

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

Ústav materiálového inženýrství

**VLIV PODLOŽKY NA MECHANICKÉ
VLASTNOSTI POVLAKŮ PŘI
MAGNETRONOVÉM NAPRAŠOVÁNÍ**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor: Dan Pertlík

Studijní obor: Výroba a ekonomika ve strojírenství

Vedoucí práce: Doc. RNDr. Vladimír Starý, CSc.

Praha 2016

ZADÁNÍ

ANOTACE

- Název práce:** Vliv podložky na mechanické vlastnosti povlaků při magnetonovém naprašování.
- Autor práce:** Dan Pertlík
- Vedoucí práce:** Doc. RNDr. Vladimír Starý, CSc.
- Ústav:** 12132 - Ústav materiálového inženýrství
- Vedoucí ústavu:** Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
- Univerzita:** České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní

Bakalářská práce se zabývá problematikou vlivu substrátu na povlak pro biomechanický průmysl. V teoretické části je vytvořen přehled metod povlakování, měření tloušťky, tvrdosti a jiných vlastností povlaku. V experimentální části je hlavní pozornost věnována vyhodnocení vlastností substrát – povlak s cílem vybrat nejvhodnější metodu pro měření tvrdosti a modulu pružnosti.

Rozsah práce: 48 stran, 24 obrázků, 11 tabulek

ANNOTATION

- Title:** Influence of substrate on mechanical properties of layers at magnetron sputtering
- Author:** Dan Pertlík
- Supervisor:** Doc. RNDr. Vladimír Starý, CSc.
- Department:** 12132 – Department of Materials Engineering
- Head of department:** Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
- University:** Czech Technical University in Prague

This bachelor deals with an influence of the substrate on a layer for biomechanical applications. In theoretical part the objective is to create an overview of deposition methods as well as the measurements of thickness, hardness and further properties. The main attention in the experimental part is given to the evaluation of the mutual properties of the substrate and the layer with the aim to select the most convenient method for the measurement of hardness and elastic modulus.

Scope of the thesis: 48 pages, 24 pictures, 11 tables

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma:

Vliv podložky na mechanické vlastnosti povlaků při magnetronovém naprašování

vypracoval samostatně pod vedením určeného vedoucího práce a odborných konzultantů s využitím zdrojů a literárních pramenů, které cituji a uvádím v přiložené bibliografii v závěru práce

V Praze dne 20. 7 2016

.....

Dan Pertlík

PODĚKOVÁNÍ

Největší poděkování patří vedoucímu bakalářské práce panu Doc. RNDr. Vladimíru Starýmu, CSc za jeho odborné vedení, vstřícný přístup, poskytnuté informace, které obohatily tuto bakalářskou práci, obětavou pomoc a pochopení při tvorbě práce.

Dále bych rád poděkoval panu Ing. Z. Toldemu a P. Sachrovi za důkladnou přípravu a samotné měření vzorků a za velmi cenné rady při tvorbě práce.

Na závěr bych chtěl poděkovat Grantové agentuře ČR za podporu bakalářské práce pomocí grantu 107-15-01558S „Elektroaktivní vrstvy na titanových slitinách pro povrchovou úpravu kostních implantátů“.

OBSAH

ZADÁNÍ	2
ANOTACE	4
ANNOTATION	5
PROHLÁŠENÍ.....	6
PODĚKOVÁNÍ	7
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	10
SEZNAM TABULEK	11
1 ÚVOD.....	12
2 METODY VYTVÁŘENÍ POVLAKŮ.....	13
2.1 Chemická depozice povlaků – metoda CVD (Chemical vapour deposition).....	13
2.2 Fyzikální depozice povlaků – metoda PVD (Physical vapour deposition).....	15
2.2.1 Metody vytváření povlaků na principu odpařování	16
2.2.2 Metody vytváření povlaků na principu naprašování.....	17
2.3 Mechanismus vytváření povlaků.....	18
3 CHARAKTERISTIKA POVLAKŮ.....	20
3.1 Tloušťka nanášeného povlaku a měření	20
3.1.1 Metoda měření tloušťky Kalotest	20
3.2 Struktura povlaků	21
3.3 Chemická charakteristika	22
4 MECHANICKÉ VLASTNOSTI POVLAKŮ.....	25
4.1 Adheze povlaků.....	25
4.2 Rozdílné vlastnosti substrátu a povlaku	25
4.3 Tvrdost povlaků.....	27
5 MĚŘENÍ TVRDOSTI POVLAKŮ A VRSTEV.....	28
5.1 Mikrotvrdost.....	29
5.2 Nanotvrdost	31
5.3 Měření modulu pružnosti povlaku	32
5.4 Další veličiny měřené nanotvrdoměrem	32
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
6.1 Příprava vzorků	33

6.2	Měření modulu pružnosti a tvrdosti - použité zatížení, počet měření, výpočet	34
6.3	Metody pro určení modulu pružnosti a tvrdosti povlaku:	35
6.3.1	Měření modulu přibližně v 1/10 tloušťky vrstvy;	35
6.3.2	Metoda extrapolace ze závislosti modulu na hloubce vniku hrotu;	36
6.3.3	Metoda přepočtem ze závislosti modulu na hloubce vniku hrotu podle Menšíka	39
7	ZHODNOCENÍ	43
8	ZÁVĚR	45
9	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	46

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Metoda CVD [1].....	14
Obr. 2: Metoda reaktivního napařování (vlevo) a napařování (vpravo) [1].....	16
Obr. 3: Schéma systému ARE [1].....	17
Obr. 4: Magnetronové napařování [2].....	18
Obr. 5: Schéma růstu ostrůvků povlaků až do finální fáze [3]	19
Obr. 6: (a) Schéma zařízení Kalotest, (b) Princip stanovení tloušťky [2]	21
Obr. 7: Model mikrostruktury kovových napařovaných povlaků navržený Thorntonem [3]	22
Obr. 8: Schéma měření metodou rentgenové spektroskopie [].....	24
Obr. 9: Otisk po vpichu Vickersova indentoru [7]	28
Obr. 10: Otisk po vpichu Knoopova indentoru [7].....	28
Obr. 11: Otisk po vpichu Berkovichova indentoru [7]	29
Obr. 12: Příklad průběhu zatěžovací a odlehčovací křivky []	30
Obr. 13: Ilustrativní ukázka nanoindentoru Nanotest []	31
Obr. 14: Ukázka testovaných vzorků: 1- TiAlV, 2- Ti, 3- TiNb, 4- Fe (zdroj: Autor)	34
Obr. 15: Graf závislosti tvrdosti, hloubce vtisku indentoru a modulu pružnosti materiálu Ti	37
Obr. 16: Graf závislosti tvrdosti, hloubce vtisku indentoru a modulu pružnosti materiálu Fe	37
Obr. 17: Graf závislosti tvrdosti, hloubce vtisku indentoru a modulu pružnosti materiálu TiNb	38
Obr. 18: Graf závislosti tvrdosti a modulu pružnosti TiNb vrstvy na podložce TiAlV na hloubce vtisku indentoru.....	38
Obr. 19: Graf znázorňující závislost zlogaritmované hodnoty rozdílů modulu pružnosti samotné podložky E_s a podložky s povlakem E na hloubce vtisku materiálu Ti.....	39
Obr. 20: Graf znázorňující závislost zlogaritmované hodnoty rozdílů modulu pružnosti samotné podložky E_s a podložky s povlakem E na hloubce vtisku materiálu Fe	40
Obr. 21: Graf znázorňující závislost zlogaritmované hodnoty rozdílů modulu pružnosti samotné podložky E_s a podložky s povlakem E na hloubce vtisku materiálu TiNb.....	40
Obr. 22: Graf znázorňující závislost zlogaritmované hodnoty rozdílů modulu pružnosti samotné podložky E_s a podložky s povlakem E na hloubce vtisku materiálu TiAlV	41
Obr. 23: Znázornění modulu pružnosti masivního materiálu [18]	44
Obr. 24: Vliv substrátu na povlak, kde E_f – modul pružnosti povlaku, E_s – modul pružnosti substrátu, H_f – tvrdost povlaku, H_s – tvrdost substrátu, w/h – poměr hloubky indentace a tloušťky povlaku [16]	44

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Chemické složení titanu - % maximálních hodnot, maximální povolený rozsah [6]	23
Tab. 2: Typické hodnoty Poissonova poměru ν a modulu pružnosti E některých materiálů [10]	26
Tab. 3: Hodnoty modulu pružnosti a tvrdosti jednotlivých substrátů Ti, TiNb, Fe, TiAlV [15]	34
Tab. 4: Tabulka průměrných naměřených hodnot povlaku TiNb na substrátu Ti za stálého zatížení 10 mN	35
Tab. 5: tabulka průměrných naměřených hodnot povlaku TiNb na substrátu Fe za stálého zatížení 10 mN	35
Tab. 6: Tabulka průměrných naměřených hodnot povlaku TiNb na substrátu TiNb za stálého zatížení 10 mN	36
Tab. 7: tabulka průměrných naměřených hodnot povlaku TiNb na substrátu TiAlV za stálého zatížení 10 mN	36
Tab. 8: Souhrn výsledných hodnot modulů pružnosti získaných metodou měření přibližně v 1/10 tloušťky vrstvy	36
Tab. 9: Tabulka výsledných hodnot odečtených z grafů na Obr.13 až 16 jednotlivých vzorků	39
Tab. 10: Tabulka výsledných hodnot vypočtených z rovnice regrese na Obr.17 až 20	42
Tab. 11: Srovnání hodnot naměřených modulů pružnosti vrstvy TiNb s již publikovanými zdroji	43

1 ÚVOD

V dnešní době už materiály mnohdy nezvládají plnit složité úlohy, které jsou požadovány v širokém spektru průmyslu zejména ve strojírenském, proto jsou zkoumány a vyvíjeny další technologické úpravy nebo zdokonalovány technologie stávající. Vedle tepelného zpracování, kdy je materiál tepelně zpracován za účelem zvýšení pevnosti a tvrdosti metodami jako je například cementace, nitridace atd., kdy je vrstva materiálu sycena uhlíkem, dusíkem a dalšími prvky v určité hloubce prokalitelnosti za docílení požadovaných vlastností se dnes hojně využívá také povlakování. Právě zmíněné povlakování je nezbytnou součástí povrchových úprav, díky které je možné zlepšit dané vlastnosti povrchu kovů a slitin. Stav povrchu je pro mnohé užité vlastnosti materiálů charakterizující, jako na příklad otěruvzdornost, korozivzdornost, odraz a pohlcení světla a další způsobů opotřebení. V průběhu desetiletí povlakového vývoje, se tato metoda povrchových úprav začlenila do různých odvětví lidské činnosti, kde nachází široké možnosti využití. S povlakováním se setkáváme zejména ve strojírenství, biomedicínském inženýrstvím, elektrotechnice, dekorativním průmyslu a mnohých dalších.

Úvod práce je věnován teorii o metodice nanášení povlaků a seznámením se s danou problematikou. V jednotlivých kapitolách jsou nastíněné základní zákony a mechanismy, které probíhají při různých metodách povlakování. Jak již bylo zmíněno v nadpisu práce: „Vliv depozičních parametrů magnetronového naprašování na strukturu a mechanických vlastností“ se práce zabývá také seznámením s měřením různých charakteristik povlaku jako je například struktura povlaku, chemické složení, pevnost, tvrdost a hlavně tloušťka povlaku, která je v mnoha případech funkcí ostatních charakteristik

V praktické části této práce je vyhodnocení výsledků experimentů s přidanými grafy a výpočty naměřených hodnot povlaku. Měření probíhalo na (5) substrátech rozdílných rozměru, kde byl zkoumán vliv depozičních parametrů na strukturu a mechanických vlastností při zvolené metodě magnetronového naprašování. Největší důraz byl kladen na vliv tloušťky vůči tvrdosti povlaku. V závěru práce jsou substráty porovnány a vyhodnoceny.

Cílem práce bylo zjistit vliv podložek z různých materiálů na mechanické vlastnosti (modul pružnosti, tvrdost) naprašovaného povlaku z TiNb a vyhodnotit metody měření těchto vlastností na rozhraní substrát - povlak.

2 METODY VYTVÁŘENÍ POVLAŤŮ

Povlaky se používají k povrchovým úpravám materiálů pro zlepšení jejich dosavadních vlastností, například korozivzdornost, tepelnou vodivost, ořezivzdornost, odolnost vůči vysokým/nízkým teplotám a zvýšení pevnosti a tvrdosti materiálů při mechanickém namáhání. Depozice povlaků je prováděna na připraveném a dále už nezpracovávaném substrátu. Povrch substrátu musí být dokonale očištěn pro získání nejvhodnějších povlakových podmínek pro depozici [1].

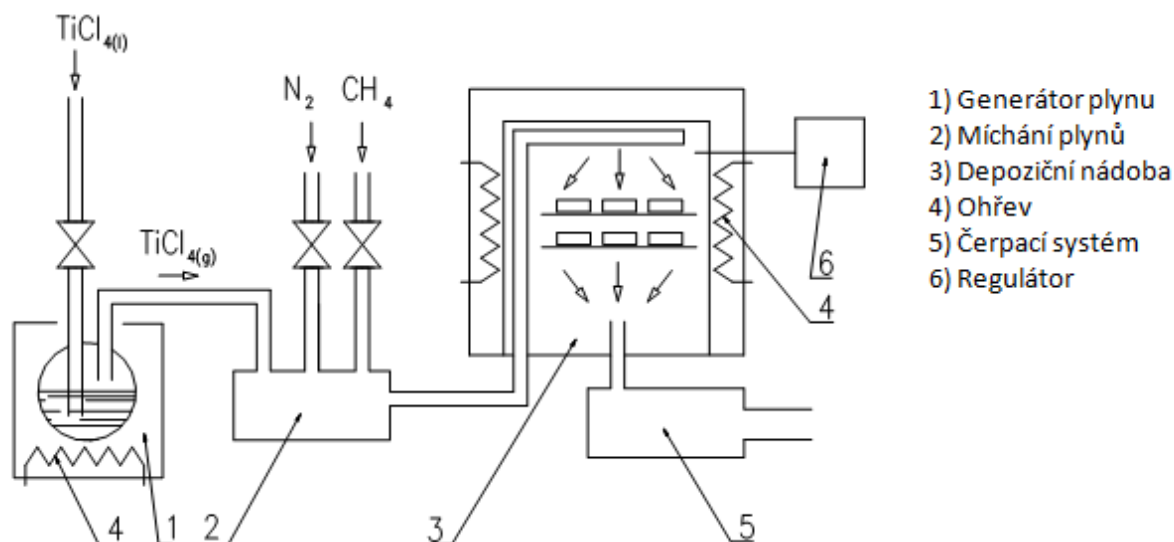
Na vytvoření tenkých povlaků bylo historicky vyvinuto několik metod, které se dělí do několika základních skupin:

- Chemická depozice povlaků – metoda CVD
- Fyzikální depozice povlaků – metoda PVD
- Fyzikálně chemické metody povlaků – metoda PACVD

Pomocí těchto metod je možné připravit povlaky požadovaných vlastností, struktur, pevností a všeobecných odolností [1].

2.1 Chemická depozice povlaků – metoda CVD (Chemical vapour deposition)

Chemická depozice povlaků probíhá v depozičních komorách za pomoci slučování reaktivních plynů podle požadovaných vlastností konečného povlaku [1]. K vytvoření povlaku se využívá chemické syntézy, kdy je směs plynů přiváděna do depoziční nádoby, kde reaguje se substrátem heterogenní reakcí. Popis jednotlivých částí depoziční nádoby je znázorněn na Obr. 1.



Obr. 1 Metoda CVD [1]

Příkladné kombinace povlakových plynů:

TiCl_4 , N_2 , CH_4 – karbonitridy titanu

TiCl_4 , N_2 – nitridy titanu

TiCl_4 , CH_4 – karbidy titanu

Jak je vidět ze zmíněných plynů, využití této metody vytváření povlaků je uplatněno hlavně pro vytváření povrchových úprav řezných břitových destiček a nástrojů ze slinutých karbidů. Kromě již zmíněných kombinací povlakových plynů lze vytvářet povlaky jiného složení, například přidáním silanu, diboranu nebo kyslíku k jinému využití nežli k povlakům řezných nástrojů [1]. Tato metoda povlakování je nejčastěji využívána u případů těžce přístupných dutin a drážek, nebo za účelem silných povlaků [2].

I přes kvalitní znalosti této metody CVD je využití vytváření povlaků omezené a to zejména vysokou teplotou depozičního procesu, která je pro výrobu povlaků například u nástrojů rychlořezných ocelí (RO) příliš vysoká a to více jak o polovinu. Pro vytváření povlaků rychlořezných ocelí se depoziční teploty pohybují v rozsahu cca 200 až 500°C a to z důvodů zachování vlastností ocelí bez tepelné degradace základního materiálu. Tato metoda má však další závažnější nedostatky, které jsou v největší míře spjaty s vysokou depoziční teplotou a to zejména energetickou náročnost, dlouhý pracovní cyklus až 10 hodin, který je

zapříčiněn dlouhým náběhem na pracovní teplotu a následné chladnutí po skončení depozice. V neposlední řadě jsou této metodě přičítány ekologické problémy, protože se pracuje s nejrůznějšími plyny, kde zplodiny z depozic je nutné likvidovat, aby neunikaly do ovzduší. Mezi další nedostatky patří nezbytné využití nižších depozičních teplot při vytváření tenkých povlaků, kterou nelze uskutečnit metodou CVD, proto je potřeba využít jinou metodu a to fyzikální depozici povlaků [1].

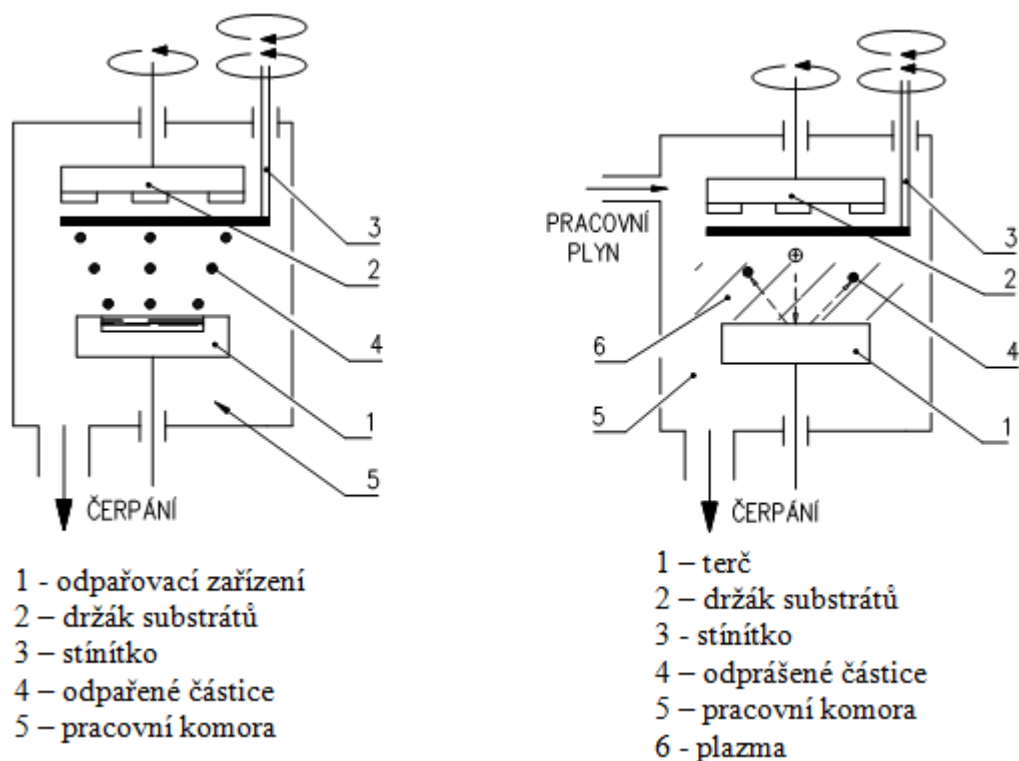
2.2 Fyzikální depozice povlaků – metoda PVD (Physical vapour deposition)

U této metody dochází k odpařování materiálu ve vakuu nebo odprašování ve výboji za nižších depozičních teplot od 150°C do 500°C. Využívají se povlaky z kovových materiálů například pro rychlořezné oceli, ale i na součástkách z hliníku, hliníkových slitin, plastů a velmi tenkých fóliích z polypropylenu, polyetylenu, polyesteru a dalších materiálů, u kterých vlivem nižších depozičních teplot nedojde k degradaci během depozice povlaku [1]. Tato metoda se řadí k ekologicky nejšetrnějším, protože při vytváření povlaků nedochází k odpařování toxických plynů [2].

Metody PVD se dělí do tří základních procesů:

- 1) napařování (Obr. 2),
- 2) naprašování (Obr. 2),
- 3) iontové plátování.

Všechny již zmíněné metody mohou probíhat jako reaktivní po vpuštění reaktivního plynu (O₂, N atd.).



Obr. 2 Metoda reaktivního napařování (vlevo) a napařování (vpravo) [1]

2.2.1 Metody vytváření povlaků na principu odpařování

Odpařování provádíme dvěma způsoby, elektronovým svazkem (ES) nebo obloukovým výbojem. Obě metody mají odlišné zásady [1].

U metody odpařování elektronovým svazkem (ES) je odpařovaný materiál v roztaveném stavu, a proto musí být uložen jakožto odpařovač vždy ve spodní části napařovací komory. Při obloukovém odpařování není materiál v roztaveném stavu, a proto může být v napařovací komoře v libovolné pozici [1].

Odpařování elektronovým svazkem:

Metody odpařování elektronovým svazkem se dělí na dvě základní skupiny:

- vysokoenergetické (cca 10 kW) s katodou žhavenou nebo studenou
- nízkenergetické (cca 100 V) s katodou dutou nebo žhavenou

Dalšími modifikacemi odpařování je zaměření elektronového svazku, který je směřován buď do jednoho místa materiálu, nebo rastruje po povrchu materiálu. [1].

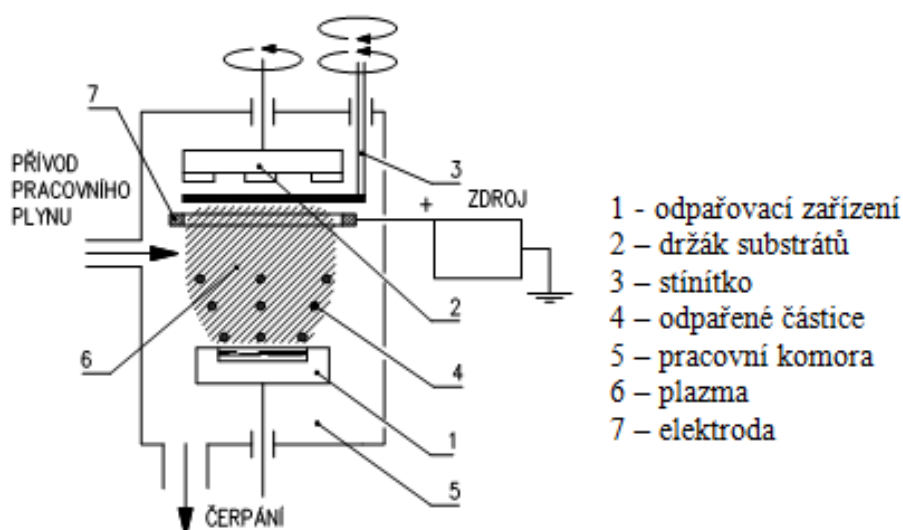
Podstata metody se zakládá na aktivaci částic směsi plynu dusíku a odpařovaného materiálu. Tato aktivace vznikne u nízkoenergetické metody automaticky pomocí intenzivní ionizaci. U vysokoenergetické metody musíme elektronový svazek doplnit pomocným výbojem, který aktivuje směs [1].

Způsoby aktivace: 1) Systém ARE viz. (Obr. 3)

2) Triodový systém s žhaveným vláknem emitujícím elektrony

3) Pomocným ES umístěným mezi odpařovač a substrát

4) Vysokofrekvenční pomocný výboj



Obr. 3 Schéma systému ARE [1]

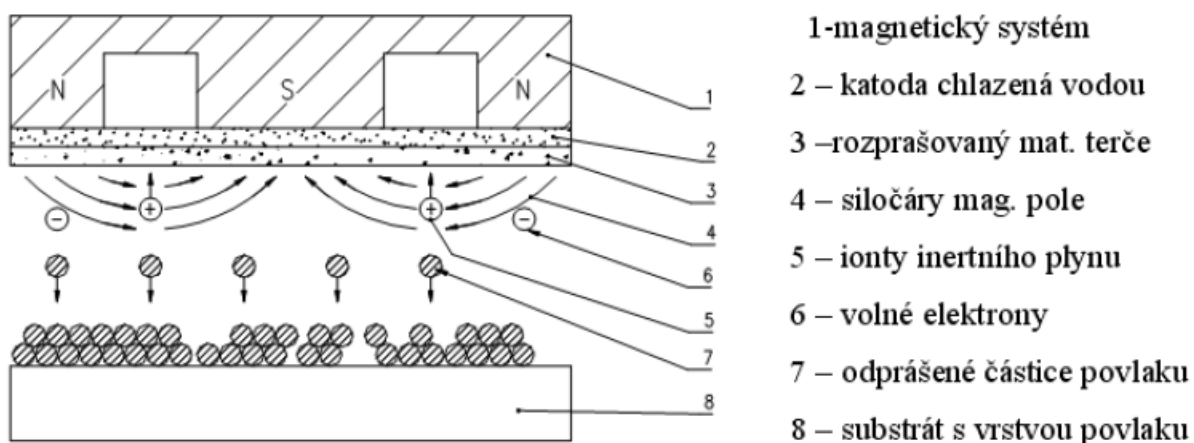
2.2.2 Metody vytváření povlaků na principu naprašování

Principy naprašování se dělí do dvou skupin podle magnetického pole a to naprašování bez magnetického pole, což je stejnosměrné nebo vysokofrekvenční, diodové a triodové a naprašování s magnetickým polem, tzv. magnetronové naprašování, které je znázorněné na Obr. 4 [1].

V této části práce je pozornost věnována magnetronovému naprašování. Metoda využívá magnetické pole, které zrychluje naprašovací rychlosti, zintenzivňuje bombardování terče, zhušťuje plazmu v okolí magnetronu a prodlužuje dráhu elektronů. Magnetronové naprašování je mechanismus, kterým jsou atomy nebo molekuly odštěpovány z terče

materiálu, kterým chceme vytvořit povlak na substrátu, bombardováním vysokoenergetickými částicemi nejčastěji argonu. Zmíněný proces vzniká ve vakuové komoře, která je uzpůsobena na vysoké vakuum s pracovním tlakem řádově 1Pa. V komoře je umístěn buď jeden terč se slitinovou materiálu k povlakování, nebo terče dva, kde jsou látky oddělené a držák pro substrát připravený na naprašování. Jak už bylo zmíněno, pro odprašování terče se nejčastěji používají částice argonu, z toho vyplývá, že do komory je vpuštěn inertní pracovní plyn argon. Pomocí vzplanutí doutnavého výboje před terčem, který se projeví jako zdroj světla, začnou ionty argonu odprašovat povrch terče/terčů, z kterého se začne odprašovat materiál, který je deponován na substrát [2].

Pomocí magnetronového naprašování lze uskutečnit povlaky i velkých ploch s výhodou zachováním poměru složek materiálu na terči, ze kterých byl materiál rozprašován na substrát [2].



Obr. 4 Magnetronové naprašování [2]

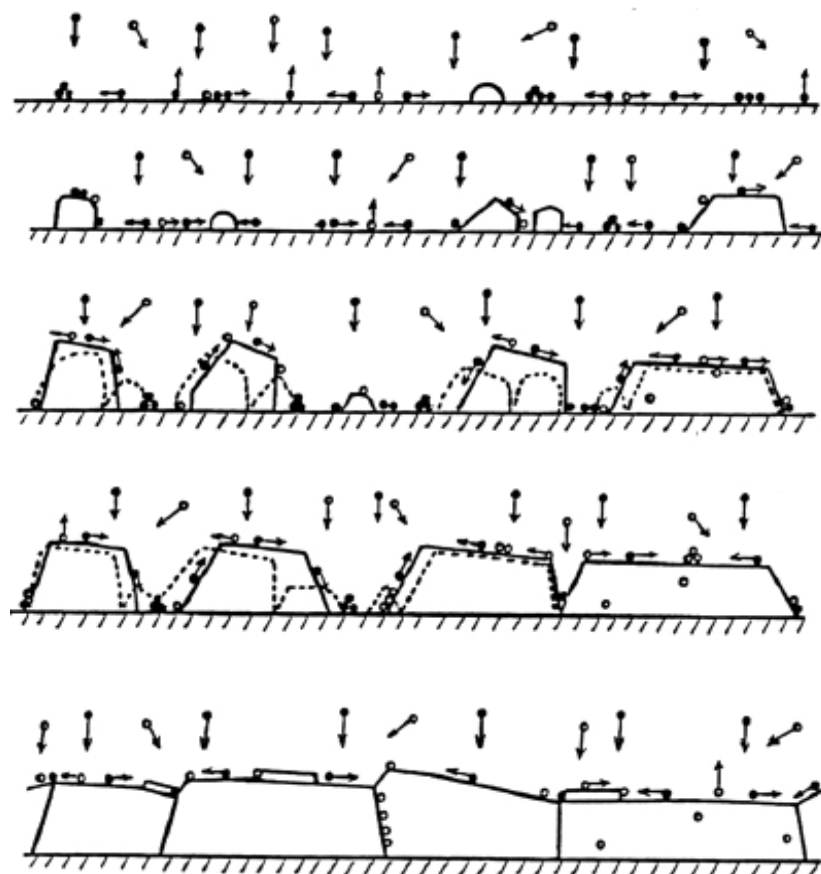
2.3 Mechanismus vytváření povlaků

Po prozkoumání vytváření tenkých povlaků přímo v zorném poli elektronového mikroskopu bylo zjištěno, že vytvořené povlaky lze rozdělit do určitých stadií. Tyto fáze lze označit jako [4]:

- 1) vytváření jader neboli nukleaci, přičemž vznikají malé zárodky staticky rozložené po povrchu podložky

- 2) růst jader a vytváření větších ostrůvků, které mají často tvar malých krystalků (krystalitů)
- 3) srůstání ostrůvků a vytvoření víceméně souvislé sítě prostoupené kanálky
- 4) zaplňování kanálků

Na Obr. 5 je znázorněn průběh vytváření povlaků. V první řadě se jedná pouze o kondenzaci atomu a povrchové šíření, na co však navazuje nukleace izolovaných ostrůvků a jejich následný růst. V dalších fázích dochází ke srážkám a koalescenci ostrovů přičemž vznikají polykrystalické ostrovy a kanály. V samém konci vytváření povlaků dochází k rozvoji souvislých povlaků a k hrubnutí [3].



Obr. 5 Schéma růstu ostrůvků povlaků až do finální fáze [3]

3 CHARAKTERISTIKA POVLAKŮ

Podle nejnovějších poznatků lze tenké povlaky rozdělit do dvou skupin podle vlastností:

- Základní vlastnosti
- Oborové vlastnosti (viz kapitola 4)

Základní vlastnosti charakterizují princip vzniku povlaku, pracovní podmínky a použitou technologii. Mezi tyto vlastnosti patří zejména tloušťka povlaku, chemické složení struktura.

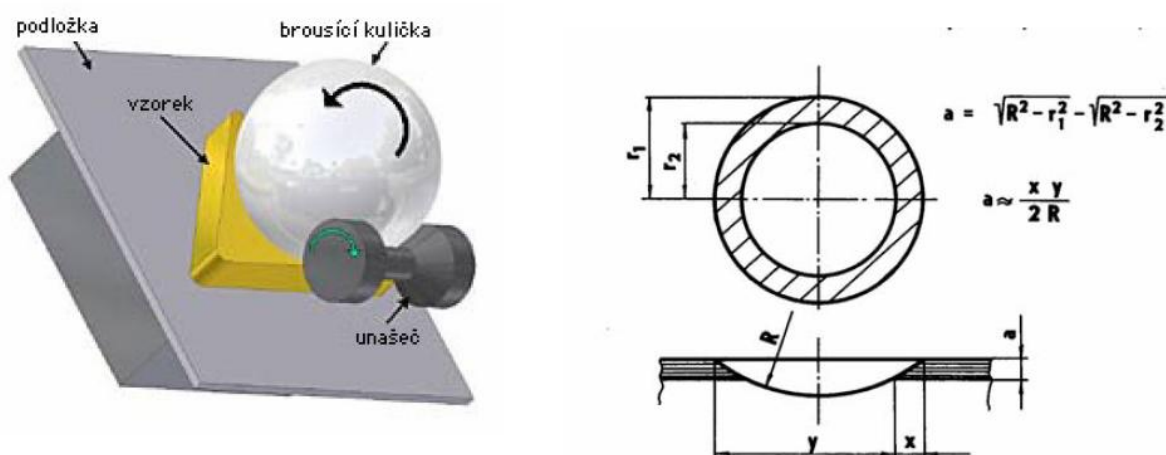
3.1 Tloušťka nanášeného povlaku a měření

Tloušťka povlaku je jednou z nejdůležitějších charakteristik, neboť právě od nanesené tloušťky se odvozují další vlastnosti povlaků jak základních, tak i oborových. Měření tloušťky však vykazuje velkou rozmanitost závislou na zvolené metodě měření a také na měřeném povlaku, který vlivem vytváření povlaku není ideálně hladký a má tudíž odlišnou tloušťku v určených místech. Podle metody měření tloušťky lze měřit povlaky již vytvořené, nebo měřit v průběhu vytváření daného povlaku, které jsou cennější, neboť pomocí této metody jsme schopni měřit i rychlost vytváření povlaku. Již zmíněna rychlost vytváření povlaku je velmi důležitým faktorem ovlivňující vlastnosti jako je struktura povlaku a další vlastnosti rozepsané v kapitolách 3.2 a 4. Metody měření rozlišujeme na destruktivní a nedestruktivní. Nedestruktivní měření tloušťky jako jsou například metody váhové, elektrické nebo optické, jsou nejvíce používány právě v průběhu vytváření povlaku, neboť pomocí těchto metod lze optimalizovat rychlosti naprašování a ovlivnit další faktory vytváření povlaků [4]. Destruktivní měření tloušťky se provádí na již zhotoveném povlaku. Mezi hlavní metody měření řadíme metodu Kalotest viz. Kap.3.1.1, měření pomocí mikroskopu metalografického výbrusu s vytvořeným schodem pomocí naneseného povlaku a měření za využití elektronového mikroskopu.

3.1.1 Metoda měření tloušťky Kalotest

Princip této metody je zobrazen na Obr. 6 a spočívá v tom, že se do vzorku vybrousí kulový vrchlík, který se na průmětu jeví jako mezikruží, obvykle se používá otáčející se ocelová kulička o průměru 25 mm potřená brusnou diamantovou pastou. Mikroskopickým

proměřením průmětu důlku lze získat příslušné rozměry umožňující vypočítat tloušťku posuzované vrstvy [2].



Obr. 6: (a) Schéma zařízení Kalotest, (b) Princip stanovení tloušťky [2]

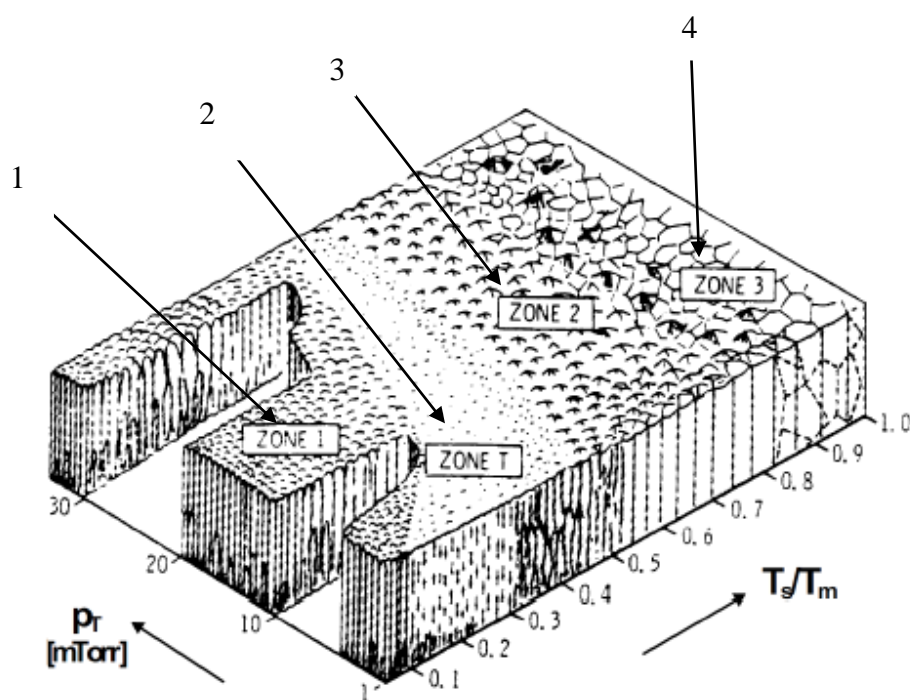
Využití této metody je velké, neboť rozsah oblasti měření je od 1 – 100 μm . Pro přesné měření musí být povrch vyleštěný nebo s maximální drsností povrchu $R_a < 0,4 \mu\text{m}$. Metodu lze využít i k měření tloušťek jednotlivých složek sedvičovitých struktur.

3.2 Struktura povlaků

Struktura materiálu a i povlaku je definována jako množina vztahů mezi částmi hmoty různých složitostí a velikostí jako například atomy, molekuly, krystaly, které vytvářejí daný stav povlaku. V případě povlakování je jedním z nejdůležitějších parametrů právě tvorba krystalů. Tvoření krystalových zrn lze zkoumat pomocí mikrostrukturního rozboru pomocí mikroskopu [5].

Mikrostruktura povlaku je jedním z rozhodujících faktorů rozhodujícím o výsledných fyzikálních vlastnostech vytvářených povlaků. V průběhu několika let výsledky experimentů vypovídají, že například elektrické a mechanické vlastnosti povlaku závisí právě na mikrostruktuře povlaku, neboť mezi krystality z velké části zvyšují elektrický odpor a hranice zrn ovlivňují tvrdost povlaku. Dalším poznatkem je velikost krystalitů, kde podle experimentu s rostoucími rozměry krystalitů klesá původní tvrdost povlaku [1].

Mikrostruktura je z největší části spjata s depozičními parametry jako jsou teplota substrátu T_s , tlaku inertního plynu p a předpětí na substrátu U_s . Model mikrostruktury kovových napařovaných povlaků vypracovaný J. Thorntonem na Obr. 7 [3] charakterizuje strukturu závislou na vlivu tlaku inertního plynu argonu (P_T) na teplotě substrátu (T_s/T_m), kde jsou popsány jednotlivé zóny: 1 - porézní struktura s kuželovitými krystalitami s kopulovitými vrcholky, zvětšená povrchová hrubost, snížení reflexe, 2 – hustě uložená vláknitá struktura, hladký, jemně kopulovitý povrch, vysoká reflexe, 3 – sloupcová struktura zakončená špičkami, 4 – ekvixiální zrnitá struktura vzniklá rekrystalizací [1].



Obr. 7 Model mikrostruktury kovových napařovaných povlaků navržený Thorntonem [3]

3.3 Chemická charakteristika

Chemická charakteristika je dána především chemickým složením materiálu. Dále je charakteristika chemických vlastností materiálů dána schopností materiálu chemicky reagovat s okolním prostředím, nejčastěji kapalným nebo plynným, ale za určitých podmínek mohou reagovat i s tuhými látkami a to za vysokých teplot. Chemické reakce téměř vždy vedou ke zhoršení užitných vlastností materiálů z důvodu změny chemického složení. Klíčovým faktorem pro životnost materiálu je rychlost chemické reakce, neboli jakou mají reakční kinetiku [11]. Těmto faktorům zhoršování odolnosti lze zabránit úpravou chemického složení materiálů a jeho legováním docílit větší odolnosti vůči daným podmínkám.

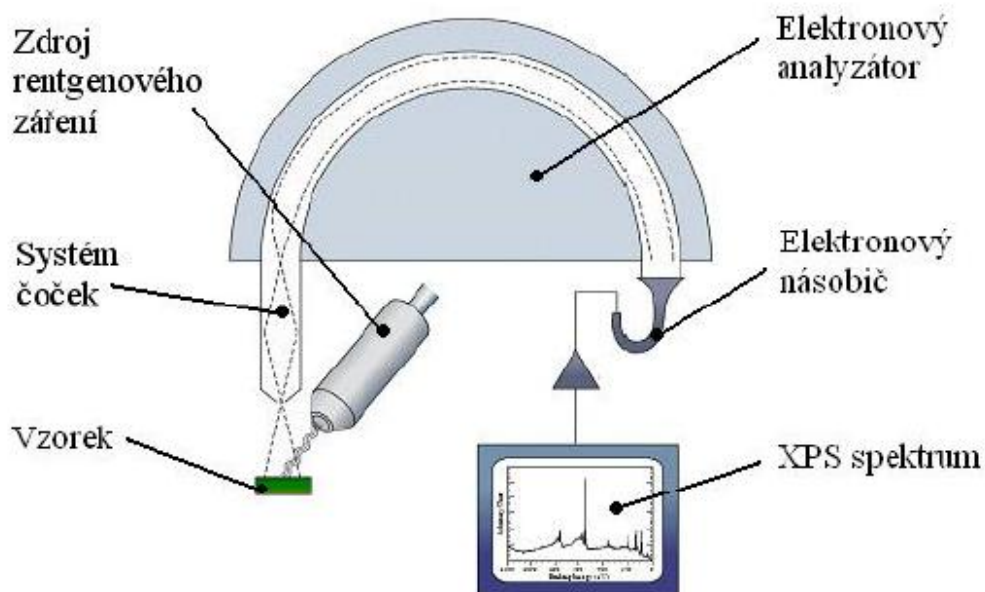
Titan a jeho slitiny rozdělujeme do skupin Titan Grade 1-11 právě podle chemického složení. Titan grade 1-4 je takzvaný komerčně čistý titan, který disponuje velmi dobrou svařitelností a mechanickou obrobiteľností. Využívá se hlavně v chemickém průmyslu. Titan grade 5 je slitina Ti6Al4V, která kombinuje vysokou pevnost v tahu při nízké objemové hmotnosti a nejčastěji se využívá v leteckém průmyslu jako konstrukční prvky motorů, skořepin trupu a křidel [6].

Tab. 1: Chemické složení titanu - % maximálních hodnot, maximální povolený rozsah [6]

ASTM grade (W. Nr.)	Fe	O	N	C	H	Al	V	Pd
Titan grade 1	0.15	0.12	0.05	0.06	0.013	-	-	-
Titan grade 2	0.20	0.18	0.05	0.06	0.013	-	-	-
Titan grade 3	0.25	0.25	0.05	0.06	0.013	-	-	-
Titan grade 4	0.30	0.35	0.05	0.06	0.013	-	-	-
Titan grade 5	0.30	0.20	0.05	0.08	0.015	5.5-6.7	3.5-4.5	
Titan grade 7	0.20	0.18	0.05	0.08	0.013	-	-	0.15-0.25
Titan grade 11	0.15	0.12	0.05	0.06	0.013	-	-	0.15-0.25

Chemická charakteristika materiálů je velmi důležitou charakteristikou ovlivňující systém povlak-substrát a to zejména koncentračním složením jednotlivých prvků v závislosti na hloubce od povrchu. Chemické složení ocelí je možné zjistit optickou emisní spektroskopií GD-OES, nebo rentgenovou spektroskopií XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Metoda GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) dovoluje stanovit chemické složení elektricky vodivých materiálů. Princip měření spočívá v excitaci atomů, za pomoci kterých se získá záření o vlnové délce typické pro daný prvek, které je po výstupu z lampy analyzováno optickým spektrometrem a výsledkem měření je koncentrační profil v závislosti na hloubce odprášení. Prostor uvnitř lampy spektroskopu je kontinuálně odčerpáván a napouštěn pracovním plynem (Ar) o tlaku 300-1300 Pa [7]. Další metodou k určení chemické charakteristiky je rentgenová spektroskopie znázorněna na Obr. 8. Princip metody k měření chemické charakteristiky je využití emitovaných elektronů ze zkoumaného povrchu pomocí

působením fotonů charakteristického rentgenového záření dopadající na povrch vzorku. Energie z fotonu je atomy absorbována a ve vzorku tak dochází k excitaci atomů na jinou energetickou hladinu, která umožní atomům překonat energetickou bariéru. Výsledkem měření je závislost mezi fotoelektronovým spektrem a počtem emitovaných elektronů [8].



Obr. 8: Schéma měření metodou rentgenové spektroskopie [9]

4 MECHANICKÉ VLASTNOSTI POVLAKŮ

Mechanické neboli oborové vlastnosti povlaků jsou velmi důležitým faktorem, od kterého se odvíjí téměř všechny další aplikace, neboť na nich závisí stabilita vytvořeného povlaku. Kvalita povlaků je závislá hlavně na adhezi (viz. Kap. 4.1) a vnitřním pnutí povlaku, čemuž se v poslední době věnuje větší pozornost, aby se zamezilo vzniku trhlin povlaku a dalším deformacím. Mechanické vlastnosti povlaků jsou ovlivňovány složením i strukturou, která je dána způsobem přípravy povlaku. Jak je vidět z předešlých kapitol, počet faktorů ovlivňující strukturu je značný a mnohdy těžce kontrolovatelný. Z toho vyplývá značná složitost stanovení vztahů mezi jednotlivými veličinami charakterizujícími mechanické vlastnosti a parametry přípravy povlaku, neboť jsou závislé právě na struktuře. Zejména v experimentálním sledování mechanických vlastností povlaků narážíme na značné obtíže, protože zkoumaný substrát s povlakem je velmi jemný, je obtížné například jeho upevnění aniž by došlo k poškození objektu. K další problémům patří rozdílné vlastnosti substrátu a povlaku, které se navzájem ovlivňují a také samotná tvrdost povlaku [4].

4.1 Adheze povlaků

Adheze jinak řečeno přilnavost tenkých povlaků k substrátu je klíčovou vlastností téměř pro všechny aplikace. Pro docílení nejlepších podmínek musí být povrch substrátu očištěn avšak i drobné nečistoty na povrchu mohou adhezi zlepšit samozřejmě i zhoršit v závislosti na tom, zda se zmenšuje nebo naopak zvětšuje vazební energie, na které adheze závisí. K hodnocení adheze se používá několik metod jako například pomocí lepící pásky a nejrůznější otírání povlaku. V současnosti nejpoužívanější metodou je Scratch Test, která využívá působnost kolmé síly k povlaku za pomoci zaobleného hrotu indentoru, který se pohybuje podél povrchu povlaku s progresivním nebo inkrementálně se zvyšujícím zatížením. Mírou adheze je kritická síla L_C , kdy indentor pronikne skrz povlak a dojde k odhalení substrátu. Kontrola se poté provádí pozorováním v mikroskopu, který je v mnoha případech součástí Scratch Testu [7].

4.2 Rozdílné vlastnosti substrátu a povlaku

V této kapitole je rozepsána problematika rozdílných vlastností vznikající mezi substrátem a povlakem, jako jsou například vzájemné rozdíly mezi moduly pružnosti, nebo rozdíly mezi koeficienty teplotní roztažnosti substrátu a povlaku. U rozdílných modulů pružnosti mezi oběma rozhraními je důležité, aby substrát měl vyšší tvrdost z důvodů aplikací s vysokým

zatížením, aby udržel povlak bez deformací. Při různých modulech pružnosti povlaku E_c a substrátu E_s vznikají na jejich rozhraní při zatížení diskontinuita pnutí. Velikost diskontinuity pnutí roste v závislosti na zatížení a na rostoucím rozdílu mezi moduly pružnosti viz vztah:

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_s} = \frac{(1-\nu_s)E_c}{(1-\nu_c)E_s} \quad (1)$$

Vztah vyjadřuje poměr pnutí v povlaku σ_c a pnutí v substrátu σ_s v rovině rozhraní v případě nulového pnutí v rovině kolmé k rozhraní kde ν je Poissonův poměr a E modul pružnosti. Žádoucí situací je, aby substrát byl tužší než povlak z důvodů vnitřního pnutí, které se například v povlaku zvětšuje v závislosti na tuhosti povlaku. Příkladem příznivé situace je povlak z TiC na substrátu WC (viz. Tab. 2). V případě nepříznivých podmínek, kdy je povlak tužší než samotný substrát je vytváření povlaku mnohem obtížnější. Z důvodů zvětšeného pnutí v povlaku hrozí nebezpečí vzniku trhlin, které se šíří do substrátu a mohou způsobit předčasné lomy. Vznik lomu se nachází v místech největšího namáhání, nejčastěji za břitem nástroje. Tento problém lze vyřešit zmenšením tloušťky povlaku, který však zapříčiní zkrácení životnosti povlaku [1].

Tab. 2: Typické hodnoty Poissonova poměru ν a modulu pružnosti E některých materiálů [10]

Materiál	E(GPa)	ν
Rychlořezná ocel	200	0,30
ZrC	407	0,19
TiC	448	0,19
HfC	462	0,18
NbC	510	0,21 – 0,23
TaC	538	0,24
WC+5,5 hm % Co	614	0,22
WC	621	0,19
Diamant	793	

Dalšími závažnými vlastnostmi substrátu a povlaku jsou rozdílné koeficienty teplotní roztažnosti. Při depozici povlaku za vyšších teplot a následném ochlazení na výchozí teplotu může dojít porušení povlaku. Povlak může popraskat, pokud je smrštění povlaku větší nežli u substrátu. Naopak při menším smrštění povlaku oproti smrštění substrátu může dojít ke zborcení povlaku, což má za následek popraskání. Rozdíly koeficientů tepelné roztažnosti

hrají důležitou roli i při pracovním režimu stroje, nebo nástroje, kdy provozní teplota dosahuje nebo dokonce překračuje depoziční teplotu. Z toho plyne, že pokud je koeficient teplotní roztažnosti substrátu menší než povlaku, generují se v povlaku tahová pnutí a dochází tak k tendenci ke zkracování povlaku. Následkem je popraskání povlaku. Pokud dojde k druhému problému, kdy je koeficient teplotní roztažnosti substrátu větší než povlaku a dojde k následnému ochlazení, tak se povlak v důsledku tlakového pnutí zborstí a roztrhá [1].

4.3 Tvrdost povlaků

Mezi další důležité mechanické (oborové) vlastnosti patří tvrdost, kterou lze definovat jako odpor proti plastické deformaci povrchu materiálu vyvolané působením cizího tělesa. Měření tvrdosti je v praxi velmi často používané, neboť je velmi rychlé a jednoduché a hlavně velmi často slouží jako výchozí hodnota pro odhad ostatních mechanických vlastností.

Obecné měření tvrdosti se dělí do několika skupin:

- Vrypové
- Odrazové
- Vnikací

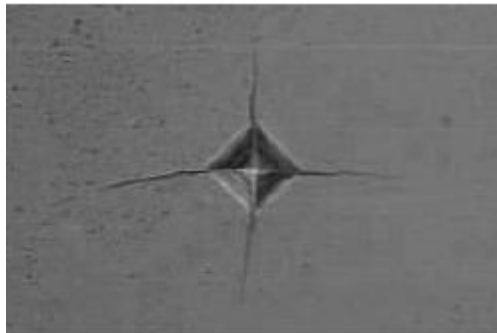
Dalším parametrem dělení měření tvrdostí je rychlost působení zátěžné síly na:

- Statické
- Dynamické
- Makrotvrdost
- Mikrotvrdost

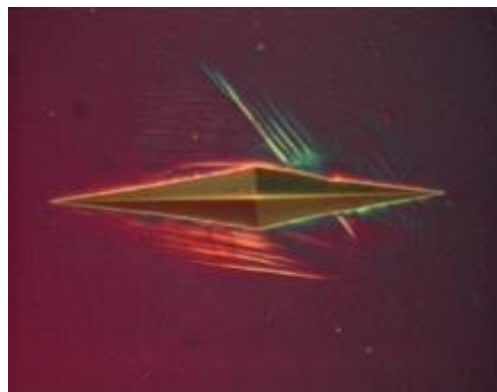
Z hlediska povlakování a samotné tvrdosti povlaku je nejdůležitější již zmíněná mikrotvrdost/nanotvrdost, kdy hloubka vtisku a zatěžující síla indentoru je několikanásobně menší než u zkoumání tvrdosti houževnatých materiálů bez povlakových vrstev [11].

5 MĚŘENÍ TVRDOSTI POVLAKŮ A VRSTEV

Měření tvrdosti povlaku o tloušťce několika mikrometrů až nanometrů by bylo pomocí standardních metod měření značně obtížné, a proto musíme zvolit optimální metody a indentory. Nejvyžívanější metodou je zkouška tvrdosti podle Vickerse s rozsahem zatěžování od 4mN až do 2N. Indentorem neboli vnikajícím tělesem je nejčastěji Vickersův čtyřboký jehlan (Obr. 9), Knoopův čtyřboký jehlan s kosočtverečnou základnou (Obr. 10), nebo Berkovichův trojboký jehlan (Obr. 11). Jednotlivé zmíněné indentory mají své výhody a nevýhody, a proto je lze použít jen pro některé typy měření tvrdosti



Obr. 9 Otisk po vpichu Vickersova indentoru [7]



Obr. 10 Otisk po vpichu Knoopova indentoru [7]



Obr. 11 Otisk po vpichu Berkovichova indentoru [7]

Pro měření a vyhodnocení správných výsledků je důležité nastavení optimální zatěžující síly. Nastavení síly by mělo být takové, aby hloubka vtisku byla optimálně v 10 – 20% tloušťky povlaku [12]. Větší hloubka vtisku by mohla mít za následek ovlivnění rozhraní mezi substrátem a povlakem důsledkem tlakového pole. Dalšími faktory, které negativně ovlivňují kvalitu měření lze uvést například výskyt vměstků na povrchu povlaku, nerovnoměrnost povlaku, nevhodná drsnost a další faktory, které měření komplikují.

5.1 Mikrotvrdomost

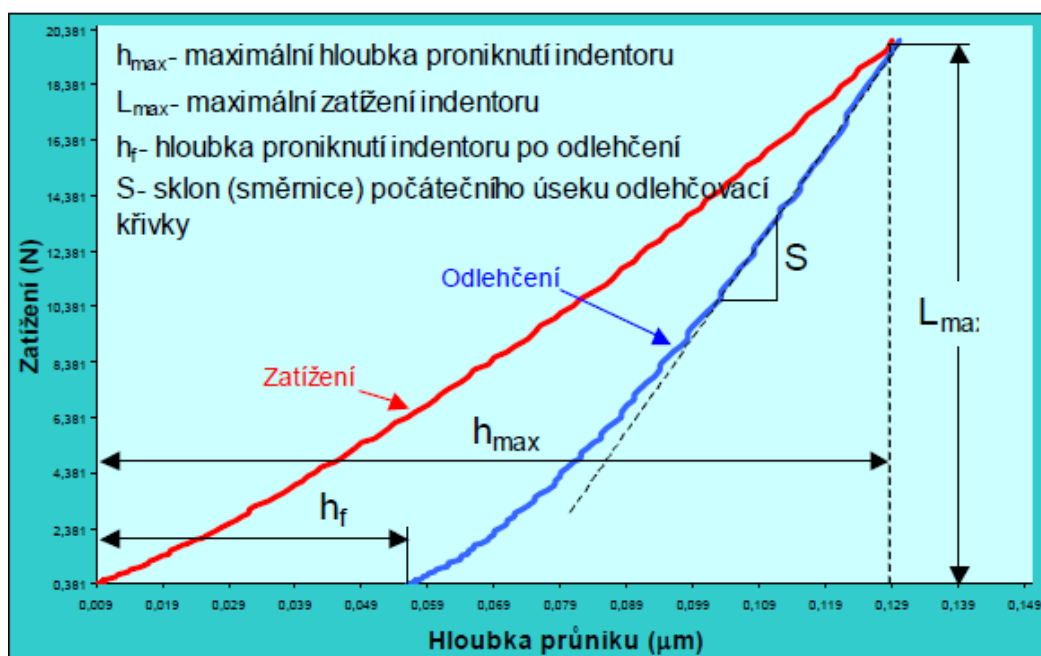
Jak již bylo zmíněno v úvodu kapitoly, měření mikrotvrdomosti nelze určovat obvyklými tvrdoměry, neboť je požadována nesrovnatelně větší přesnost jak při zatěžování, tak při proměření vtisku. Pro zatěžování se nejčastěji používá přímé zatěžovací závaží, nebo přesně cejchovaná pružina. Po zatížení a následném odlehčení se k proměření vtisku používá přesná optika. Jedním z nejpoužívanějších a zároveň nejpřesnějších přístrojem k měření mikrotvrdomosti je Hanemannův mikrotvrdoměr. Využívá Vickersův jehlan, který je usazen do speciálního objektivu v metalografickém mikroskopu. Zavěšení objektivu je navrženo pomocí pružných membrán, které umožňují pohyb ve směru optické osy. Podle prohnutí membránových pružin, kterému odpovídá zatížení působící na diamant, se v měřícím okuláru na obrazu stupnice odečte zatěžovací síla [13].

Po následném odlehčení a zaostření se pomocí měřicího okuláru změní vytvořený vtisk, z kterého se vypočítá odpovídající mikrotvrdość dle vztahu:

$$HV = 0,189 \frac{F}{u^2} \quad (2)$$

kde F je zátěžná síla [N] a hodnota u je průměrná hodnota úhlopříčky [mm] [13].

Uváděná hloubka vtisku indentoru u měření mikrotvrdości se uvádí $\frac{1}{8}$ tloušťky povlaku. Při nedodržení předepsané hloubky může dojít k proniknutí indentoru do zóny měkčího substrátu a to by mělo za následek významné zkreslení výsledných hodnot mikrotvrdości. Z tohoto důvodu je důležitá volba zatížení, aby hodnoty měření nebyly ovlivňovány substrátem. Pro přesné stanovení mikrotvrdości je nejvíce vyhovujícím zařízením měřidlo, které dovoluje přesné stanovení hodnot z hloubky průniku indentoru a zachycující tzv. zatěžovací a odlehčovací křivku [11]. To je zobrazeno na Obr. 12.



Obr. 12: Příklad průběhu zatěžovací a odlehčovací křivky [14]

Z měření mikrotvrdości jsme schopni zjistit další užitečné parametry charakterizující daný povlak. Pomocí vhodných přístrojů lze zjistit například plastickou mikrotvrdość, která vychází z hloubky indentoru po odlehčení tzv. korigovaná mikrotvrdość H_U , která odpovídá tečně k odlehčovací křivce a to v 80% maximální hloubky průniku. Dalšími parametry jsou modul pružnosti a adhezivně – kohezivní chování povlaku a substrátu.

5.2 Nanotvrdość

Jak už je zřejmé z názvu nanotvrdość, jedná se o tvrdość materiálu, která je zjištěna při extrémně nízkých hodnotách ztížení až 1 nN. Vtisky vytvořené s takovýmto ztížením mají často rozměry menší i než 100 nm. Princip měření je velmi podobný jako u mikrotvrdości pouze za snížení ztížení a zmenšení hloubky vtisku. Z indentační křivky (Obr. 12) lze zjistit mnoho informací stejně tak jako u mikrotvrdości [13]. Ukázka nanotvrdoměru je na Obr. 13. Přístroj je instalován do ochranných skříní pro potlačení vnějších vlivů, které by mohly ovlivnit měření. Podstata měření je v zatěžování indentoru, které ovládáno elektromagnetem, který musí být náležitě kalibrován. Hloubka vtisku indentoru je zaznamenávána kapacitně. Metody měření ani indentory se od měření mikrotvrdości příliš neliší a jsou používány taktéž nanoindentory vyrobené z diamantu obvykle s tří- nebo čtyřbokým jehlanem podle Berkoviche nebo Vickerse. Důležitým faktorem pro měření je brát v úvahu skutečný tvar hrotu nanoindentoru, neboť i zdánlivě dokonale ostrý hrot je na vrcholu zakulacen. Poloměr křivosti je uváděn okolo 300 nm. Dalším faktorem je elastická deformace hrotu, kterou musíme brát v úvahu při měření velmi tvrdých povlaku [16].



Obr. 13: Ilustrativní ukázka nanoindentoru Nanotest [15]

Výsledky měřené tvrdości jsou definovány jako ztížení dělené průmětem vpichu do roviny povrchu, které zanechá hrot v materiálu po odlehčení. Plocha vpichu je závislá s hloubkou vniku h podle vztahu:

$$h_{ef} = \frac{\sqrt{A}}{24,5} \quad (3)$$

kde A je průmětem plochy vtisku, který platí pro Berkovichův a Vickersův indentor. Hloubka vniku indentoru se značí jako h_{ef} a hloubka měřená přístrojem h_p . Tyto zmíněné hodnoty však musíme zjistit experimentální metodou. Pomocí nanotvrdoměru je možné měřit i jiné faktory důležité pro určení charakteristiky materiálu jako je například modul pružnosti [16].

5.3 Měření modulu pružnosti povlaku

Měření a zjišťování modulu pružnosti povlaku je závislé na měření tvrdosti, bez kterého by bylo měření velmi složité, aniž by se poškodil samotný substrát. Modul pružnosti lze zjistit několika metodami. Nejpoužívanější metodou je určování modulu z odlehčovací části křivky (Obr. 12) podle vztahu:

$$\frac{dF}{dh} = \beta E^* \sqrt{A} \quad (4)$$

kde F je zatěžovací síla, β je konstanta pro tříhranný vpich 1.034 a pro čtyřhranný 1.011 a

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_0^2}{E_0} + \frac{1-\nu^2}{E} \quad (5)$$

kde E_0 je modul pružnosti hrotu indentoru a ν_0 je Poissonovo číslo látky hrotu indentoru, E značí modul pružnosti materiálu a ν Poissonovo číslo měřeného materiálu. S velikostí plastické deformace se liší odchylka mezi zatěžovací a odlehčovací křivkou (viz Obr. 12). To znamená, že pokud je plastická deformace malá či žádná, je odtěžovací část křivky téměř totožná ne-li stejná se zatěžovací částí křivky. Tato příčina nastává při nastaveném velmi nízkém zatížení. Plastická deformace se však může náhle objevit a to má za následek skokovou změnu hloubky vpichu. Vysvětlení se skrývá v nukleaci dislokací pod hrotem při překročení kritického zatížení. Pomocí snadného zjištění rychlosti pohybu indentoru, lze také pozorovat další jevy, jako jsou creep (tečení) anebo závislost deformace na její rychlosti. Díky mikroindentační technice lze také měřit vnitřní pnutí v tenkých povlacích [16].

5.4 Další veličiny měřené nanotvrdoměrem

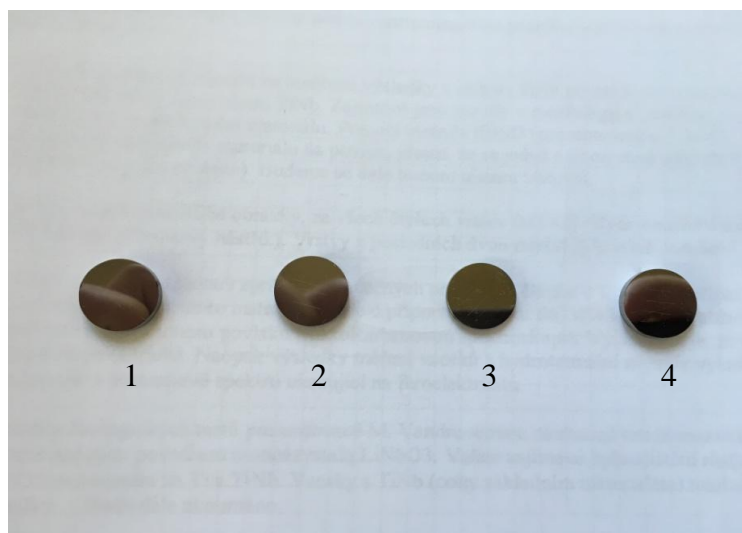
Dalšími veličinami mimo již zmíněné v předcházejících kapitolách lze zkoumat plasticitu nebo elasticitu materiálu a vnitřní pnutí materiálů, které navazuje na modul pružnosti.

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Titanové slitiny jsou jedním z nejpoužívanějších materiálů pro výrobu implantátů. Používá se například pro celou řadu upevňovacích prvků v kontaktu s kostí. Hlavní výhodou této slitiny je její nízký modul pružnosti a inertní povrch. Z hlediska chemického složení slitiny obsahující Al nebo V mohou být problematické v některých aplikacích. Z toho důvodu existují pokusy nalézt materiál s podobným nebo nižším modulem pružnosti a s chemickým složením na bázi ne-toxických prvků, jako jsou Ti, Nb, Zr a podobně. Další možností zabránění pronikání toxických iontů jako jsou Co, Al, V je na základě vytvoření difúzní bariéry povlakem TiNb.

6.1 Příprava vzorků

V experimentální části byl zkoumán povlak TiNb na čtyřech různých substrátech. Zvolené substráty byly z materiálů titan (Ti), korozivzdorná ocel AISI316 (Fe), Ti39Nb, což je titan s 39 hmotnostními procenty niobu (TiNb) a Ti6Al4V, což je titan s 6 hmotnostními procenty hliníku a 4 procenty vanadu (TiAlV). Zkoumané podložky prošly procesem přípravy, kdy byly odmaštěny a broušeny. Na tyto podložky bylo metodou PECVD magnetronovým naprašováním na zařízení Flexicoat 850 (výrobce Hauzer, Holandsko) v reaktivní atmosféře acetyleny C_2H_2 vytvořen povlak z titanniobu (TiNb). Doba naprašování byla 2.5 hodin při teplotě substrátu $250^\circ C$ a za pracovního tlaku 0.2 Pa. Naprašování bylo prováděno ze směsného terče se složením Ti39wt%Nb. Před naprašováním byly vzorky iontově leptány v Ar po dobu přibližně 15 min. U zhotoveného povlaku TiNb byla následně měřena tloušťka metodou Kalotest (výrobce CSM, Švýcarsko). Zjištěná tloušťka byla $2.4 \pm 0.1 \mu m$. Dalším zkoumaným a nejdůležitějším parametrem je tvrdost, která byla měřena zařízením Nanotest vybaveným typem Berkovichova indentoru. Ze zkoušky tvrdosti lze ze vztahu uvedeného v kapitole 5.3, rovnice (4) vyjádřit i modul pružnosti.



Obr. 14: Ukázka testovaných vzorků: 1-TiAlV, 2- Ti, 3- TiNb, 4- Fe (zdroj: Autor)

6.2 Měření modulu pružnosti a tvrdosti - použité zatížení, počet měření, výpočet

Jak již bylo řečeno v kapitole 5.1, modul pružnosti lze odvodit z měření tvrdosti. Měření probíhalo za stálého zatížení a to 200 mN u masivního materiálu a 10 mN u měření povlaku, nebo v závislosti zatížení na hloubce vtisku bez předdefinovaného zatížení. Měření se provádělo 25x u každého vzorku. V Tab. 3 jsou vypsány hodnoty modulu pružnosti, Poissonovy konstanty a tvrdosti zkoumaných substrátů [17].

Tab. 3: Hodnoty modulu pružnosti a tvrdosti jednotlivých substrátů Ti, TiNb, Fe, TiAlV [17]

Vzorek	Materiál podložky	Modul pružnosti E_r [MPa] [17]	Modul pružnosti E [MPa]	Poissonovo číslo ν	Tvrdost [GPa]
1.	Ti	135±2.1	119.3	0.34	2.3±0.1
3.	Ocel AISI316	216±2.6	196.5	0.3	4.5±1.18
2.	TiNb	95±2.5	83.3	0.35	3.1±0.09
4.	TiAlV	143±1.3	127.4	0.33	4.0±0.11

Ze vztahu pro výpočet redukovaného modulu pružnosti E_r je odvozen vztah pro výpočet modulu pružnosti E se známou hodnotou Poissonova čísla ν [18]:

$$E = E_r \times (1 - \nu^2) \quad (6)$$

$$E_r = \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (7)$$

6.3 Metody pro určení modulu pružnosti a tvrdosti povlaku:

6.3.1 Měření modulu přibližně v 1/10 tloušťky vrstvy;

Měření bylo prováděno dvakrát přibližně po patnácti vtiscích za stálého zatížení 10,06 mN. V jednotlivých tabulkách je znázorněn průběh měření jednotlivých parametrů a výsledné hodnoty redukovaného modulu pružnosti i s danou odchylkou.

Tab. 4: Tabulka průměrných naměřených hodnot povlaku TiNb na substrátu Ti za stálého zatížení 10 mN

Ti	Max. Depth (nm)	Plastic Depth (nm)	Max. Load (mN)	Hardness (GPa)	Er (GPa)	ERP	Contact Compliance (nm/mN)	Plastic Work (nJ)	Elastic Work (nJ)
Mean	316,84	280,91	10,06	4,16	115,85	0,12	4,76	0,95	0,34
Errors	8,06	8,73	0,00	0,22	3,37	0,01	0,16	0,03	0,01

Tab. 5: : tabulka průměrných naměřených hodnot povlaku TiNb na substrátu Fe za stálého zatížení 10 mN

Fe	Max. Depth (nm)	Plastic Depth (nm)	Max. Load (mN)	Hardness (GPa)	Er (GPa)	ERP	Contact Compliance (nm/mN)	Plastic Work (nJ)	Elastic Work (nJ)
Mean	306,27	272,72	10,06	4,38	127,19	0,12	4,44	0,96	0,31
Errors	10,29	10,69	0	0,28	3,88	0,01	0,11	0,03	

Tab. 6: Tabulka průměrných naměřených hodnot povlaku TiNb na substratu TiNb za stálého zatížení 10 mN

TiNb	Max. Depth (nm)	Plastic Depth (nm)	Max. Load (mN)	Hardness (GPa)	Er (GPa)	ERP	Contact Compliance (nm/mN)	Plastic Work (nJ)	Elastic Work (nJ)
Mean	335,43	295,73	10,06	3,82	100,41	0,13	5,26	1,01	0,36
Errors	6,73	7,04	0,00	0,149117	2,55	0,01	0,13	0,04	0,01

Tab. 7: tabulka průměrných naměřených hodnot povlaku TiNb na substratu TiAlV za stálého zatížení 10 mN

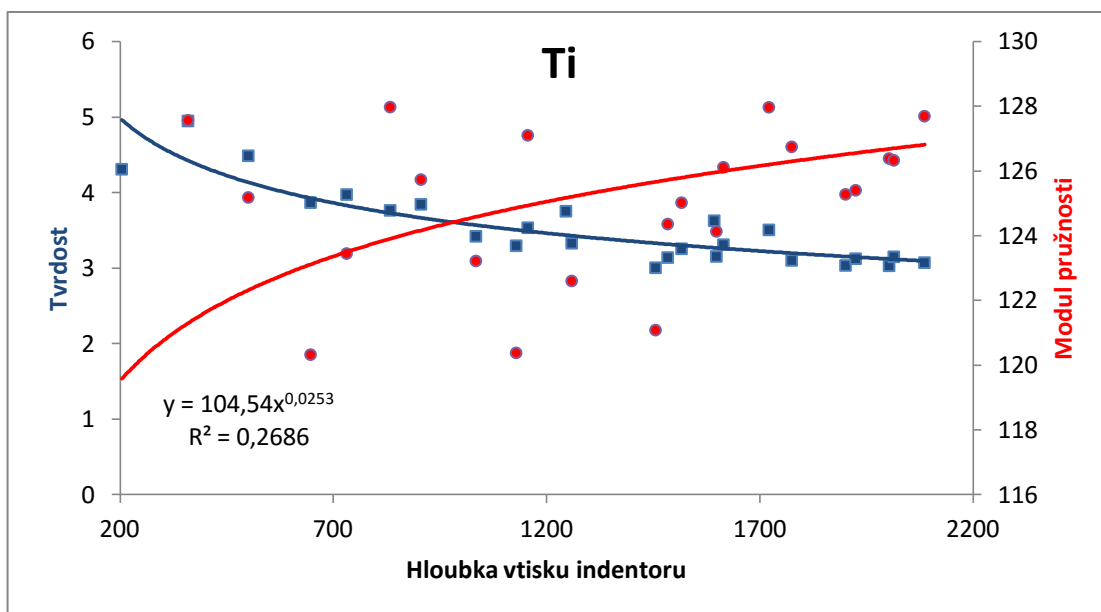
TiAlV	Max. Depth (nm)	Plastic Depth (nm)	Max. Load (mN)	Hardness (GPa)	Er (GPa)	ERP	Contact Compliance (nm/mN)	Plastic Work (nJ)	Elastic Work (nJ)
Mean	318,44	282,56	10,06	4,12	115,46	0,12	4,75	0,98	0,34
Errors	7,31	8,08	0	0,19	3,15	0,01	0,16	0,06	0,01

Tab. 8: Souhrn výsledných hodnot modulů pružnosti získaných metodou měření přibližně v 1/10 tloušťky vrstvy

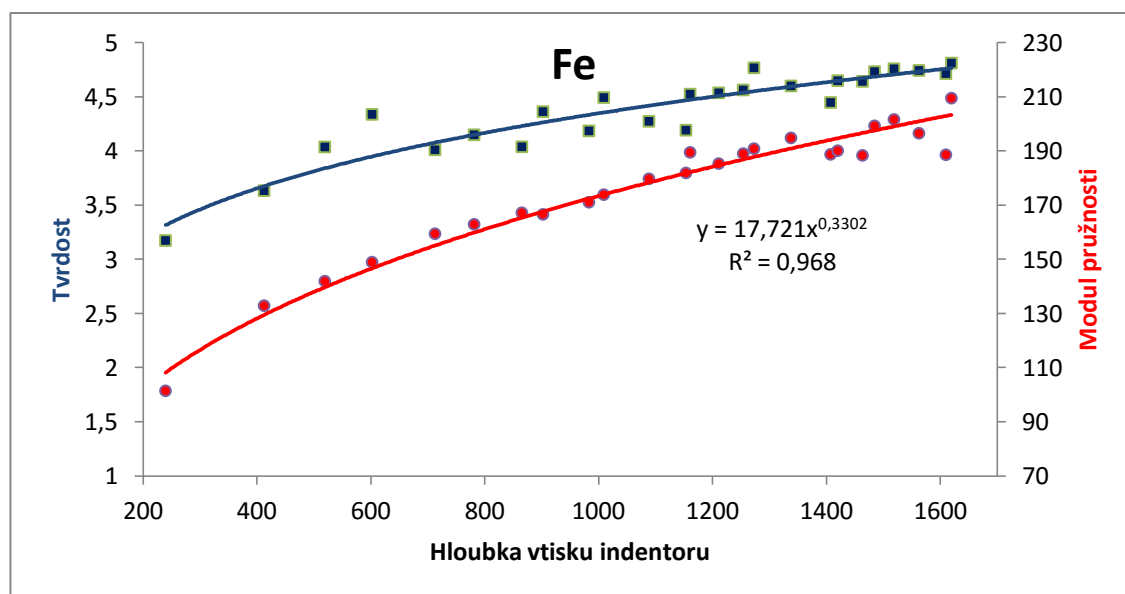
Vzorek	Tvrdość [GPa]	Modul pružnosti E_r [GPa]
1. Ti	4.16 ± 0.22	115.85 ± 3.37
2. Fe	4.38 ± 0.28	127.19 ± 3.88
3. TiNb	3.82 ± 0.14	100.41 ± 2.55
4. TiAlV	4.12 ± 0.19	$115,46 \pm 3.15$

6.3.2 Metoda extrapolace ze závislosti modulu na hloubce vniku hrotu;

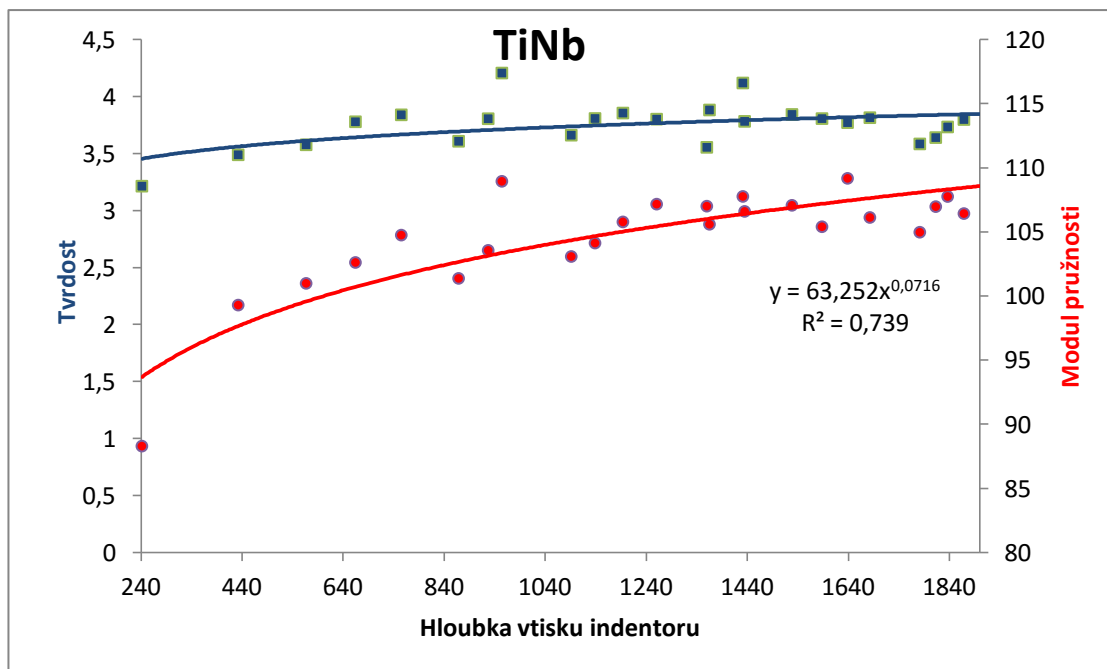
Principem této metody je měření závislosti tvrdosti a modulu pružnosti na hloubce vtisku indentoru bez definované zatěžující síly. Měření probíhalo 3x po 25 vtiscích z čehož se následně vytvořily grafy znázorňující průběhy jednotlivých křivek (Obr. 13-16). Modul pružnosti byl získán z dané hloubky vtisku 300 μm výpočtem z rovnice regrese pro $x=300 \mu\text{m}$.



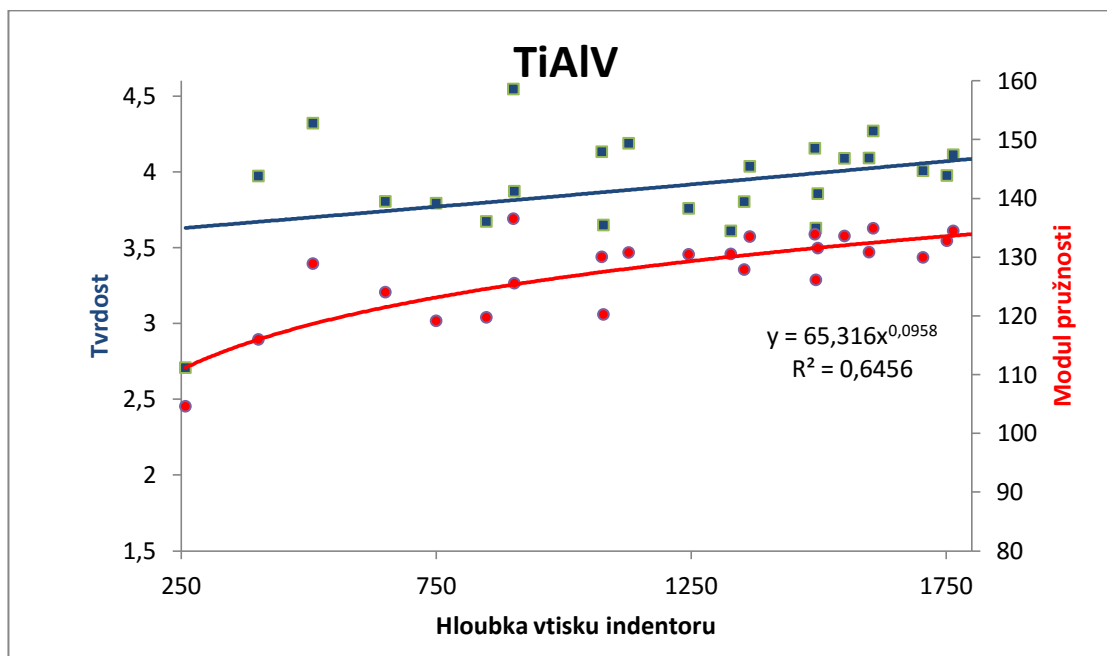
Obr. 15: Graf závislosti tvrdosti, hloubce vtisku indentoru a modulu pružnosti materiálu Ti



Obr. 16: Graf závislosti tvrdosti, hloubce vtisku indentoru a modulu pružnosti materiálu Fe



Obr. 17: Graf závislosti tvrđosti, hloubce vtisku indentoru a modulu pružnosti materiálu TiNb



Obr. 18: Graf závislosti tvrđosti a modulu pružnosti TiNb vrstvy na podložce TiAlV na hloubce vtisku indentoru

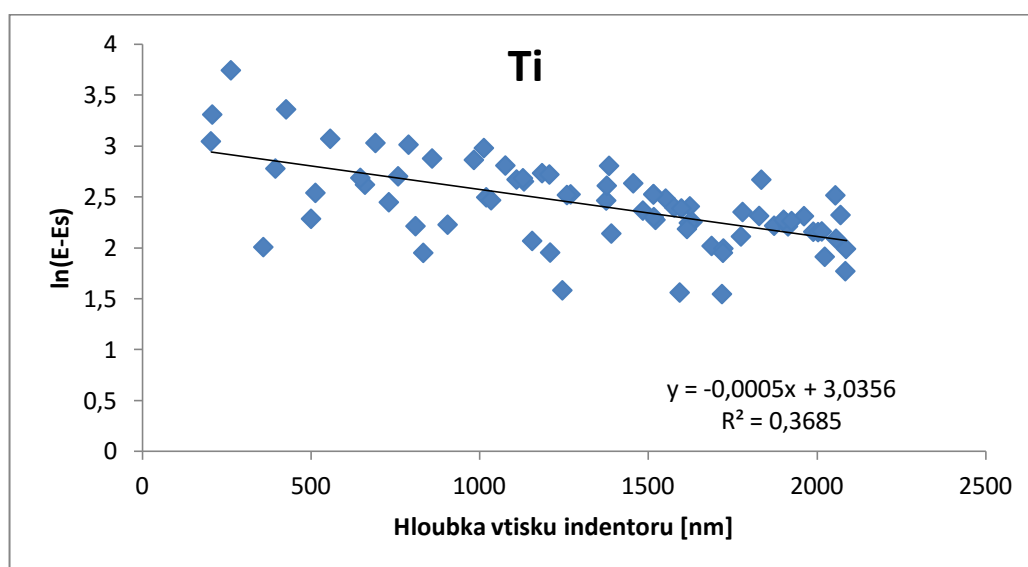
Tab. 9: Tabulka výsledných hodnot odečtených z grafů na Obr.13 až 16 jednotlivých vzorků

Vzorek	Tvrđost [GPa]	Výpočet modulu pružnosti E_r z rovnice regrese jednotlivých grafů [GPa]
Ti	4.59	120.8
Fe	3.46	116.5
TiNb	3.49	95.1
TiAlV	3.61	112.8

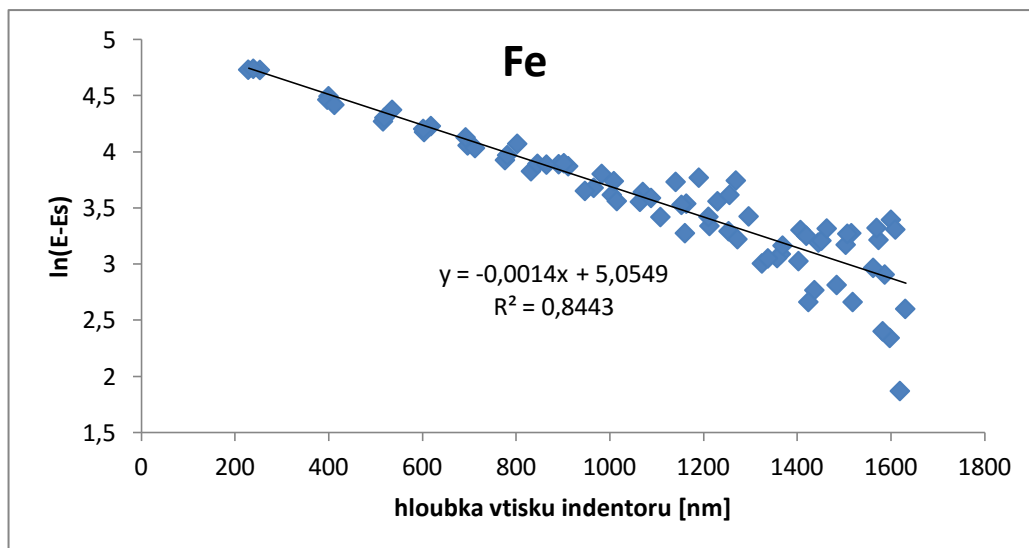
Přesnost (směrodatná odchylka) nebyla určována. Hodnoty modulu pružnosti i tvrdosti se k různým podložkám liší, statická významnost nelze určit.

6.3.3 Metoda přepočtem ze závislosti modulu na hloubce vniku hrotu podle Menšíka.

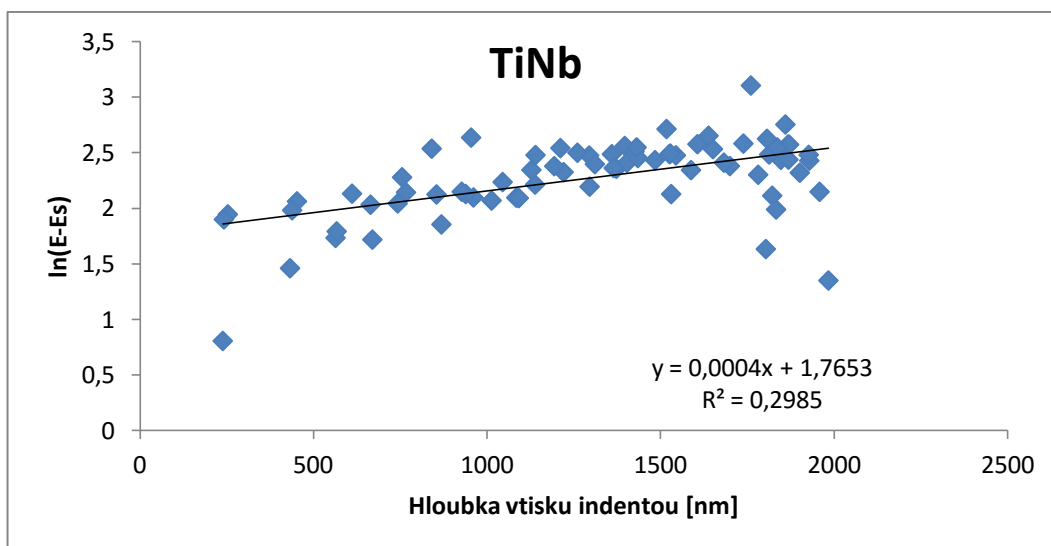
Principem této metody je vytvoření závislosti hloubky vtisku indentoru na zlogaritmovaném rozdílu modulů pružnosti zhotovené podložky s povlakem (E) a samotné podložky (E_s). Následným dosazením hloubky x do rovnice regrese y (znázorněnou v jednotlivých grafech) lze zjistit modul pružnosti v dané hloubce.



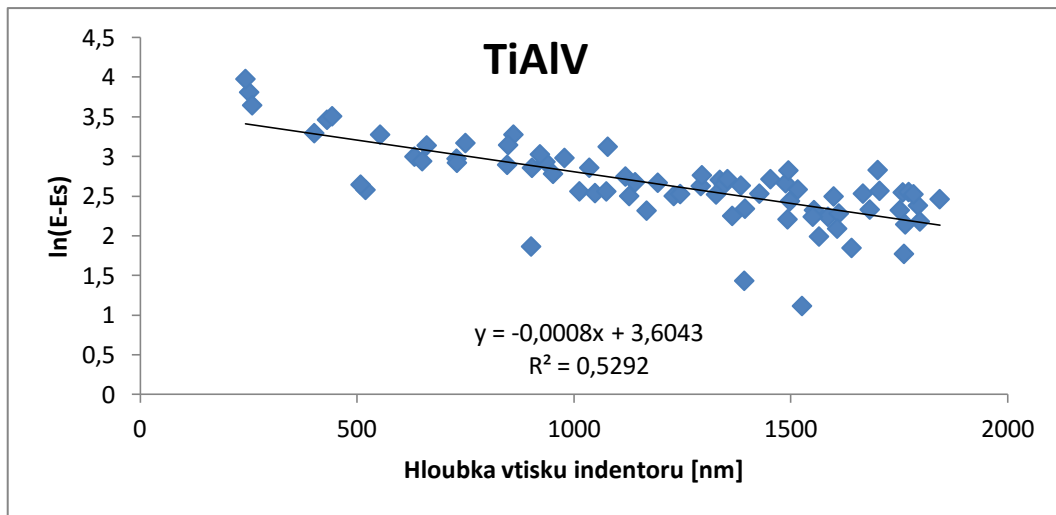
Obr. 19: Graf znázorňující závislost zlogaritmované hodnoty rozdílů modulu pružnosti samotné podložky E_s a podložky s povlakem E na hloubce vtisku materiálu Ti



Obr. 20: Graf znázorňující závislost zlogaritmované hodnoty rozdílů modulu pružnosti samotné podložky E_s a podložky s povlakem E na hloubce vtisku materiálu Fe



Obr. 21: Graf znázorňující závislost zlogaritmované hodnoty rozdílů modulu pružnosti samotné podložky E_s a podložky s povlakem E na hloubce vtisku materiálu TiNb



Obr. 22: Graf znázorňující závislost zlogaritmované hodnoty rozdílů modulu pružnosti samotné podložky E_s a podložky s povlakem E na hloubce vtisku materiálu TiAlV

Závislosti v jednotlivých grafech na obr.16-20 mohou být vyjádřeny empirickým vztahem:

$$E'' = E_s'' + (E_f'' - E_s'') \times e^{-cx} \quad (8)$$

kde c je konstanta. Odečtem E_s'' a následným zlogaritmováním je dosaženo rovnice přímky,

$$y = \beta + \gamma x \quad (9)$$

s $y = \ln(E'' - E_s'')$ a konstantou $\beta = \ln(E_f'' - E_s'')$ a $\gamma = -c$. Nezávislá proměnná x může být uvažována jako hloubka kontaktu, nebo jako kontaktní rádius indentoru. Regresní konstanty byly stanoveny metodou nejmenších čtverců a modul pružnosti povlaku (filmu) vypočten jako

$$E_f'' = E_s'' + e^\beta \quad (10)$$

Exponenciální funkce má několik výhod ale linearizovaná rovnice umožňuje použití statických standardních postupů a stanovit tak interval spolehlivosti pro β a pro E_f . Modul pružnosti povlaku také není závislý na přesnosti určování tloušťky povlaku [19].

Tab. 10: Tabulka výsledných hodnot vypočtených z rovnice regrese na Obr.17 až 20

Vzorek	Ln(E-Es) pro hloubku 0 μm	Ln(E-Es) pro hloubku 300 μm	Modul pružnosti substrátu E_r [MPa] [17]	Modul pružnosti E_r z grafů pro hloubku vtisku 0 μm v [GPa]	Modul pružnosti E_r z grafů pro hloubku vtisku 300 μm v [GPa]
Ti	3.03	2.88	135±2.1	114.19	117.09
Fe	5.05	4.63	216±2.6	59.22	112.99
TiNb	1.76	1.77	95±2.5	89.16	89.09
TiAlV	3.60	3.36	143±1.3	106.25	114.09

Jak je patrné v *Tab. 10* měření se provádělo pro teoretickou hloubku vtisku 0 μm a pro 300 μm pro vyhodnocení vlivu podložky na povlak, což je závislé právě na hloubce vtisku. Největší odchylka byla naměřena na vzorku Fe, kde je rozdíl od předpokládané hodnoty cca 50 GPa. Celkové vyhodnocení všech metod je důkladněji rozepsáno v kapitole 7.

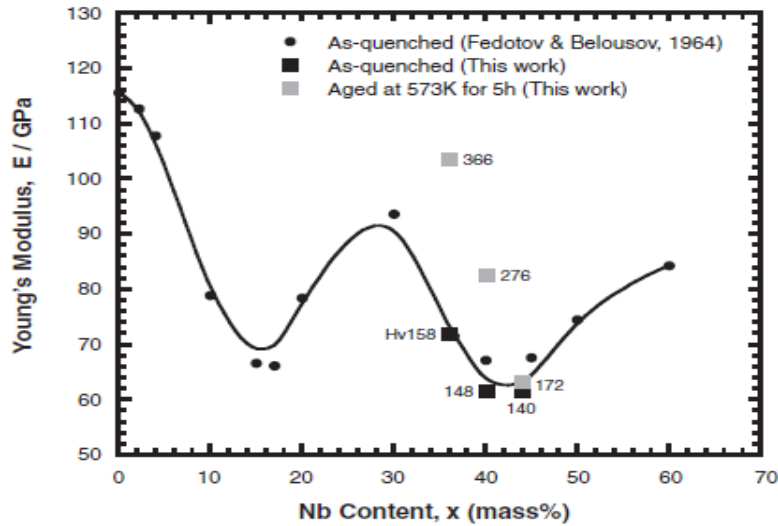
7 ZHODNOCENÍ

Naměřené a vypočtené hodnoty modulu pružnosti E_r jsou vyčísleny v *Tab. 11*, kde je vidět největší odchylka od standardu u substrátu Fe, kde byl zjištěn u 3. metody měření v hloubce 0 μm rozdíl téměř 50 GPa. Ostatní hodnoty byly změřeny s mnohem menším rozdílem.

Tab. 11: Srovnání hodnot naměřených modulů pružnosti vrstvy TiNb s již publikovanými zdroji

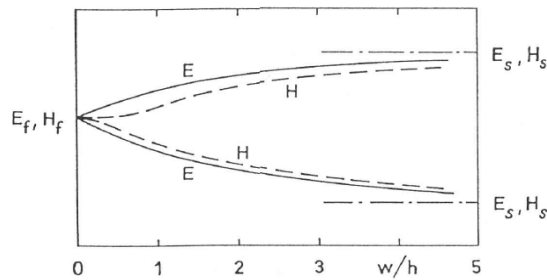
Vzorky (podložky)	Modul pružnosti povlaku [GPa] již známých experimentů[20]	Modul pružnosti E_r vrstvy [GPa] 1. Metoda	Modul pružnosti E_r vrstvy [GPa] 2. Metoda	Modul pružnosti E_r vrstvy [GPa] 3. Metoda A	Modul pružnosti E_r vrstvy [GPa] 3. Metoda B
Ti	116±3.4	100.41 ± 2.55	120.8	114.19	117.09
Fe	100±2.5	115.85 ± 3.37	116.5	59.22	112.99
TiNb	127±3.9	115.46 ± 3.15	95.1	89.16	89.09
TiAlV	115±3.2	127.19 ± 3.88	112.8	106.25	114.09

První metoda měření modulu přibližně v 1/10 tloušťky vrstvy je aktuálně nepoužívanější metodou a také metodou, kterou bylo dosaženo nejspokojivějších výsledků měření. Rozdíl v rozmezí cca 15 GPa mohla zapříčinit jiná drsnost, napětí ve vrstvách experimentů, nebo rozdílné parametry naprašování stejně, jak tomu naznačuje experiment na *Obr. 23*, kdy pro samotný substrát TiNb s 39 % Nb a při zakalení na 573 K po dobu 5 hodin by měl mít modul pružnosti (E) hodnotu 65 – 70 GPa [21], což je hodnota cca o 10 GPa nižší nežli v případě experimentu, kterým se tato práce zabývá.



Obr. 23: Znárodnění modulu pružnosti masivního materiálu [21]

Druhá metoda měření vykazuje nejvyšší hodnoty modulu pružnosti. Měření probíhalo v hloubce 300 μm , kde byl povlak silně ovlivněn substrátem, neboť hodnoty se přibližují k jejich hodnotám. Tento fakt je potvrzen i v měření 3. metody, neboť byla provedena dvě měření pro dvě odlišné hloubky vtisku. V Tab. 11 je patrné, jak pro větší hloubku vtisku roste hodnota modulu pružnosti blíže k samotné hodnotě substrátu. V případě substrátu Fe pro hloubku vtisku 0 μm byla naměřena hodnota 59.22 GPa, což je přibližně stejná hodnota modulu pružnosti TiNb viz Obr. 23. Z toho plyne, že substrát v tomto případě nemá téměř žádný vliv na povlak, jedná se však o ojedinělý případ, protože ve všech ostatních případech substrát znatelně ovlivňuje povlak. Na grafech (Obr. 15-18) je patrný vliv substrátu na povlak, kdy s rostoucí hloubkou indentace klesá, nebo naopak roste tvrdost rozhraní substrát – povlak v závislosti na tvrdosti substrátu. Pokud je substrát tvrdší než povlak, tak s rostoucí hloubkou indentace roste také tvrdost samotného rozhraní substrát – povlak a naopak, což je patrné na Obr. 24



Obr. 24: Vliv substrátu na povlak, kde E_f – modul pružnosti povlaku, E_s – modul pružnosti substrátu, H_f – tvrdost povlaku, H_s – tvrdost substrátu, w/h – poměr hloubky indentace a tloušťky povlaku [19]

8 ZÁVĚR

Cílem práce bylo zjistit vliv substrátu z různých materiálů na mechanické vlastnosti (modul pružnosti, tvrdost) naprašovaného povlaku o tloušťce $2.4 \pm 0.1 \mu\text{m}$ z TiNb a vyhodnotit metody měření těchto vlastností na rozhraní substrát – povlak pomocí nanoindentace Nanotest.

První vyhodnocovanou metodou bylo měření v $\frac{1}{10}$ hloubky povlaku, což bylo 300 nm při zatěžovací síle 10 mN. V současné době se jedná o nejvyužívanější metodu, kterou bylo získáno nejpřesvědčivějších výsledků se směrodatnou odchylkou. Rozdíl u modulů pružnosti E_r v rozmezí cca 15 GPa od již známých experimentů mohla zapříčinit jiná drsnost, napětí ve vrstvách experimentů, nebo rozdílné parametry naprašování

Další metody byly měřeny principem 3x 25 indentací z čehož byly následně utvořeny grafy, z kterých bylo možné zkoumat tvrdost a modul pružnosti v různých hloubkách

Z jednotlivých metod plyne, že substrát má evidentní vliv na povlak. Tento fakt je vidět na grafech (Obr. 15-18), kdy s rostoucí hloubkou indentace klesá, nebo naopak roste tvrdost rozhraní substrát – povlak v závislosti na tvrdosti substrátu. Pokud je substrát tvrdší než povlak, tak s rostoucí hloubkou indentace roste také tvrdost samotného rozhraní substrát – povlak a naopak, což je patrné na *Obr. 24*

9 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

-
- [1] J. Musil, J. Vyskočil: Tenké vrstvy nitridu titanu, nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1989
- [2] M. Sosnová, A. Kříž: Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně-kohezivního a tribologického chování – výzkumná práce [online], Plzeň, Fakulta strojní, Západočeská universita v plzni, 2006 [cit. 2009-01-12], dostupný z [www.http://ateam.zcu.cz/FRVS_zprava_dalsi_studium_sosnova.pdf](http://ateam.zcu.cz/FRVS_zprava_dalsi_studium_sosnova.pdf)
- [3] Přednáška neznámého autora: Lecture4 - Fundamentals of Nucleation and Growth; Control of microstructure Evolution
- [4] L. Eckertová: Fyzika tenkých vrstev, SNTL- nakladatelství technické literatury, Praha 1973
- [5] K. Macek, P. Zuna a kolektiv: Strojírenské materiály, vydavatelství ČVUT, Praha 2003
- [6] Inkosas[online], 2008 dostupné z [www:www.inkosas.cz/templates/titanove-slitiny-tyce-plechy-draty-trubky.php](http://www.inkosas.cz/templates/titanove-slitiny-tyce-plechy-draty-trubky.php)
- [7] Kolektiv autorů ATeam ZCU: Tenké vrstvy- úvod do elektrotechniky- depozice, hodnocení vlastností [online], Plzeň, Fakulta strojní Západočeská univerzita v Plzni, 2006 [cit. 2008-11-12], dostupný z [www:http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf)
- [8] Macek, K.; Hnilica, F.; Starý, V.: Experimentální metody v materiálovém inženýrství, Praha, ČVUT, 2008, 152 - 156, ISBN 978-80-01-03934-2
- [9] Briggs, D.; Seah, M.: Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy - appendix 5, Chichester, J. Wiley and sons, 1983, 533 – 566, ISBN 0-471-26279-X
- [10] Y. Kumashiro: Electric Refractory Materials, Yokohama National University Hodogaya-ku, Yokohama, Japan
- [11] K. Macek, P. Zuna a kolektiv: Nauka o materiálu, vydavatelství ČVUT, Praha 1999
- [12] Fisher-Cripps, A. C.: Nanoindentation (Third Edition), Springer, 2011, ISBN 978-1-4419-9872-9.
- [13] Kolektiv autorů ATeam ZCU :
Zkoušky_tvrlosti, [online] dostupné z http://ateam.zcu.cz/Zkousky_tvrlosti.pdf
- [14] Kříž, A.: Tribologická analýza Pin-on-Disc [online], Plzeň, Fakulta strojní Západočeská univerzita v Plzni, 2004 [cit. 2008-11-15], dostupný z [www:<http://www.ateam.zcu.cz/TRIBOLOGICKA_ANALYZA_PIN-ON-DISC.pdf>](http://www.ateam.zcu.cz/TRIBOLOGICKA_ANALYZA_PIN-ON-DISC.pdf)
- [15] Y. T. Cheng's Research Group, University of Kentucky, [online], dostupný z [www:http://cheng.engineering.uky.edu/facilities/](http://cheng.engineering.uky.edu/facilities/)
- [16] R. Novák, V Starý, F. Kroupa: Mechanické vlastnosti a adheze tenkých vrstev, Ústav materiálového inženýrství, fakulta strojní, ČVUT, Karlovo nám. 13,121 35 Praha 2
- [17] Z. Tolde, V. Starý, L. Cvrček, M. Vandrovcová, S. Daniš, P. Špatenka: Electroactive Films on Titanium Alloys as Bioactive Coatings for Hard Tissue Replacements, Czech Technical University in Prague, Czech Republic, Prague
- [18] R. Saha, W. D. Nix : Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation, Stanford University, Department of Materials Science and Engineering, Stanford, CA 94305-2205, USA, 2001

-
- [19] J. Menčík: Mechanics of Components with Treated and Coated Surfaces (Kluwer Acad. Publ., Dordrecht 1996)
- [20] V. Starý, L. Cvrček, S. Daniš, J. Krčil, J. Málek, Z. Tolde: Characterisation of TiNb Films on Titanium Alloys Hard Tissue Replacement, bude publikováno
- [21] T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe: Beta Ti Alloys with Low Young's Modulus, Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan