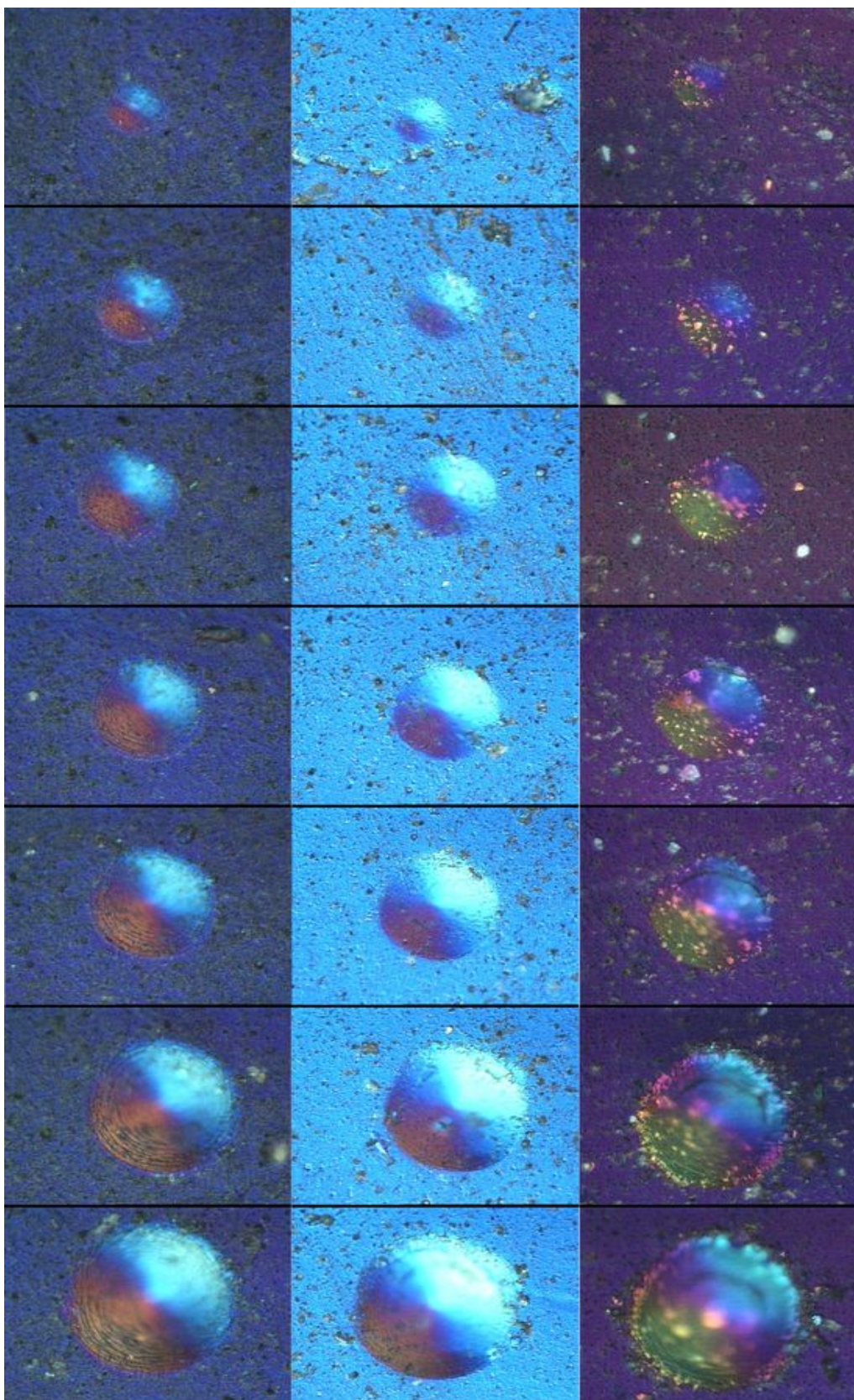
Obr.26: Vtisky Rockwellovým hrotem ve vzorcích Ti-N – 19856 (vlevo), Ti-Al-N – 19856 (uprostřed), Ti-Al-N – WC (vpravo) po tepelném zatížení 550 [°C]





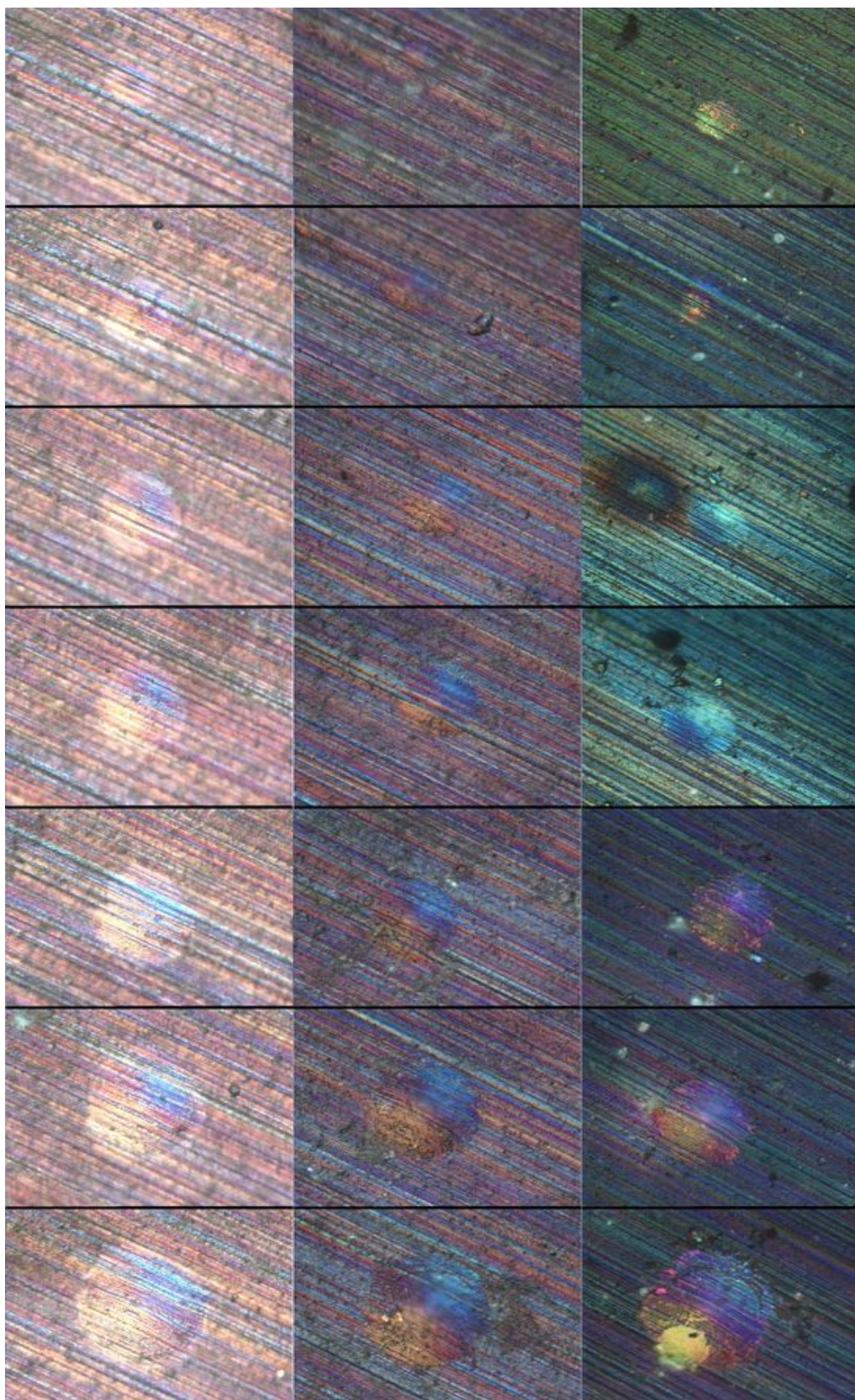
Obr.27: Vtisky Rockwellovým indentorem ve vzorku Ti-N – 19 856 před tepelným zatížením (vlevo) a po tepelném zatížení 350 [°C] (uprostřed) a 550 [°C] (vpravo)





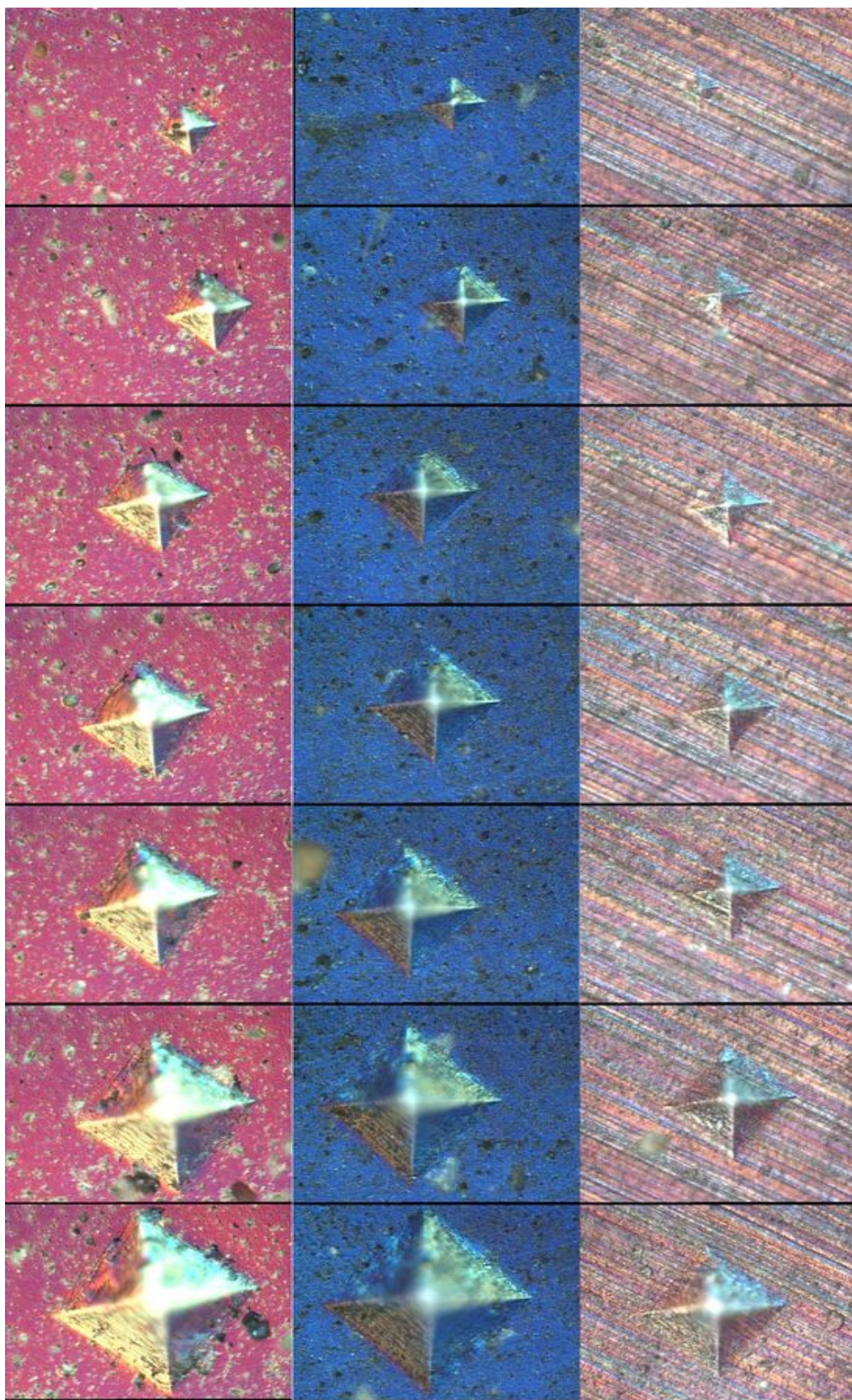
Obr.28: Vtisky Rockwellovým indentorem ve vzorku Ti-Al-N – 19 856 před tepelným zatížením (vlevo) a po tepelném zatížení 350 [°C] (uprostřed) a 550 [°C] (vpravo)





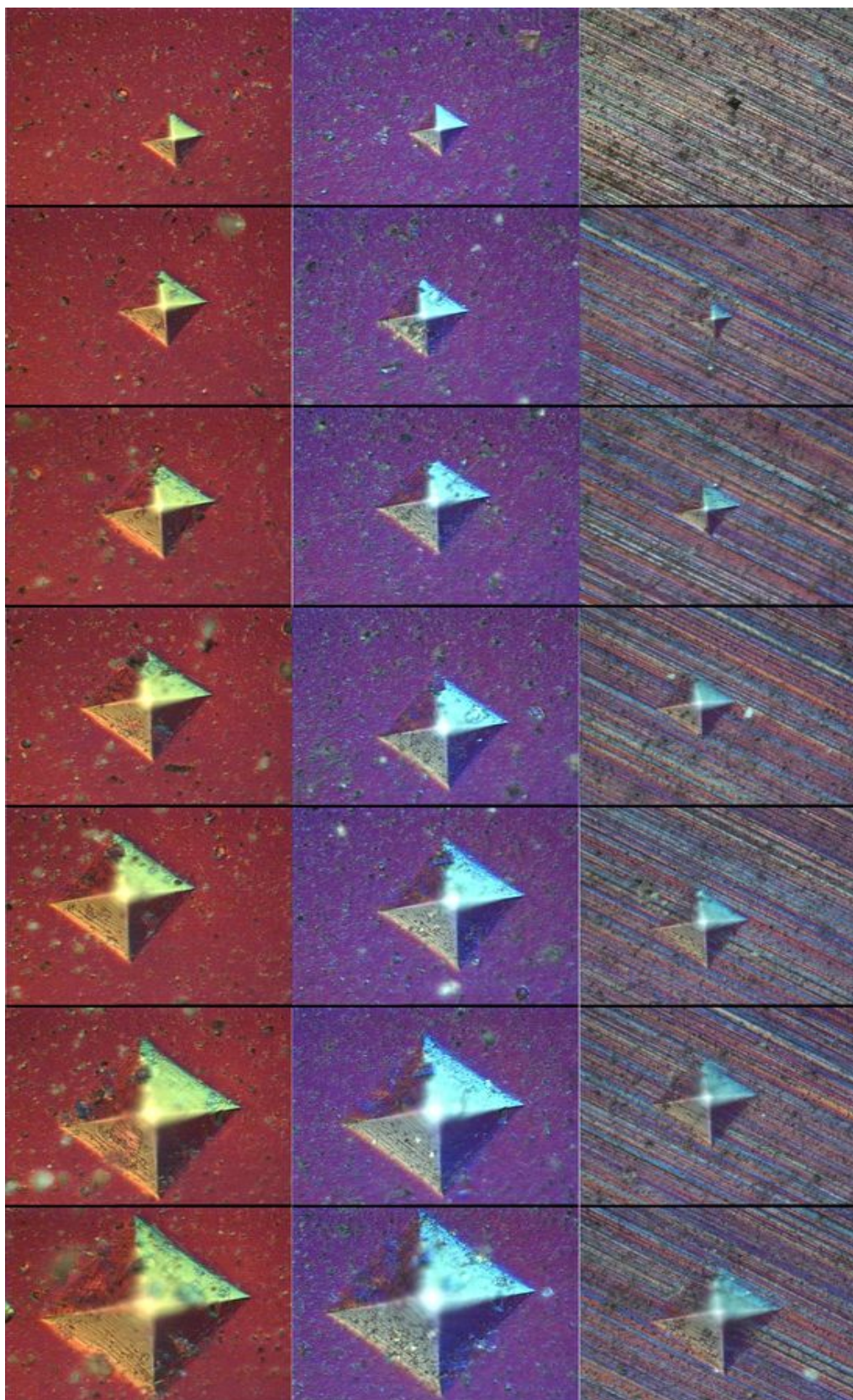
Obr.29: Vtisky Rockwellovým indentorem ve vzorku Ti-Al-N – WC před tepelným zatížením (vlevo) a po tepelném zatížení 350 [°C] (uprostřed) a 550 [°C] (vpravo)





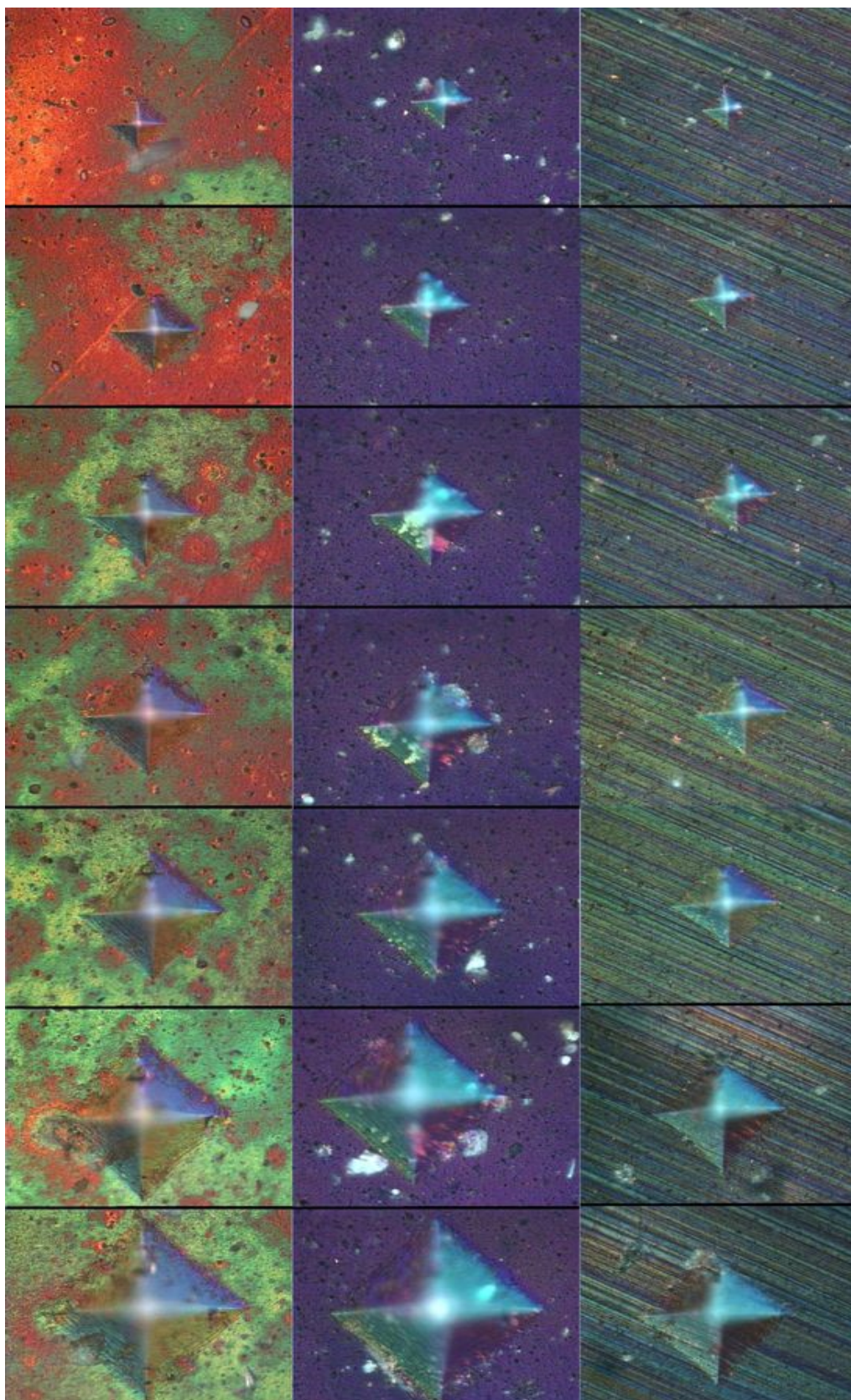
Obr.30: Vtisky Vickersovým hrotem ve vzorcích Ti-N – 19856 (vlevo), Ti-Al-N – 19856 (uprostřed), Ti-Al-N – WC (vpravo) před tepelným zatížením





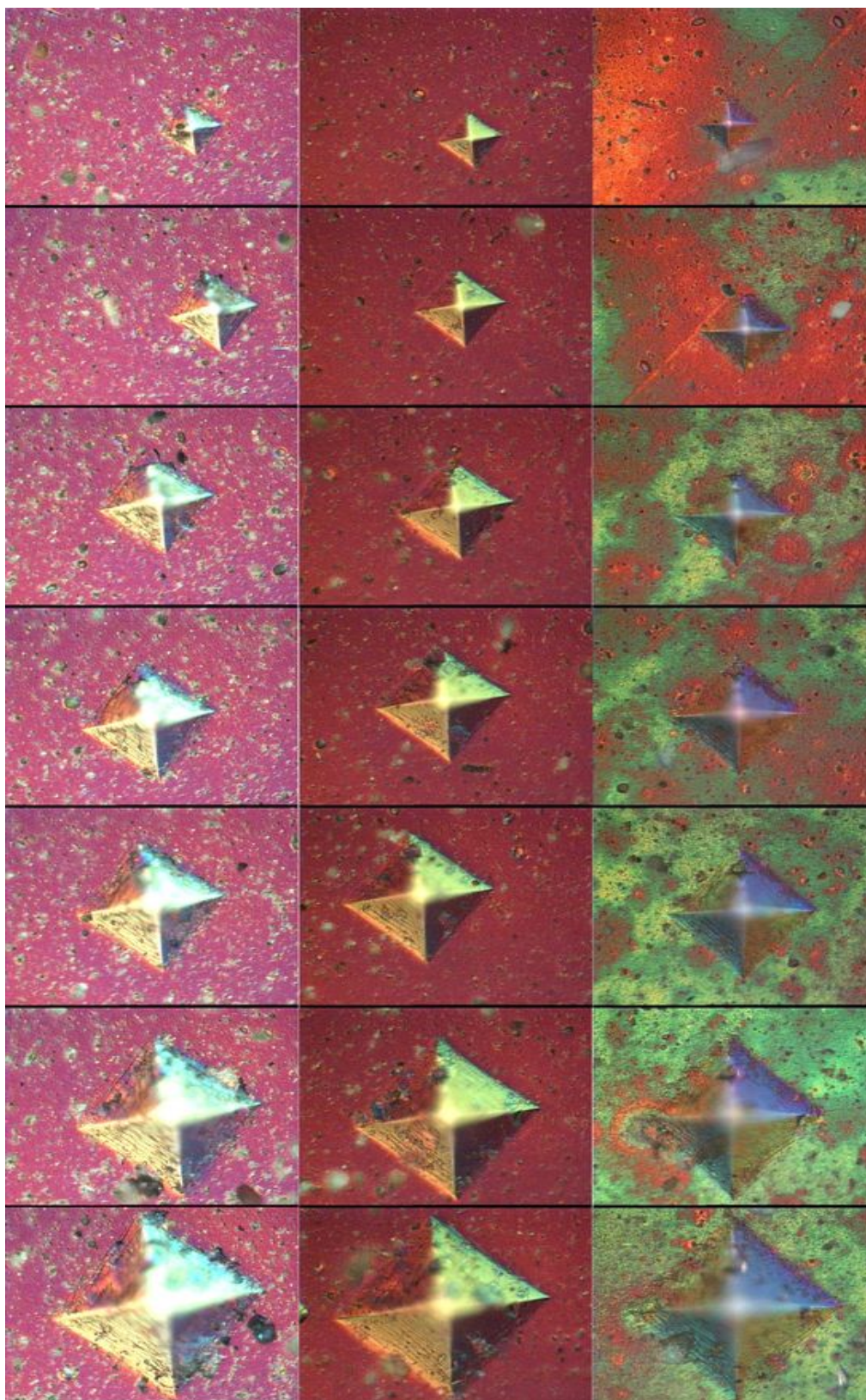
Obr.31: Vtisky Vickersovým hrotem ve vzorcích Ti-N – 19856 (vlevo), Ti-Al-N – 19856 (uprostřed), Ti-Al-N – WC (vpravo) po tepelném zatížení 350 [°C]





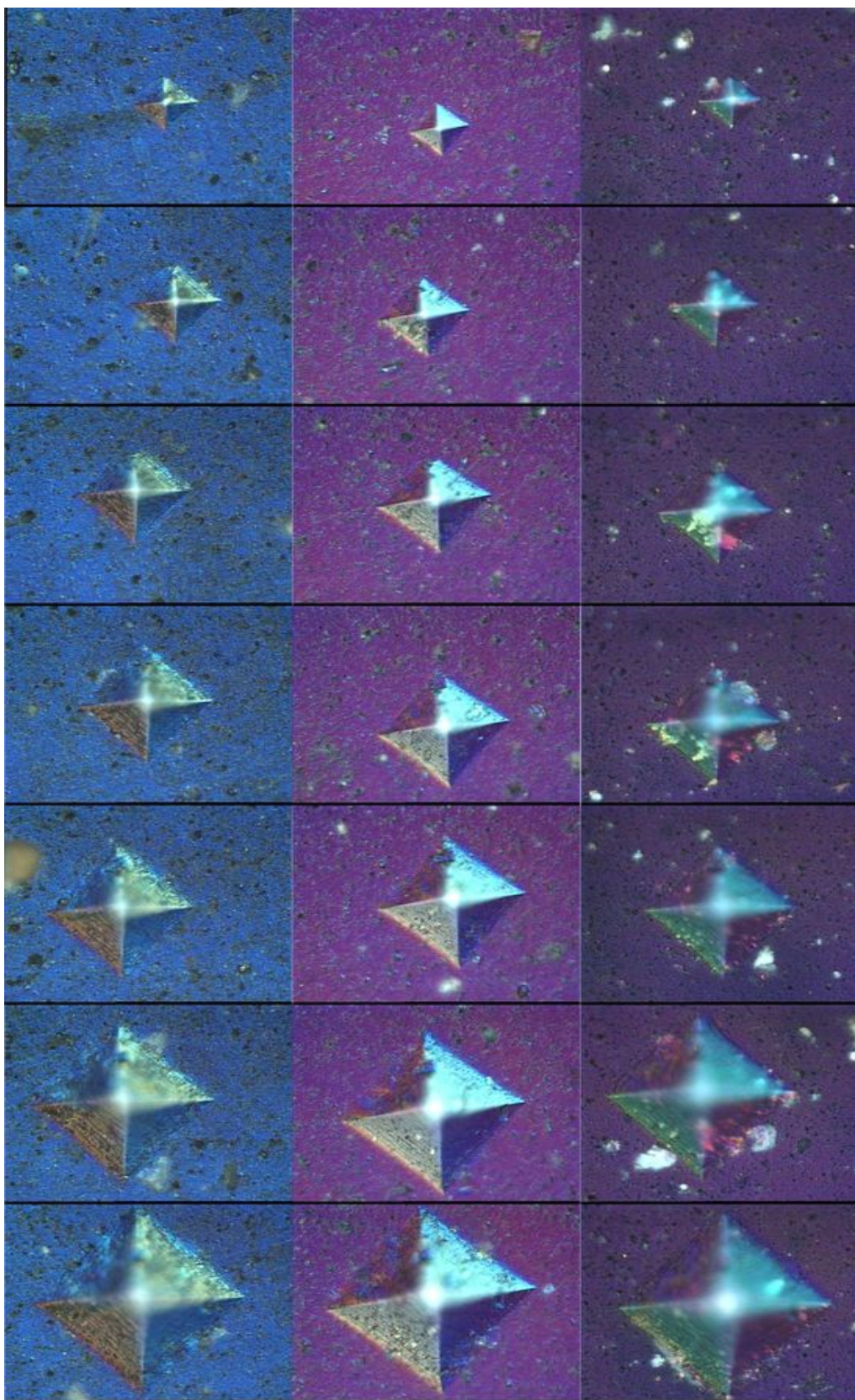
Obr.32: Vtisky Vickersovým hrotem ve vzorcích Ti-N – 19856 (vlevo), Ti-Al-N – 19856 (uprostřed), Ti-Al-N – WC (vpravo) po tepelném zatížení 550 [°C]





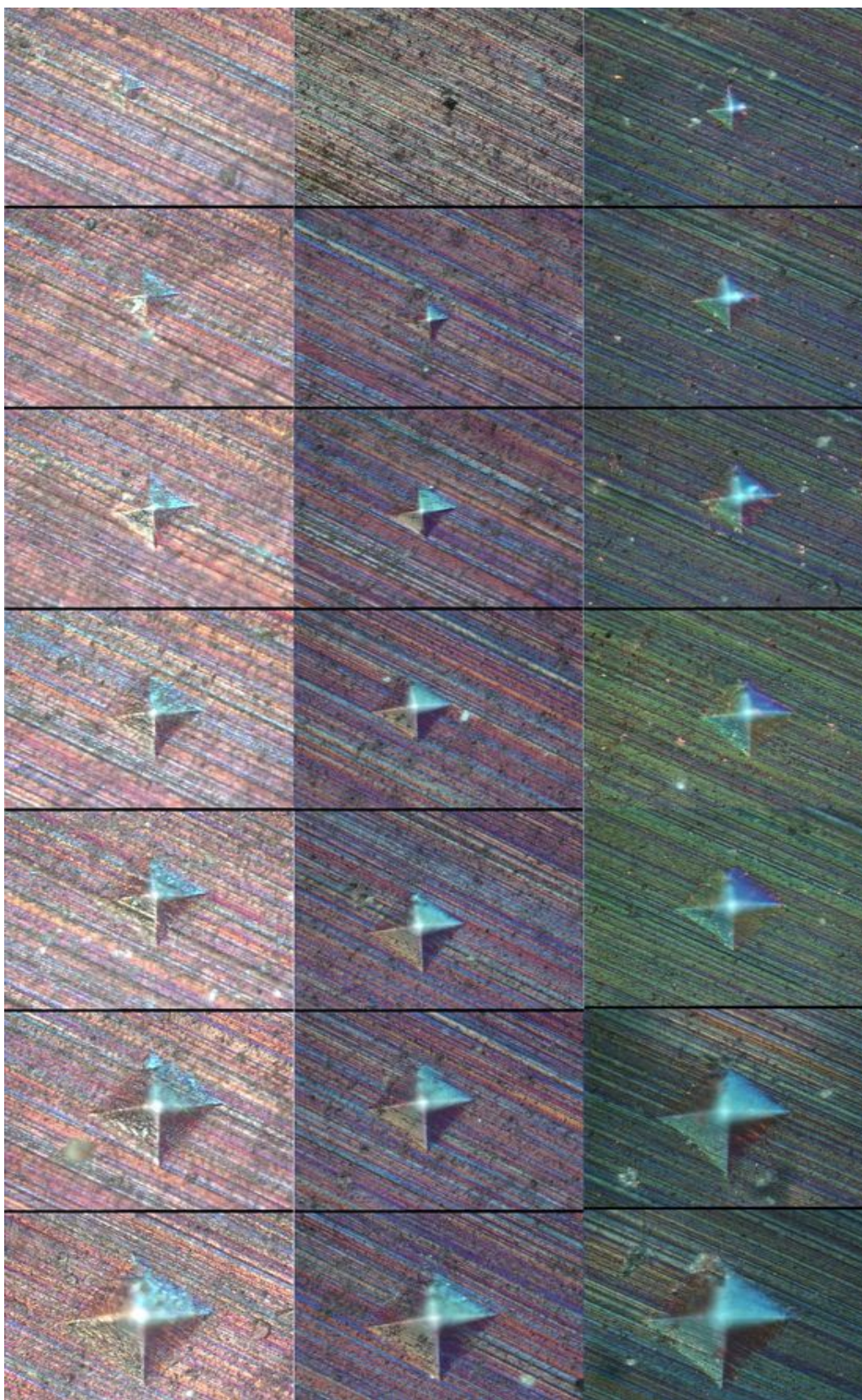
Obr.33: Vtisky Vickersovým indentorem ve vzorku Ti-N – 19 856 před tepelným zatížením (vlevo) a po tepelném zatížení 350 [°C] (uprostřed) a 550 [°C] (vpravo)





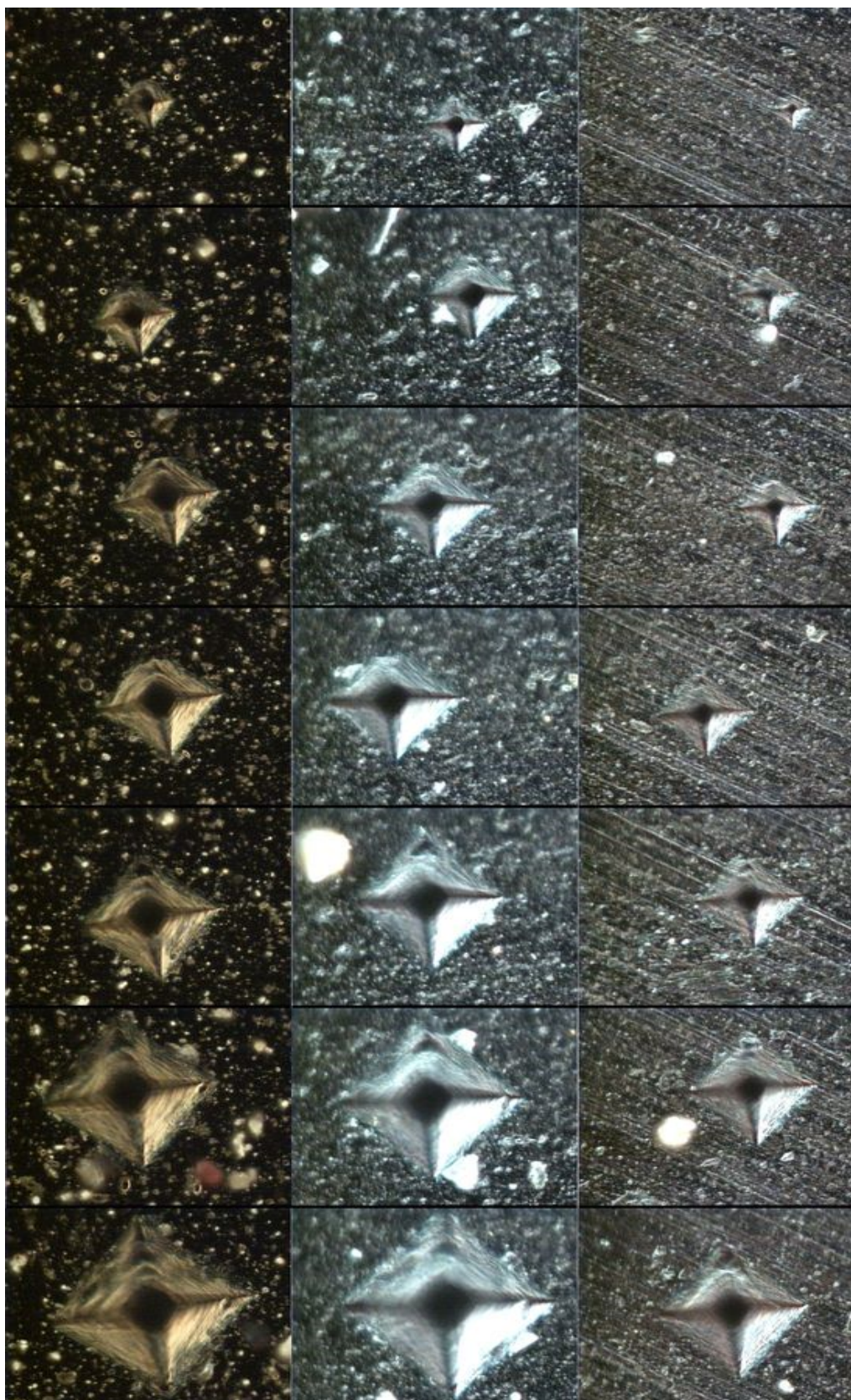
Obr.34: Vtisky Vickersovým indentorem ve vzorku Ti-Al-N – 19 856 před tepelným zatížením (vlevo) a po tepelném zatížení 350 [°C] (uprostřed) a 550 [°C] (vpravo)





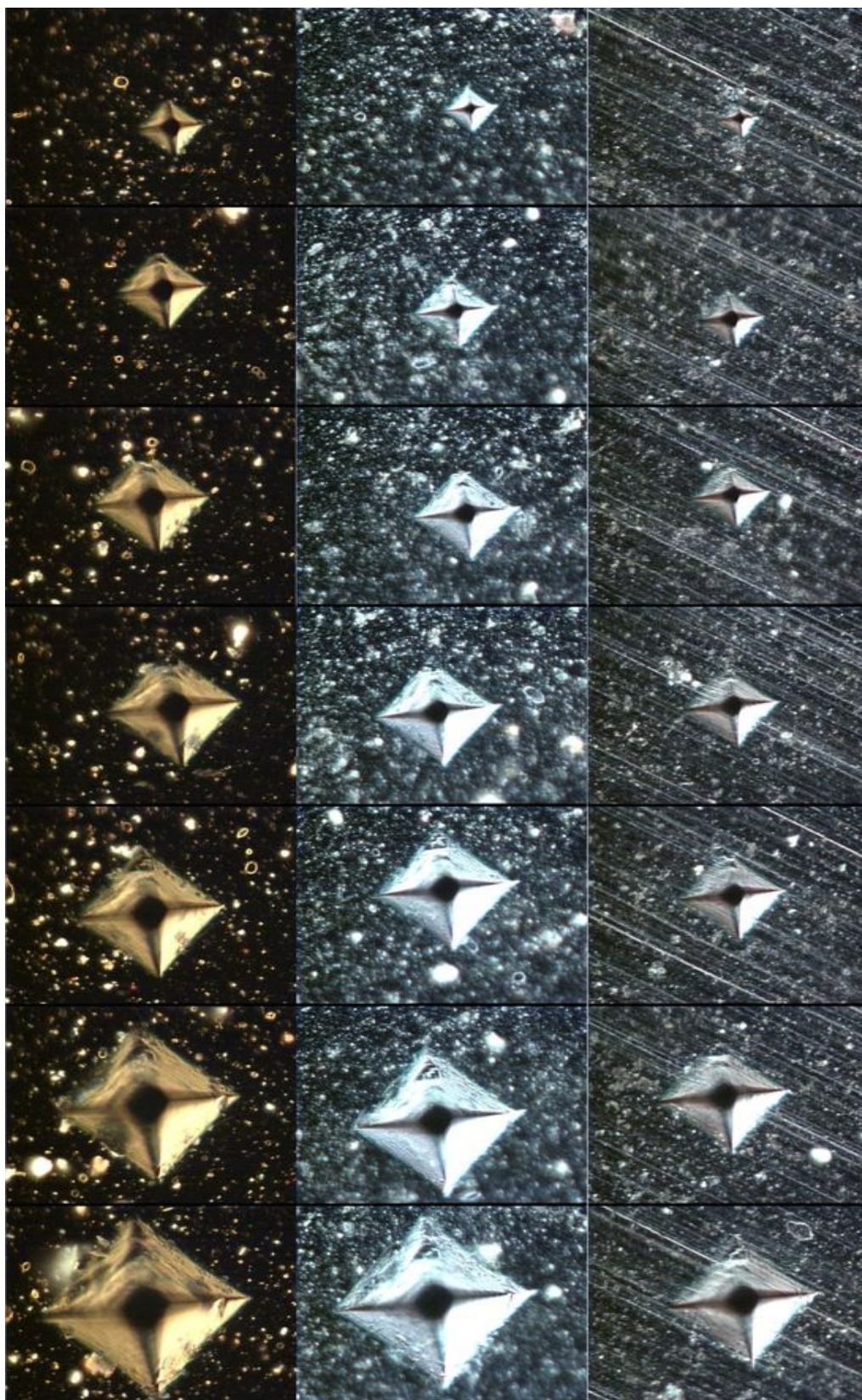
*Obr.35: Vtisky Vickersovým indentorem ve vzorku Ti-Al-N – WC před tepelným zatížením (vlevo) a po tepelném zatížení 350 [°C](uprostřed) a 550 [°C] (vpravo)*





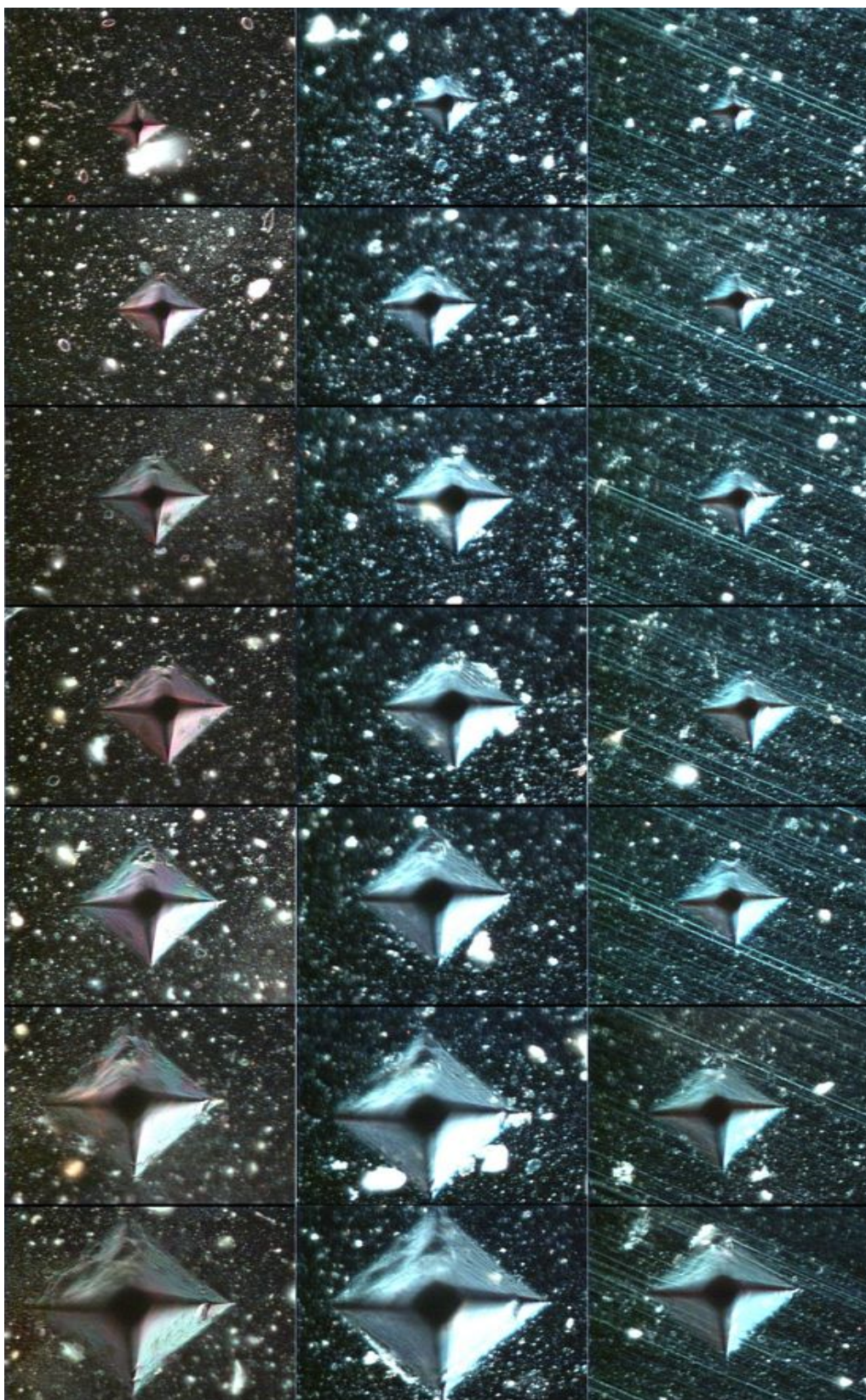
Obr.36: Vtisky Vickersovým hrotem ve vzorcích Ti-N – 19856 (vlevo), Ti-Al-N – 19856 (uprostřed), Ti-Al-N – WC (vpravo) před tepelným zatížením – v tmavém poli





Obr.37: Vtisky Vickersovým hrotem ve vzorcích Ti-N – 19856 (vlevo), Ti-Al-N – 19856 (uprostřed), Ti-Al-N – WC (vpravo) po tepelném zatížení 350 [°C]- v tmavém poli





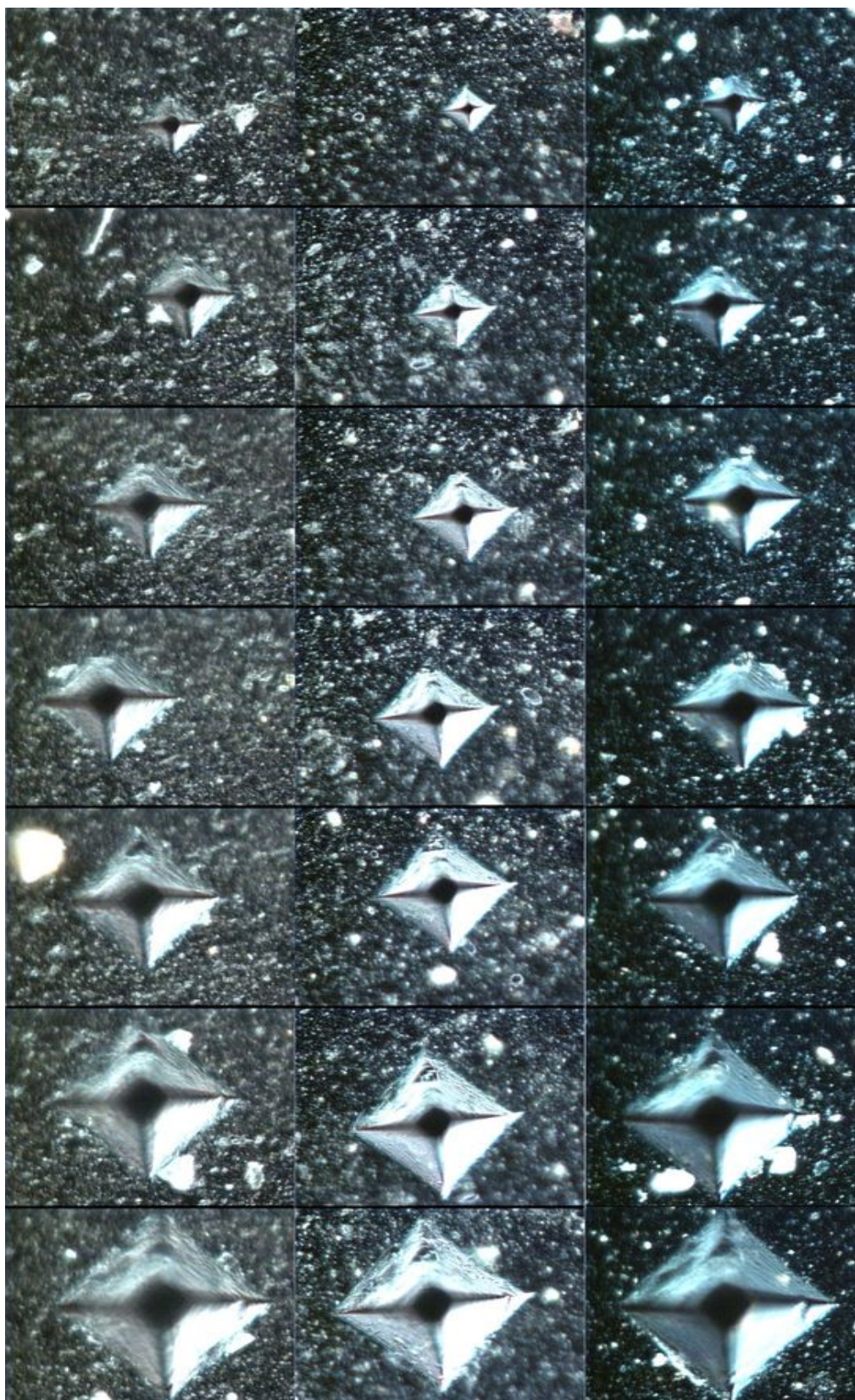
Obr.38: Vtisky Vickersovým hrotem ve vzorcích Ti-N – 19856 (vlevo), Ti-Al-N – 19856 (uprostřed), Ti-Al-N – WC (vpravo) po tepelném zatížení 550 [°C]- v tmavém poli





Obr.39: Vtisky Vickersovým indentorem ve vzorku Ti-N – 19 856 před tepelným zatížením (vlevo) a po tepelném zatížení 350 [°C] (uprostřed) a 550 [°C] (vpravo) – ve tmavém poli





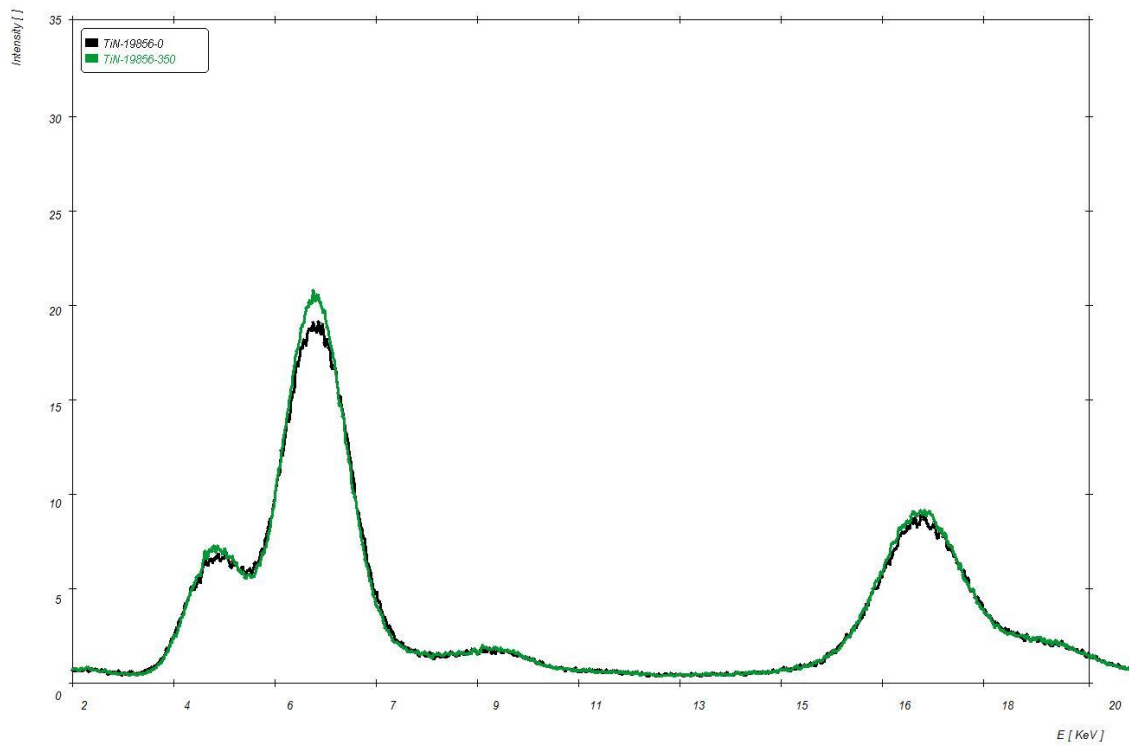
Obr.40: Vtisky Vickersovým indentorem ve vzorku Ti-Al-N – 19 856 před tepelným zatížením (vlevo) a po tepelném zatížení 350 [°C] (uprostřed) a 550 [°C] (vpravo) – ve tmavém poli



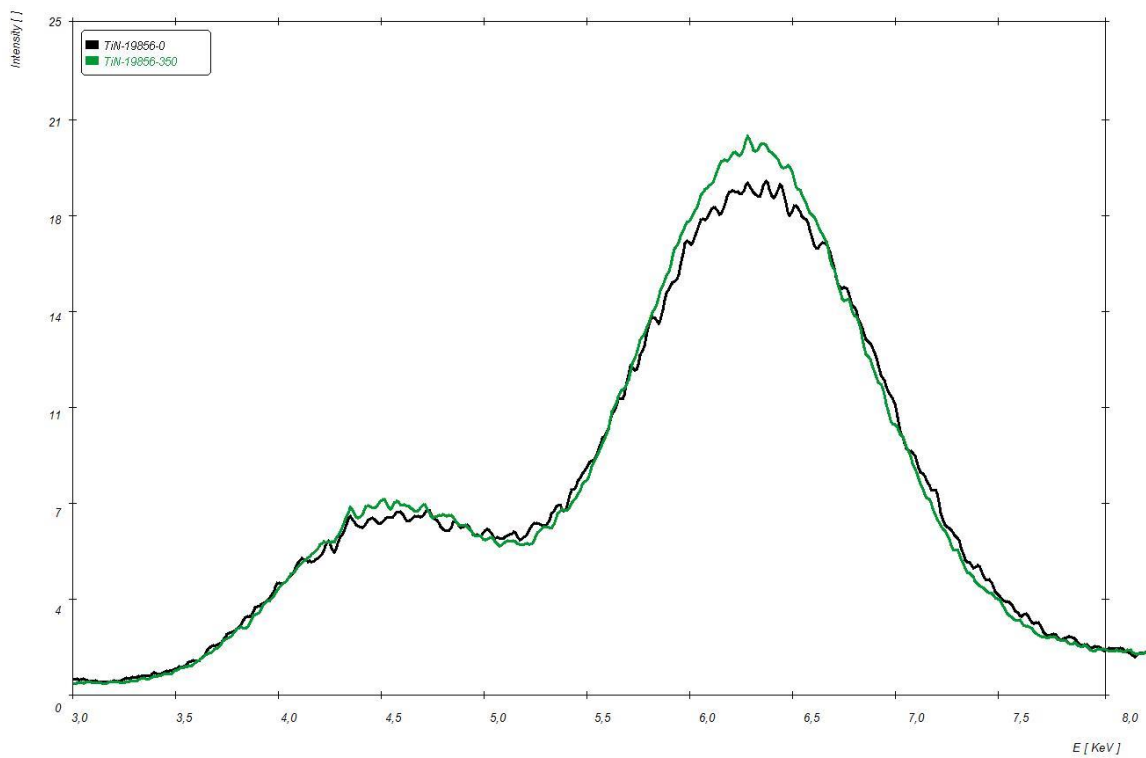


Obr.41: Vtisky Vickersovým indentorem ve vzorku Ti-Al-N – WC před tepelným zatížením (vlevo) a po tepelném zatížení 350 [°C] (uprostřed) a 550 [°C] (vpravo) – ve tmavém poli

### 5.7 Rentgenová fluorescenční spektroskopie

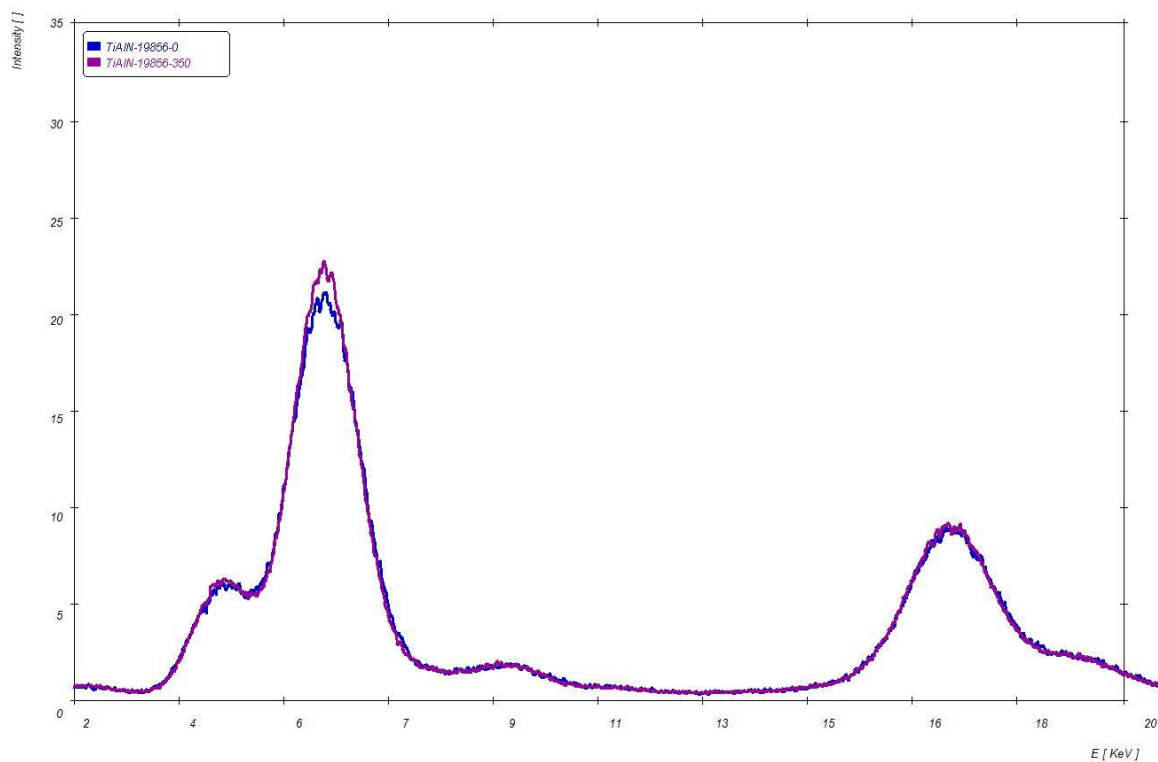


Graf 43: Data z rentgenové fluorescenční pro vzorek Ti-N – ČSN 19 852.4

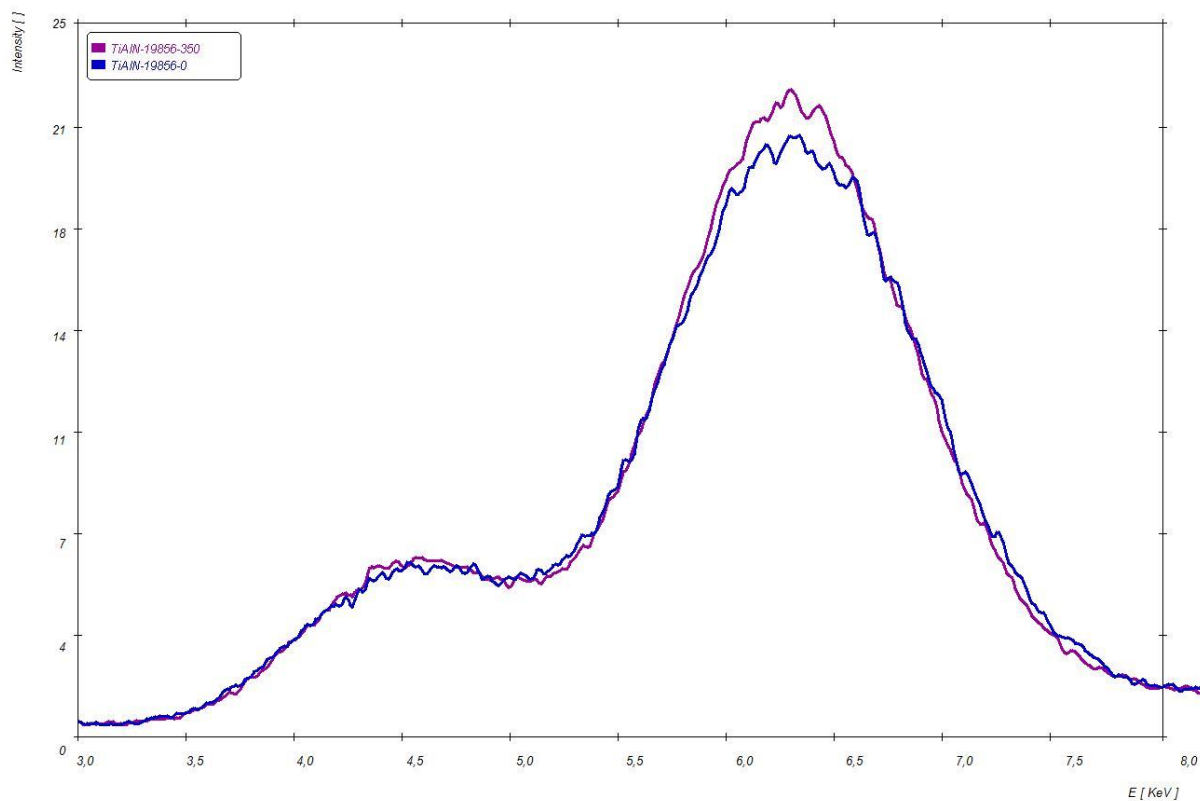


Graf 44: Detail grafu z dat z rentgenové fluorescenční pro vzorek Ti-N – ČSN 19 852.4

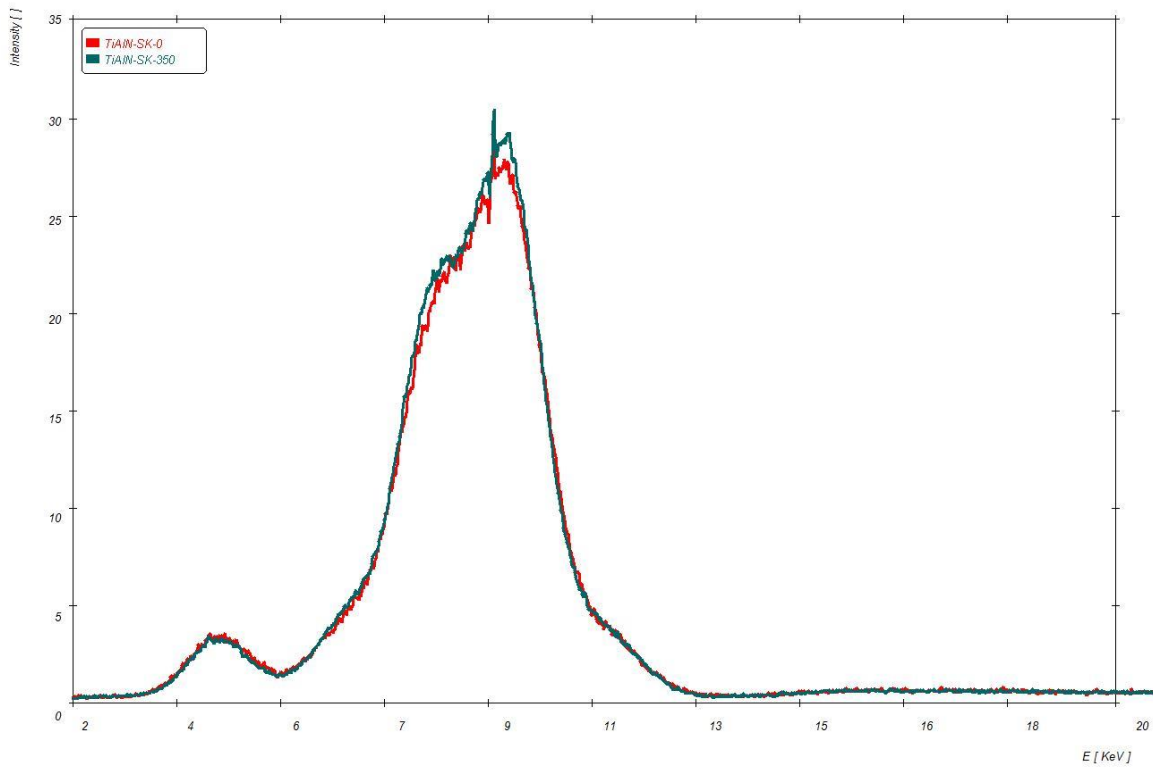




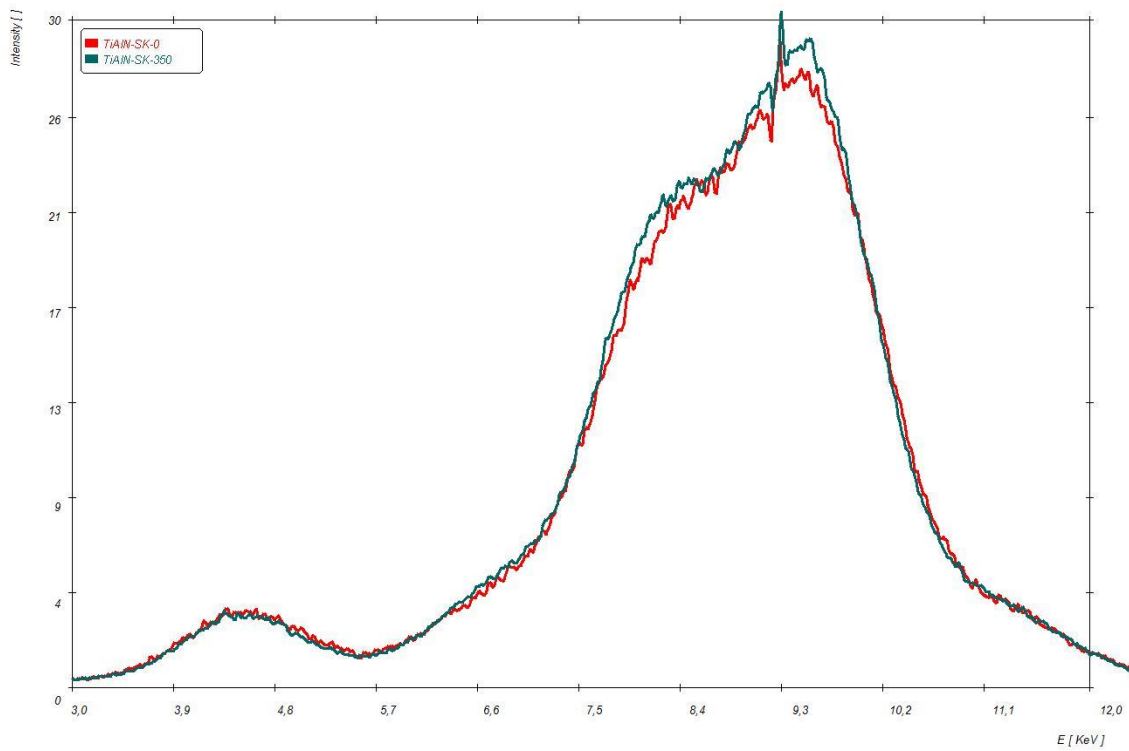
Graf 45: Data z rentgenové fluorescenční pro vzorek Ti-Al-N – ČSN 19 852.4



Graf 46: Detail grafu z dat z rentgenové fluorescenční pro vzorek Ti-Al-N – ČSN 19 852.4



Graf 47: Data z rentgenové fluorescenční pro vzorek Ti-Al-N – slinutý karbid wolframu



Graf 48: Detail grafu z dat z rentgenové fluorescenční pro vzorek Ti-Al-N – slinutý karbid wolframu

## 6. Diskuze výsledků

### 6.1 Nanoindentační měření

#### Mód 2

Z měření nanoindentačním módem 2 můžeme při porovnání všech vzorků, před i po tepelném zatížení vyzorovat následující fakta. Tím nejdůležitějším pro nás je fakt, že mezi tepelně zátěžnými cykly se neprojevují výraznější rozdíly ve vlastnostech jednotlivých vzorků. Při porovnávání jednotlivých vzorků mezi sebou pak můžeme vysledovat rozdíly vlivem použitého substrátu nebo tenké vrstvy. Pokud tedy budeme porovnávat mezi sebou vzorky se substrátem z rychlořezné oceli ČSN 19 856.4, dojdeme k logickému závěru, že vrstva Ti-Al-N dosahuje vyšších hodnot tvrdosti než vrstva Ti-N. Pokud budeme mezi sebou naopak porovnávat substráty se stejnou tenkou vrstvou Ti-Al-N, zjistíme, že vyšší tvrdosti dosahuje slinutý karbid. Dále můžeme pozorovat podíl plastické a elastické deformace. Průběhy byly obdobné pro všechna zatížení použitá v tomto módu, největším pozorovatelným rozdílem vzniklým rozdílnou velikostí zatížení je v tvrdosti porovnávané mezi substráty a mezi vrstvami. Zatímco při zatížení 200 [g] je ještě patrný velký vliv substrátu, což můžeme dobře vidět na grafu výše, kde křivky se substrátem z rychlořezné oceli ČSN 19 856.4 jsou blíže u sebe, a velký rozdíl je mezi nimi a slinutým karbidem. Naopak u nejmenšího zatížení - 5 [g] – můžeme pozorovat největší vliv tenké vrstvy, neboť indentor již neproniká tak hluboko a můžeme říci, že měříme především vlastnosti tenké vrstvy. Na grafu se to projevilo posunem křivek Ti-Al-N – ČSN 19 856.4 blíže ke křivkám slinutého karbidu. Při použití zatížení 25[g] se pohybujeme v oblasti měření na hranici tenké vrstvy a substrátu.

#### Mód 7

U tohoto cyklického módu zatěžování jsme po měřeních dospěli k velice podobným výsledkům jako při měření v předešlém módu. Zaměříme se tedy na pouze na rozdíly. U grafů z tohoto měření je možno vyzorovat zpevnování povrchu materiálu způsobené právě cyklickou indentací. Tento jev je dobře pozorovatelný na všech vzorcích. Ovšem co se týče vlivu pro nás důležité tepelné degradace, u vzorků s vrstvou Ti-Al-N se opět neprojevila nijak výraznými změnami, ale u prvního vzorku se substrátem rychlořezné oceli ČSN 19 856.4 a tenkou vrstvou Ti-N došlo k výraznější změně, která nám už naznačuje, že i při zatížení nízkými teplotami okolo 350 [°C] již dochází k ovlivnění vzorku, když nejprve došlo ke zpevnění v důsledku počátku tvorby oxidů o vyšší tvrdosti, uvažujeme pouze velmi malou a kompaktní vrstvičku oxidů, a poté při zatížení 550 [°C] došlo naopak ke snížení tvrdosti, protože vrstva oxidů již byla příliš velká a s nárůstem tvrdosti se zvýšila křehkost a začalo docházet k odtrhávání vrstvy.

## 6.2 Vrypová indentační zkouška

### Vrpy

V následujícím porovnání budeme sledovat změny pomocí vrypové vnikací zkoušky. Porovnávat budeme vzorky jednotlivě ve stavu před a po tepelném zatížení 350 a 550 [°C], a také vzorky mezi sebou při daném tepelném zatížení.

Při porovnávání vrypů na obrázku níže vidíme, že u všech stavů dochází k viditelnému porušení, ovšem u stavů po tepelném zatížení k tomuto porušení dochází daleko dříve, tj. při menším zatížení povrchu vzorku a tudíž menší přitlačné síle působící na indentor, a zároveň při porovnávání závislosti porušení na přitlačné síle zjistíme, že při stejné velikosti sil dochází u tepelně degradovaných stavů k většímu porušení povrchu vzorku. Velikost tohoto porušení je možno vyzorovat nejen na odlupování tenké vrstvy a prasklinek vznikajících při okrajích vrypu, ale taktéž na šířce (a potažmo i hloubce) vytvořeného vrypu.

U druhého vzorku můžeme pozorovat obdobné změny jako u vzorku prvního, při srovnávání stavů před a po tepelné degradaci. Po tepelné degradaci nastávají větší porušení při menším zatížení, ale rozdíl není tentokrát tak velký jako u prvního vzorku Ti-N – ČSN 19 856.4.

U posledního vzorku (Ti-Al-N – slinutý karbid wolframu) nastává nejmenší porušení, ve srovnání s ostatními dvěma vzorky. Přesto je toto porušení viditelné a musíme jej vzít v úvahu.

### Signál akustické emise

Signál akustické emise jsou vlny produkované praskajícím materiálem při uvolňování napětí. V naměřených hodnotách můžeme pozorovat grafy závislosti akustické emise AE [%] na normálové síle  $F_n$  [N]. Sledováním těchto naměřených vln můžeme vyzorovat počátek, kdy začne docházet k narušování vrstvy.

Z grafu pro vzorek TiN - 19 856 je patrné, že po tepelném zatížení dochází k porušení tenké vrstvy na substrátu dříve a rychleji než u stavu tepelně nedegradovaného a tím rychleji, čím je tepelná degradace větší. Následný pokles signálu akustické emise a její nižší hodnoty ve srovnání s tepelně nezatíženým stavem je pravděpodobně způsoben větší hloubkou, do které indentor pronikl.

U druhého vzorku (TiAlN – 19 856) při porovnávání vidíme, že opět dochází k porušení povrchu dříve u tepelně zatíženého vzorku, což opět vypovídá o změnách, které nastávají i při relativně nízkých teplotách tepelné degradace.

I u třetího vzorku (Ti-Al-N – WC) můžeme pozorovat porušení povrchu vzorku dříve u tepelně zatíženého stavu. Oproti předchozím vzorkům můžeme vyzorovat nižší podíl signálu akustické emise, což bude pravděpodobně způsobeno vyšší tvrdostí slinutého karbidu i na něm nanesené tenké vrstvy Ti-Al-N.

## Koeficient tření

Koeficient tření, někdy uváděn jako frikční koeficient (z anglického friction coefficient), je další veličinou naměřenou a zaznamenávanou během vytváření vrypu pomocí scratch testeru. Grafy zaznamenávají závislost koeficientu tření  $\mu$ ,  $\mu = F_t / F_n$ , na přítláčnou (normálovou) sílu  $F_n$ . A také z těchto závislostí můžeme vidět případné změny, větší nebo dřívější porušení povrchu vzorku.

### Ti-N – ČSN 19 856.4

Tento vzorek je z hlediska hodnocení změn vlastností pomocí koeficientu tření nejzajímavější, neboť při srovnání stavu tepelně nezatíženém a stavu po tepelné degradaci se zde projeví změny nejvíce. Zatímco u tepelně nezatíženého stavu je závislost koeficientu tření na přítláčnou sílu při idealizaci téměř lineárně rostoucí, což je způsobeno větší plochou tření, která je dána větší hloubkou proniknutí hrotu do materiálu při vytváření vrypu, tak u stavu tepelně degradovaného při 350 [°C] se projevuje porušení náhlým nárůstem koeficientu tření a následně hned jeho poklesem. Tento průběh lze interpretovat tak, že při vytváření vrypu hrot narazil na oxid vzniklý tepelnou degradací za současného působení atmosférické koroze, tím se tření výrazně zvýšilo až do hodnoty, kdy došlo k porušení (odtržení) této oxidické vrstvy, což se projevilo okamžitým snížením tření. Dále průběh byl obdobný jako u nezatíženého vzorku, hlavním rozdílem je pak vyšší hodnota koeficientu tření u tepelně degradovaného vzorku oproti nezatíženému stavu.

### Ti-Al-N – ČSN 19 856.4

U druhého vzorku můžeme naopak vidět, že závislost koeficientu tření na přítláčnou sílu má téměř identický průběh při porovnávání stavu před a po tepelném zatížení.

### Ti-Al-N – slinutý karbid wolframu

U vzorku se substrátem ze slinutého karbidu a tenkou vrstvou Ti-Al-N můžeme sledovat viditelné změny při pozorování grafu závislosti koeficientu tření na normálovou (přítláčnou) sílu. Změna tepelně zatíženého stavu oproti tepelně nezatíženému stavu se postupně projevuje, tento projev je však lineárnější oproti změnám, jež jsme pozorovali u prvního vzorku, kde došlo k rázovému nárůstu a poklesu koeficientu tření. U stavu tepelně zatíženého dosahujeme v průběhu měření obecně větší hodnoty koeficientu tření než u stavu nezatíženého.

## 6.3 Statické indentační zkoušky

Pomocí statických indentačních zkoušek jsme mohli pozorovat především adhezivně kohezivní chování systému tenká vrstva substrát před tepelným zatěžováním i po jednotlivých zátěžných cyklech. Pozorujeme především okraje vtisků, odkud se začínají šířit trhlinky nebo se odlupovat části oxidické vrstvičky. I tyto zkoušky poukázaly na rozdílné vlastnosti jak

v porovnání substrátů, tak v porovnání tenkých vrstev. Výsledky z těchto měření navíc potvrdily i výsledky z ostatních měřících metod a vzájemně se tak doplňují.

## 6.4 Rentgenová fluorescenční spektroskopie

Pomocí této nedestruktivní metody sledujeme případné změny v chemickém složení v důsledku zatížení tepelnou energií za současného působení atmosférické koroze. Grafy vycházející z dat z rentgenové fluorescenční spektroskopie nám zachycují spektrální čáry, které popisují dané chemické složení zkoumaných vzorků. Kromě úplných grafů jsou zde uvedeny i detaily pro lepší viditelnost změn.

TiN – 19 856

Na grafu jsou vidět rozdíly v chemickém složení pro vzorek se substrátem z rychlořezné oceli ČSN 19 856.4 a tenkou vrstvou nitridu titanu. Nejvýraznější „peaky“ jsou pro prvky (zleva doprava) titan, železo a molybden. Na dalším grafu je uveden detail pro lepší porovnání.

TiAlN – 19 856

I na tomto grafu spektrálních čar z rentgenové fluorescenční spektroskopie pro druhý vzorek před a po tepelném zatížení můžeme vidět změny v chemickém složení. I zde jsou nejvýraznější „peaky“ (zleva doprava) pro prvky: titan, železo a molybden. Pro lepší viditelnost následuje je uveden i detail grafu.

TiAlN – WC

Na tomto grafu spektrálních čar pro vzorek se substrátem ze slinutého karbidu wolframu a tenkou vrstvou Ti-Al-N vidíme pouze dva „peaky“ které reprezentují titan (vlevo) a wolfram (vpravo). Změny jsou viditelné, ale pro lepší hodnocení uvedeme i detail grafu.

## 7. Závěr

V rámci výsledků experimentální části jsme zjistili, že ke změnám v systému tenká vrstva – substrát vlivem tepelné degradace za současného působení atmosférické koroze dochází již při relativně nízkých teplotách zatížení, konkrétně při zatížení teplotou 350°C po dobu jedné hodiny, kde nebyly výraznější projevy změn očekávány. Tyto změny byly zachyceny pomocí různých, výše popsaných, analytických měření a někde se projeví více jinde méně, ale vždy se projeví alespoň u jednoho měřeného vzorku, a pokud se změny neprojeví u daného měření a vzorku, projeví se většinou při měření jinou metodou. Ale i výsledek konkrétního analytického měření, kde nedošlo ke změně vlastností po tepelném zatížení, má vliv pro celkové hodnocení experimentálního programu. Při teplotách při druhém zátěžném cyklu při 550°C taktéž po dobu jedné hodiny již byly změny lépe pozorovatelné a zároveň byly očekávané.



## Použitá literatura

- [1] Štěpánek I., Bláhová O., Kolega M. – Tenké vrstvy-vytváření, vlastnosti, ZČU Plzeň (1994).
- [2] Rointan F. Bunshah et al.: Handbook of Deposition Technologies For Films and Coatings – Science, Technology and Applications. Noyes Publications (1994).
- [3] Sedláček V. – Povrchy a povlaky kovů, ČVUT Praha (1992).
- [4] Eckertová L. – Fyzika tenkých vrstev, Praha (1973).
- [5] Skálová J., Koutský J., Motyčka V. – Nauka o materiálu, 4.vydání, ZČU Plzeň (2010), ISBN 978-80-7043-244-0.
- [6] Tenké vrstvy, [http://www.ateam.zcu.cz/tenke\\_vrstvy\\_fel\\_1.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf), ZČU Plzeň, (2007)
- [7] Musil J., Štěpánek I., Musil J. Jr., Kolega M., Bláhová O., Vyskočil J., Kasl J., - Properties of TiN, ZrN and ZrTiN coatings prepared by cathodic arc evaporation, IVC-12 & ICSS-8 (1992)
- [8] Johnson P. C. – The Cathodic Arc Plasma Deposition of Thin Films, Physics of Thin Films, 14 (1989).
- [9] Leinveber J., Vávra P., - Strojnické tabulky, 5.vydání, Nakladatelství ALBRA Úvaly (2011), ISBN 978-80-7361-081-4
- [10] Štěpánek I., Brůnová J., - Hodnocení opotřebení tenkých vrstev scratch testem, sborník mezinárodního symposia INOVACE '97 Praha, (1997).
- [11] Čerstvý J. – Technologie nanášení povlaků a modifikace povlaků, Plzeň, (1995).
- [12] Musil J., Vyskočil J. – Tenké vrstvy nitridu titanu, Academia Praha, (1989).
- [13] Štěpánek I., - Ústní informace.