

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

**FAKULTA
STROJNÍ**



**DIPLOMOVÁ
PRÁCE**

2019

**JAKUB
JINDRA**

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Jindra** Jméno: **Jakub** Osobní číslo: **437081**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Výrobní a materiálové inženýrství**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Vyhodnocování vrstev titanových slitin dopovaných dusíkem

Název diplomové práce anglicky:

Evaluation of nitrogen doped titanium alloys

Pokyny pro vypracování:

Cíle práce:

Vypracovat postup přípravy dopování titanových slitin dusíkem. Pomocí obrazové analýzy, změřit a vyhodnotit povrchové defekty vzniklé zvýšenou fluencí dusíku. Zároveň porovnat vliv materiálu (slitiny titanu) na množství a tvar defektů, v kombinaci s množstvím dusíku.

Postup: 1. Literární rešerše na téma dopování titanových slitin dusíkem, 2. Návrh experimentu, 3. Experiment, 4. Vyhodnocení, porovnání výsledků, 5. Závěry

Seznam doporučené literatury:

BUDZYNSKI, P., J. SIELANKO a A.A. YOUSSEF. Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by nitrogen ion implantation, 2006, (6), 261

VI ČÁK, Petr, František ČERNÝ, Jan DRAHOKOUPIL, Josef SEPITKA a Zdeněk TOLDE. The microstructure and surface hardness of Ti6Al4V alloy implanted with nitrogen ions at an elevated temperature, 2014, (7), 620

Petr VLČÁK, Ivan JIRKA, Protective Sliding Carbon-Based Nanolayers Prepared by Argon or Nitrogen Ion-Beam Assisted Deposition on Ti6Al4V Alloy; Journal of Nanomaterials; Volume 2016, Article ID 1097090, 9 pages

LUTJERING, G a J WILLIAMS. Titanium, 2nd ed. New York: Springer, c2007, xii, 442 p. ISBN 978-354-0713-975.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

Ing. Zdeněk Tolde, Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:


Datum zadání diplomové práce: **01.04.2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **26.07.2019**

Platnost zadání diplomové práce: _____


Ing. Zdeněk Tolde, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce


prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

17. 4. 2019
Datum převzetí zadání

J. Jindra
Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně, a to výhradně s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citovaných zdrojů.

V Praze dne:

.....

Podpis

Anotační list

Jméno autora:	Jakub JINDRA
Název DP:	Vyhodnocování vrstev titanových slitin dopovaných dusíkem
Anglický název:	Evaluation of nitrogen doped titanium alloys
Rok:	2019
Obor studia:	Teoretický základ strojního inženýrství
Ústav/odbor:	Ústav materiálového inženýrství
Vedoucí:	Ing. Zdeňek Tolde.
Konzultant:	
Bibliografické údaje:	počet stran 73 Počet obrázků 44 Počet tabulek 4 Počet příloh 1

Klíčová slova: titan, titanové slitiny, iontová nitridace, povrchové defekty, obrazová analýza, EBSD

Keywords: titanium, titanium alloys, ion nitride implantation, surface defects, image analysis, EBSD

Anotace:

Tato diplomová práce se věnuje vypracování postupu dopování titanových materiálů dusíkem a následně vyhodnocením povrchové vrstvy substrátu z hlediska výskytu povrchových defektů. Teoretická část popisuje základní informace o titanu a jeho slitinách, představení základních povlakovacích metod se zaměřením na iontovou implantaci, základy technologie EBSD a obrazové analýzy. Praktická část se věnuje popisu experimentu ve snaze zaznamenat korelaci výskytu a typu povrchových defektů na fluenci, teplotě a materiálu substrátu.

Abstract:

Following diploma theses deals with the preparation of a procedure for doping titanium materials with nitrogen followed by examination of surface layer of substrate in search for surface defects. Theoretical part describes basic information on titanium and its alloys, contains brief summary on coating technology with emphasis on ion implantation, also basics of EBSD technology and image processing. Practical part of this thesis then describes experiment conducted in effort to find/determine correlation between the amount/type of surface defect and fluency, tempering temperature or type of substrate material.

Bibliografická citace:

JINDRA, Jakub. *Vyhodnocování vrstev titanových slitin dopovaných dusíkem*. Praha, 2019. Diplomová práce. České Vysoké Učení Technické v Praze /stav Materiálového Inženýrství. Vedoucí práce Ing. Zdeněk Tolde.

Poděkování:

Děkuji svému vedoucímu Ing. Zdeňku Toldemu za mnohé rady, odborné vedení, ochotu a trpělivost při vypracování této práce. Také bych rád poděkoval Ing. Petru Vlčákovi Ph.D., za čas věnovaný konzultacím, odborný nadhled a pomoc při provádění experimentu. Dále také děkuji Ing. Jaroslavu Málkovi Ph.D., za pomoc při měření metodou BSD.

Seznam použitých zkratek:

CP Ti	Commercially Pure Titanium	[/]
R_m	Mez pevnosti	[MPa]
$R_{p0,2}$	Mez kluzu	[MPa]
A_5	Tažnost	[%]
HB	Tvrдость podle Brinella	[/]
E	Modul pružnosti v tahu	[N mm ⁻²]
G	Modul pružnosti ve smyku	[N mm ⁻²]
DLC	Diamond Like Coating	[/]
CVD	Chemical Vapour Deposition	[/]
PVD	Physical Vapour Deposition	[/]
IBAD	Ion Beam Assisted Deposition	[/]
IP	Ion Plating	[/]
IAD	Ion Assisted Deposition	[/]
II	Ion Implantation	[/]
R	Range	[nm]
R_p	Range projected	[nm]
EBSD	Electron Backscatter Diffraction	[/]
SEM	Scanning Electron Microscopy	[/]
SACP	Selective Area Channelling Patterns	[/]
PE	Primární Elektrony	[/]
SE	Sekundární Elektrony	[/]
BSE	Zpětně Odražené Elektrony	[/]
MAD	Mean Angular Deviation	[/]
BC	Band Contrast	[/]
BS	Band Slope	[/]

Seznam obrázků

OBR. 1 GRAFICKÉ ZNÁZORNĚNÍ ALOTROPICKÝCH VARIANT TITANU – NALEVO Ti- A HCP, NAPRAVO Ti- B BCC [4].	4
OBR. 2 VLIV NEČISTOT NA MEZ PEVNOSTI CP TITANU [5].	5
OBR. 3 VLIV NEČISTOT A LEGUR NA TRANSFORMAČNÍ TEPLITU TITANU, PŘÍSADY ZVYŠUJÍCÍ A SNIŽUJÍCÍ PŘECHODOVOU TEPLITU [4].	7
OBR. 4 PŘÍKLADY MIKROSTRUKTURY SLITINY TITANU. A) STRUKTURA A, B) STRUKTURA A MALÉ MNOŽSTVÍ INTERKRystalické B C) ROVNOOSÁ A V JEHLICOVITÉ (PŘEMĚNĚNÉ B) MATRICI D) LOBULÁRNÍ STRUKTURA B [4]	11
OBR. 5 SROVNÁNÍ MODULŮ PRUŽNOSTI BĚŽNÝCH BIOKOMPATIBILNÍCH MATERIÁLŮ A LIDSKÉ KOSTI [4].	13
OBR. 6 SCHÉMA PRINCIPU METODY CVD [30].	15
OBR. 7 SCHÉMA PRINCIPU METODY PVD [30].	17
OBR. 8 SCHEMATICKÉ ZNÁZORNĚNÍ TECHNOLOGIE PLASMOVÉ IONTOVÉ PLÁTOVÁNÍ (A) A VAKUOVÉ IONTOVÉ PLÁTOVÁNÍ (B) [33].	20
OBR. 9 ZJEDNODUŠENÉ SCHÉMA IONTOVÉHO IMPLANTÁTORU [29].	23
OBR. 10 SCHÉMA BRZDNÉHO PROCESU IONTU V KRystalOVÉ MŘÍŽCE, A = NASTŘELENÝ ATOM; B, C = VAKANCE; H = ODPRÁŠENÝ ATOM; E, F = INTERSTICIÁLY; G = KANÁLOVÝ ATOM [41].	26
OBR. 11 DOLET IONTU, R = CELKOVÁ DRÁHA IONTU, R_p = PROMÍTNUTÝ DOLET [41].	26
OBR. 12 SCHÉMA KONCENTRAČNÍHO PROFILU, ČÁRKOVANĚ MOŽNÉ VLIVY KANÁLOVÁNÍ [41].	27
OBR. 13 VÝVOJ POVRCHOVÉ TiN VRSTVY IMPLANTOVANÉHO TITANU [44].	28
OBR. 14 PŘÍČNÝ ŘEZ SUBSTRÁTEM ZOBRAZUJÍCÍ PRAVDĚPODOBĚ POČÁTEK DEFEKTU – PUCHÝŘE [44].	31
OBR. 15 SNÍMEK POVRCHOVÉ VRSTVY TITANU S ODPRÁŠENÝMI PUCHÝŘI A PRASKLINAMI, PÓRY V DETAILU. PŘEVZATO Z [40].	32
OBR. 16 DIFRAKČNÍ VZOR KRystalU Si, NAPRAVO INDEXOVÁN, KŘÍŽ ZNAČÍ STŘED VZORU [53].	34
OBR. 17 ZJEDNODUŠENÉ SCHÉMA INTERAKCE PRIMÁRNÍCH ELEKTRONŮ SE VZORKEM [54].	34
OBR. 18 SCHÉMA MODELU DVOU INTERAKCÍ (NALEVO) A MODEL KANÁLOVÁNÍ (NAPRAVO). A = NEPRUŽNÝ ROZPTYL, B = BRAGGOVSKÁ DIFRAKCE, C = INTERAKCE KANÁLOVÁNÍ [54].	35
OBR. 19 SCHÉMA DIFRAKCE BSE NA VÝRAZNĚ SKLONĚNÉM VZORKU. [54].	36
OBR. 20 ORIENTAČNÍ MAPA S VYZNAČENÝMI HRANICEMI (MIN ÚHEL DEZORIENTACE 10°), FERITICKÁ OCEL [54].	38
OBR. 21 UKÁZKA MaticOVÉHO ZÁPISU DIGITÁLNÍ OBRAZOVÉ FUNKCE [59].	41
OBR. 22 BIMODÁLNÍ HISTOGRAM JASU – UKÁZKA PRAHOVÁNÍ. [59].	43
OBR. 23 SNÍMEK POUŽITÉHO VZORKU.	46
OBR. 24 POUŽITÝ IMPLANTÁTOR TECVAC.	47
OBR. 25 POUŽITÝ MIKROSKOP JEOL JSM-7600F.	49
OBR. 26 UKÁZKA PRACOVNÍHO PROSTŘEDÍ NIKON INSTRUMENTS SOFTWARE – ELEMENTS.	50
OBR. 27 UKÁZKA POŘÍZENÉHO OBRAZU VZORKU A6/R_3, S VYZNAČENÝMI TYPY DEFEKTŮ.	51
OBR. 28 UKÁZKA SNÍMKU VZORKU A6/R_3 UPRAVENÉHO PROMĚŘENÍ DEFEKTŮ TYPU 1 (NALEVO), A DEFEKTŮ TYPU 2 (NAPRAVO) – DEFEKTY JSOU ZVÝRAZNĚNY ČERVENĚ.	51
OBR. 29 VÝŘEZ A) PŮVODNÍHO OBRAZU A3/R_5 A BINÁRNÍCH OBRAZŮ PRO MĚŘENÍ DEFEKTŮ TYPU 1 c) A TYPU 2 b) S VYJMUTÝMI NEŽÁDOUCÍMI OBJEKTY.	52
OBR. 30 POZOROVANÝ DEFEKT „DOLÍK“ NA VZORKU A1/4_5 NALEVO, A NA VZORKU A3/4_9 NAPRAVO.	53
OBR. 31 REFERENČNÍ VZOREK – NEIMPLANTOVANÝ SUBSTRÁT SÉRIE A (CP TITAN) ELEKTROCHEMICKY LEŠTĚNÝ ..	54
OBR. 32 REFERENČNÍ VZOREK – NEIMPLANTOVANÝ SUBSTRÁT SÉRIE A (CP TITAN) MECHANICKY LEŠTĚNÝ	54
OBR. 33 SNÍMKY VZORKŮ IMPLANTOVANÝCH ZA POKOJOVÉ TEPLITY PŘI FLUENCÍCH:	56
OBR. 34 SNÍMKY VZORKŮ IMPLANTOVANÝCH ZA POKOJOVÉ TEPLITY PŘI FLUENCÍCH:	58
OBR. 35 A9/R_6	60
OBR. 36 A9/R_10	60

OBR. 37 A9/4_11	61
OBR. 38 A9/4_2	61
OBR. 39 A9/6_11	62
OBR. 40 A9/6_12	62
OBR. 41 A6/R_4	63
OBR. 42 A3/R_7	63
OBR. 43 SNÍMEK VZORKU A9/R_6 SE ZNATELNÝM ROZDÍLEM MNOŽSTVÍ DEFEKTŮ NA JEDNOTLIVÝCH ZRNECH....	64
OBR. 44 SNÍMEK POVRCHU MĚŘENÉHO METODOU EBSD, NA VZORKU B1/4.....	65
OBR. 45 MAPA ORIENTACE ZRN ZÍSKANÁ METODOU EBSD, VZORKU B1/4.	65

Obsah

1	ÚVOD	1
2	Cíle.....	2
3	Titan a jeho slitiny.....	3
3.1	Vliv legujících prvků.....	7
3.1.1	CP titan.....	8
3.1.2	Alfa slitiny.....	8
3.1.3	Alfa + Beta slitiny	9
3.1.4	Beta slitiny	10
3.2	Tepelné zpracování slitin titanu.....	11
3.3	Speciální slitiny titanu.....	12
3.4	Využití titanu a jeho slitin.....	13
4	Povlakovací technologie	15
4.1	Chemická depozice z plynné fáze (CVD).....	15
4.2	Fyzikální depozice z plynné fáze (PVD).....	17
4.2.1	Napařování:	18
4.2.2	Naprašování:	18
4.2.3	Iontové plátování a IBAD	20
5	Iontová implantace	23
5.1	Změna mechanických vlastností	25
5.2	Změna struktury, porušení krystalického uspořádání	26
5.3	Popis vrstvy	28
5.4	<i>Vznik a typy defektů</i>	31
6	Metoda EBSD.....	33
6.1	Historický vývoj.....	33
6.2	Interakce elektronů se vzorkem.....	34
6.3	Princip metody	35
6.3.1	Získaná data a vyhodnocení.....	36
6.4	Použití technologie EBSD	39
7	Obrazová analýza	40
7.1	Digitální zpracování obrazu.....	41
7.1.1	Digitální reprezentace obrazu	41

	7.1.2	Vlastnosti obrazu.....	42
	7.1.3	Zpracování obrazu - segmentace.....	42
	7.1.4	Detekce oblastí - prahování.....	43
	7.1.5	Konečné zpracování.....	45
8		Praktická část.....	46
	8.1	Příprava vzorků – substrát.....	46
	8.2	Příprava vzorků – iontová implantace.....	47
	8.3	Vyhodnocení experimentu – mikroskopie.....	49
	8.4	Vyhodnocení experimentu – NIS.....	50
9		Výsledky.....	53
	9.1	Výskyt defektů v závislosti na fluenci.....	54
	9.2	Výskyt defektů v závislosti na teplotě.....	59
	9.3	Výskyt defektů v závislosti na orientaci mřížky.....	64
10		Závěr.....	66
11		Bibliografie.....	69
12		Přílohy.....	1

1 ÚVOD

Hned po prvním objevu titanu, na počátku minulého století, bylo zřejmé, že si tento nový materiál nalezne široké využití napříč odvětvími průmyslu, díky svým jedinečným vlastnostem. Nejvyšší poměr vysoké pevnosti a nízké měrné hmotnosti, spolu s vysokou chemickou odolností titanu zajistily široké využití u náročných aplikací v letectví a kosmonautice, a chemicky agresivních prostředích v chemickém a lodním průmyslu. Modul pružnosti relativně blízký lidské kosti a jeho velmi dobrá biokompatibilita z titanu dělá ideální materiál pro využití ve zdravotnictví pro výrobu nástrojů, nejčastěji zubních nebo kostních implantátů nebo kostních náhrad.

Nedostatky materiálu jsou jeho náročná zpracovatelnost a vysoká reaktivnost za vysokých teplot, které znatelně zvyšují náklady na výrobu produktů z titanu. Dále výrazný problém tvoří špatné tribologické vlastnosti titanu a jeho slitin. Vysoký koeficient tření a riziko zadržávání snižují životnost kloubních implantátů a riskují zdravotní problémy pacienta. Řešení těchto zmíněných problémů je možné použitím povrchové vrstvy, která zlepší tribologické vlastnosti základního materiálu. V současné době je zkoumána řada povlaků a povlakovacích technologií, jednou nadějnou technologií je iontová implantace dusíku. Vytvořená nanovrstva obohacená dopovaným dusíkem zpevňuje povrch tuhým roztokem intersticiálního dusíku a nitridy titanu a výrazně zlepšuje třecí vlastnosti materiálu. Oproti jiným technologiím povlakování je výhodou tvorba povlaku plynule přecházejícího do materiálu substrátu, nevzniká tak riziko odlamování vrstvy a následných zdravotních problémů, jako u jiných povlaků. Pokud však dojde k výraznému přesycení materiálu substrátu dopovaným dusíkem, dochází k jeho hromadění, vzniku „bublin“, následnému uvolnění tohoto napětí a tvorbě povrchových defektů.

Experimentální část této práce se věnuje sledování povrchových defektů vrstvy titanu dopovaného dusíkem technologií iontové implantace. Vazbě těchto defektů na parametry procesu implantace, jmenovitě teplotě a fluenci, a dále na typ materiálu substrátu.

2 Cíle

Prvním cílem této práce je mikroskopické pozorování povrchů dopovaných dusíkem z pohledu výskytu, množství a typu defektu. Provést jednak kvalitativní analýzu povrchů vzorků titanových slitin dopovaných dusíkem a dále kvantitativní analýzu pozorovaných defektů vzniklých vlivem iontové implantace. Zjištění možné korelace množství a typu defektu s rozdílnou fluencí a teplotou procesu implantace.

Dalším cílem je porovnání možného rozdílu výskytu jednotlivých typů defektů, vzniklých vlivem iontové implantace, a jejich množství na materiálu substrátu – CP titanu α a β slitina Ti-35Nb-7Zr-5Ta.

Provést EBSD analýzu dopovaného povrchu pro jištění možné korelace orientace krystalické mřížky substrátu a typu pozorovaného defektu.

3 Titan a jeho slitiny

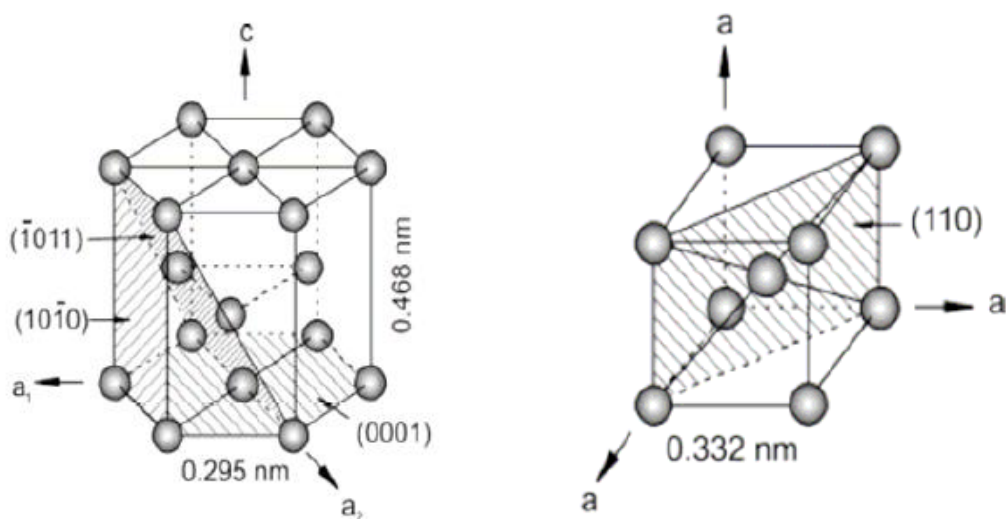
Titan je 22. chemický prvek Mendělejevovy tabulky a spadá tak mezi přechodové prvky. Je to stříbrný paramagnetický kov s nízkou měrnou hmotností a vysokou korozivzdorností. Díky jeho unikátní kombinaci vlastností se jeho oblast využití, navzdory pozdnímu startu, velmi rychle rozšiřuje. Poprvé byl prvek objeven roku 1791, britský mineralog William Gregor zkoumal magnetický černý písek (ilmenite), a jeho magnetickou separací od železa a opláchnutím v chlorovodíkové kyselině izoloval oxid zatím neznámého prvku [1]. Jméno mu bylo přiděleno až o čtyři roky později, kdy Martin Klaproth také izoloval oxid titanu z rutilu a pojmenoval jej podle potomků Uranu a Gaii-titánů, kteří byli uvězněni v zemské kře obdobně jako obtížně těžitelné ruda. Titan byl poprvé izolován až začátkem 20. století (1910), komerční technologii izolace vyvinul Justin Kroll roku 1932 redukcí chloridu titaničitého hořčíkem [2]. Již od konce druhé světové války byl titan považován za nedílnou součást leteckých motorů, ale širšího využití v průmyslu se titanu dostalo až ve druhé polovině století, první komerční produkci zahájila DuPont Company roku 1948. Časem naakumulované znalosti umožnily rozšíření využitelnosti titanu od vojenských aplikací, na trhu si titan vytvořil svou niku vyhraněnou jeho unikátní kombinací vlastností, zasahuje přes dopravní a energetický průmysl, medicínu i rekreační produkty [1] [3].

Titan je cenově těžko dostupný materiál, přestože je to 9. nejběžnější prvek v zemské kůře (4. kov). Málokdy se totiž vyskytuje ve vysokých koncentracích a nikdy v čistém stavu (těží se z písečných pláží). Jeho zpracování je proto cenově náročné a dodnes probíhá pouze v dávkách a neexistuje pro průběžné zpracování. Velmi vysoká reaktivnost titanu je vyrovnána tvorbou pasivační vrstvy, která zajišťuje lepší korozní ochranu, než Cr oceli. Druhou výraznou výhodou titanu, je poměrně vysoká pevnost, nejvyšší z lehkých kovů, a celkově nejvyšší měrná pevnost (tabulka 1). Hustota titanu je sice dvakrát větší, než hliníku, ale přibližně poloviční oproti železu a niklu, a jeho pevnost (slitin) je srovnatelná s některými žárovečnými ocelemi a Ni-superslitinami. Právě u vysokoteplotních aplikací je žádaná vysoká měrná pevnost titanu, plasty vyztužené uhlíkovými vlákny jsou schopné konkurovat jen do 300 °C. Okolo 540 °C je však pasivační vrstva narušována a titan koroduje. Výjimkou jsou slitiny založené na hlinitanech titanu schopné odolávat teplotám i mírně přes 700 °C [3]. V neposlední řadě je výraznou výhodou titanu jeho vysoká biokompatibilita, která mu dává jedinečné postavení v medicíně, pro výrobu implantátů [2].

Tabulka 1: Základní vlastnosti titanu [3].

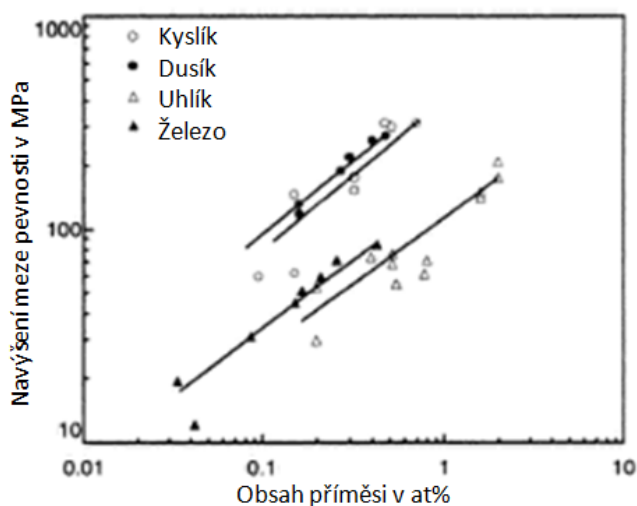
Název, značka, číslo	Titanum, Ti, 22
Relativní at. hmotnost	47,867
Zařazení, skupina	Přechodné prvky, IV.B
Elektronegativita, ox. čísla	1,54 ; I, II, III, IV
Teplota tání [°C]	1 668
Teplota varu [°C]	3 278
Alotropické modifikace	α – HCP ; β - BCC
Transformační teplota [°C]	883
Hustota [gcm ³]	4,506
Tepelná vodivost [W m ⁻¹ K ⁻¹]	21,9
Elektrická vodivost [S m ⁻¹]	2,6.10 ⁶
Měrný elektrický odpor [10 ⁻⁶ Ω ·m]	0,42

Velmi důležité z hlediska určování vlastností materiálu je jeho krystalická mřížka, která je v případě alotropického titanu závislá na teplotě. Za pokojové teploty stabilní α -fáze má hexagonální těsně uspořádanou mřížku HTU, po překročení rekrytalizační teploty 883 °C titan přechází na β -fázi s kubickou prostorově středěnou mřížkou KSC (Obr. 1).



Obr. 1 Grafické znázornění alotropických variant titanu – nalevo Ti- α HCP, napravo Ti- β BCC [4].

Z hlediska pevnosti čistého titanu je možné jej zařadit mezi kovy střední pevnosti. Dále lze pevnost na úkor plasticity výrazně zvýšit deformací za studena a intersticiálními prvky (především O, N, C a Fe viz Obr. 2). [5] Meze kluzu a pevnosti lze srovnávat se středně legovanými konstrukčními oceli. ($R_{p0,2} = 170 \div 480$ MPa, $R_m = 240 \div 550$ MPa, $A_5 = 20 \div 30$ % vysoce čistý až 70 % [4]). Vrubová houževnatost titanu je silně závislá na jeho čistotě, je možné pro gr. 1 naměřit $95 \div 160$ J. Tvrdost čistého titanu se pohybuje mezi 130 až 240 HB [6] [5] [3]. Tuhost charakterizovaná Youngovým modulem se pohybuje mezi $100 \div 140$ GPa, modul pružnosti ve smyku je přibližně 40 GPa [6] [5] [3]. Navzdory snížené difuzivitě α -fáze, která podporuje odolnost tečení, je u čistého titanu pozorovatelný pokles mechanických vlastností oproti dalším konstrukčním kovům (slitiny Ti mají vysokou odolnost creepu) [1]. Titan má poměrně vysokou odolnost cyklickému zatěžování, více jak 50 % meze pevnosti v tahu, a je méně citlivý na vruby než ocel [3] [7].



Obr. 2 Vliv nečistot na mez pevnosti CP titanu [5].

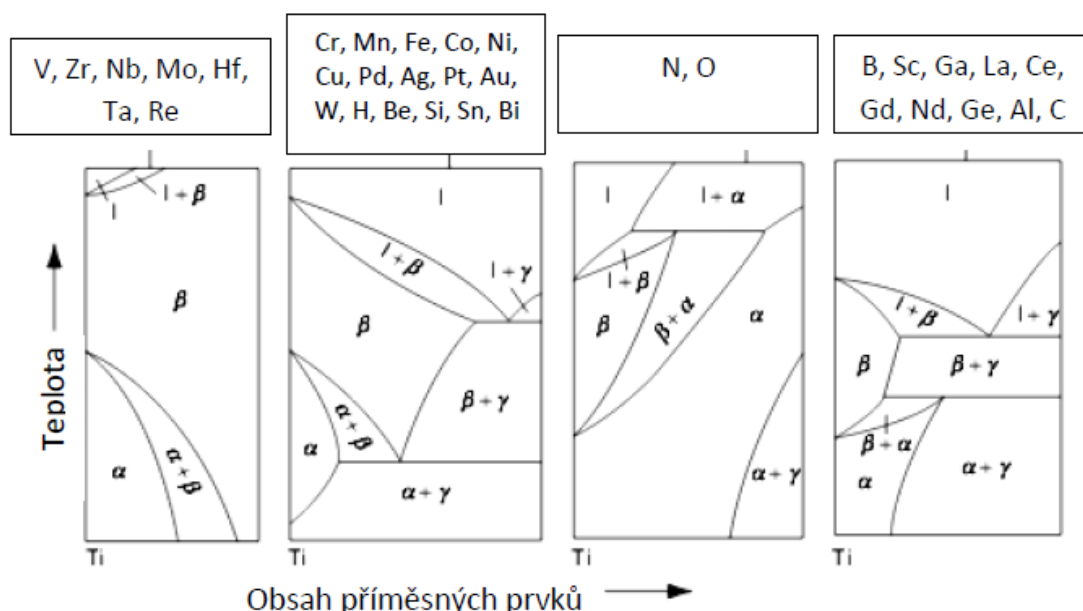
Titanové materiály mohou mít anizotropní vlastnosti v důsledku hexagonální mřížky α -fáze. Textura může být vytvořena deformačně, během tváření a dále zvýrazněna žíháním. Běžně jsou rozlišovány dvě textury, a to s kolmým a rovnoběžným natočením roviny (0002) vůči rovině a směru deformace. Textura se dovíjí převážně od stupně, typu a teplotě deformace a dále také následným rekrystalizačním žíháním. Bylo prokázáno, že krystalografické textury, v případě jejich usměrnění, mohou složit jako další příležitost účelového řízení vlastností titanových sloučenin válcováním [1].

Další základní fyzikální a technologické vlastnosti sdílí titan s ostatními kovovými materiály. Je schopný plastické deformace, je elektricky i tepelně vodivý a lze legovat pro řízení jeho mechanických vlastností. Charakteristické jsou jeho alotropickou modifikací:

Tvářitelnost α -fáze je výrazně nižší, oproti β -fázi, nicméně je stále dobře tvářitelný oproti kovům jako Mg, Zn a Cd. Za pokojové teploty má 12 skluzových systémů a 18 rovin dvojčatění. Zvýšená tvářitelnost je pravděpodobně způsobena příznivým poměrem mřížkových parametrů $c:a$, který je až o 15 % větší u jiných kovů [8] [9] [10]. Vlivem zpevnování za studena jsou nutné časté ohřevy a rozsah tvářecích teplot je relativně malý. *Obrobitelnost* je u titanu snížena v důsledku nízké teplotní vodivosti. Dochází tak k tepelnému namáhání nástroje a zvýšení houževnatosti materiálu a tím i řezných sil. Materiál se často lepí na řezný nástroj a tvoří nárůstky. Dále vyšší koeficient tření a deformační zpevnění zvyšují řezné síly. Při obrábění titanu je tak nutné vhodně volit řezné podmínky a intenzivně materiál chladit [11] [12] [3]. *Svařitelnost* čistého titanu je komplikovaná jeho vysokou reaktivností a je podmíněna zamezením přístupu O, N a dalších škodlivých příměsí. Svaření probíhá buďto ve vakuu, nebo pod ochranným plynem s vlečnou ochranou. Vysoký měrný elektrický odpor a nízká tepelná vodivost také komplikují proces. Pro pevné spoje se tak mimo svařování v ochranné atmosféře často používá odporové a difúzní svařování, nebo pájení a lepení [1] [3] [5].

3.1 Vliv legujících prvků

Pro optimalizaci vlastností titanu, převážně pro zvýšení pevnosti a zpracovatelnosti, je využívána řada legujících prvků. Základní rozdělení slitin titanu je založeno na legurách, respektive na jejich vlivu na stabilitu alfa, nebo beta fáze, které ovlivňují zvýšením, nebo snížením tranzitní teploty. Zvláštní kategorií jsou doprovodné-škodlivé prvky, které jsou v určitém množství vždy přítomny. Jedná se hlavně o O, N, C (α -stabilizátory) a H (β -stabilizátor), které tvoří převážně intersticiální tuhý roztok, nebo křehké intermetalické fáze [4]. Tyto přísady mají za následek snížení plastických vlastností materiálu, a naopak zvyšují pevnost a tvrdost, a jsou tak v některých případech prospěšné (titan třídy 1 až 4) [3]. Efekt běžných legu je zobrazen na Obr. 3.



Obr. 3 Vliv nečistot a legur na transformační teplotu titanu, přísady zvyšující a snižující přechodovou teplotou [4].

Mezi alfa stabilizující prvky, zvyšující tranzitní teplotu, patří mimo dříve jmenované Al, Ga, Ge, Sc. Beta stabilizujících legur je výrazně větší množství, jsou to jednak isomorfní legury s vysokou rozpustností v α -titanu tvořící intersticiální tuhý roztok: Mo, V, Ta, Hf, Re. Druhou skupinou jsou prvky s omezenou rozpustností v titanu α , které tvoří eutektický systém: Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Fe, Si a další [3]. Jsou používány pro stabilizaci β -fáze a omezení či zamezení vzniku intermetalických fází. Ojedinelé jsou prvky Hf, Sn, a Zr, které mají vysokou rozpustnost v obou fázích titanu a jsou tak neutrální. Používají se na velmi často pro řízení rychlosti transformace a intersticiální zpevnění v α i β -fázi. Si je používán pro zvýšení odolnosti proti tečení [3]. Fe, Cr a Mn jsou silné β -stabilizátory, používané pro dobrou vytvrditelnost a odezvu na tepelné zpracování. Velmi časté legury je Al, Sn a Zr, které se vyskytují ve většině komerčně využívaných slitinách,

pro dobrou rozpustnost v obou fázích a zvýšení odolnosti tečení α -fáze. N, Mo a Pd jsou využívány ke zvýšení korozivzdornosti čistého titanu v některých prostředích [4] [7].

Podle obsahu výše uvedených legur jsou titanové materiály běžně děleny do několika kategorií. Technicky čistý titan (nelegovaný), a dále podle převažující fáze na α , β a $\alpha+\beta$ slitiny. Následuje stručný popis jednotlivých typů slitin:

3.1.1 CP titan

Komerčně čistý titan je legován pouze doprovodnými prvky O, N, C, H a Fe (jediný O je považován za leguru, ostatní prvky jsou nečistoty [1]), případně Pd v setinách (u O, Fe a Pd desetínách) procent. Podle obsahu legur je rozdělen do tříd 1 – 4 (tabulka 2), hlavní rozdíl mezi třídami je v obsahu O a Fe [4]. Legury tvoří intersticiální tuhý roztok α -fáze, dochází ke zpevnění. Titan legovaný Pd třídy 7 a 11 má zvýšenou korozní odolnost [1]. Ze všech typů titanových materiálů má komerčně čistý titan nejmenší pevnost a tvrdost ($R_m = 240 \div 740$ MPa [1]), naopak nejlepší korozivzdornost a dobrou odolnost tečení. Za zvýšených teplot je materiál náchylný na oxidaci a adsorpci O a N, které mohou způsobit vytvoření tvrdého a křehkého povlaku [3]. Dojde tak ke znatelnému snížení únavové pevnosti a plastických vlastností, v průběhu výroby je tak nutné povlak odstranit. Komerčně čistý titan je používán u aplikacích požadujících vysokou korozní odolnost, kde není vyžadována pevnost. Třída 1 má nejnižší pevnost a dobrou tažnost, je tedy používán pro hluboké tažení – potahování ocelových reaktorů. Třída 3 je využívána pro tlakové nádoby se sníženou hmotností a 4tá třída je vhodná pro více namáhané součásti [1].

Tabulka 2: složení základních tříd CP titanu [13].

Třída titanu	Chemické složení [hm.%]							Mechanické vlastnosti (min)		
	Ti	O	C	N	Fe	Si	H	Re [MPa]	Rm [MPa]	A [%]
grade 1	99,38	0,18	0,10	0,30	0,20	0,05	0,01	172	241	24
grade 2	99,21	0,25	0,10	0,30	0,30	0,05	0,01	276	345	20
grade 3	99,09	0,35	0,10	0,50	0,30	0,05	0,01	379	448	18
grade 4	98,94	0,40	0,10	0,50	0,40	0,05	0,01	483	552	15

3.1.2 Alfa slitiny

Alfa slitiny, tvořené α -fází, obsahují takový poměr α a β stabilizujících legur, který při běžném ohřevu neumožní tvorbu β -fáze, např. při tváření. Běžně mají tyto slitiny větší odolnost proti tečení (oproti slitinám obsahující β -fázi), jsou tedy vhodné pro vysokoteplotní aplikace. Zároveň si však zachovávají vysokou tažnost a houževnatost i za nízkých teplot (např. Ti5Al2,5Sn využitelný až do -255°C [4]),

oproti β -slitinám charakteristickým přechodem na křehký stav pod tranzitní teplotou. To platí za předpokladu minimalizace intersticiál [3] (tzv. *Exta Low Intersticial* slitiny), které mají vysokou cenu, ale jsou vhodné pro kryogenní aplikace. Alfa slitiny si zachovávají dobrou odolnost tečení, pevnost a houževnatost, zaostávají ale za β -slitinami nízkou tvářitelností, která vyžaduje časté ohřevy. Dalším nedostatkem α -slitin je velmi nízká reakce na tepelné zpracování, to má také za následek dobrou svařitelnost. Řízení morfologie je možné deformací za studena a žíháním. Používá se jen žíhání pro odstranění pnutí a rekrytalizační žíhání. Využívané jsou v chemickém a procesním průmyslu díky vysoké korozivzdornosti a nízkým nárokům na pevnost [1].

Přidáním malého množství β -stabilizačních legur vznikají tzv. pseudo- α slitiny. Při ohřevu těchto slitin vzniká malé množství β -fáze a je tak možné vytvářet změny v mikrostruktuře, jako u $\alpha+\beta$ slitin [4]. Je tak možné měnit mikrostrukturu z rovnoosých zrn α na jemnou acikulární strukturu přeměněné β -fáze.

Tabulka 3: mechanické vlastnosti běžných mechanických slitin [1].

slitina	složení	T_{β} [C]	E [MPa]	HV [/]	R_e [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	KIC [MPam ^{1/2}]
CP Ti	Ti	882	100 - 145	100	140	235	50	
Grade 6 (α)	Ti-5Al-2,5Sn	1 040	109	300	827	861	15	70
Ti-6-4 ($\alpha+\beta$)	Ti-6Al-4V	995	110 - 140	300 - 400	800 - 1 100	900 - 1 200	13- 16	33-110
Ti-10-2-3 (β)	Ti-10V-2Fe-3Al	800	110	300 - 470	1 000 - 1 200	1 000 - 1 400	řj.2 0	40-100

3.1.3 Alfa + Beta slitiny

Tyto slitiny mají poměr legur umožňující vznik obou fází za normálních podmínek, kde obsah β -fáze dosahuje mezi (10 ÷ 50) %. Kombinace obou fází dodává slitinám přechodné vlastnosti – kombinace silných stránek obou samostatných fází (porovnání běžných slitin titanu viz tabulka 3). Přítomnost β -fáze výrazně zvyšuje tvářitelnost a také umožňuje zpevnění tuhým roztokem, tedy tepelné a tepelně mechanické zpracování, které stanovuje množství a typ přítomné β -fáze a tím i výsledné vlastnosti slitiny. Například rozpouštěcí žíhání následované stárnutím (mezi teplotami 482 ÷ 650°C), precipitací α -fáze vytváří jemnozrnnou směs $\alpha+\beta$ ve zbytkové β -fázi, a zvyšuje tak pevnost materiálu o (30 ÷ 50) % [4]. Zpevnění je podmíněno přítomností alespoň jednoho alfa a beta stabilizátoru. Slitiny jsou ohřívány na vysoké teploty v $\alpha+\beta$ oblasti, nebo i nad teplotu fázové přeměny a následně rychle ochlazeny. Po rozpouštěcím žíhání je provedeno stárnutí o středních teplotách, při kterém vzniká směs α -fáze a transformované β -fáze, buďto martenziticky nebo difúzně (transformovaná α) [3]. Výsledná struktura a její vlastnosti jsou dány obsahy stabilizátorů a rychlostí

ochlazené z teploty žíhání. Při nižších teplotách žíhání vzniká rovnoosá struktura, a jehlicovitá při zpracování nad teplotou fázové změny.

Jehlicovitá struktura je odolnější tečení a šíření únavového lomu, má nižší tranzitní teplotu – změna lomového mechanismu. Rovnoosá struktura má vyšší tažnost, houževnatost a pevnost (pro ekvivalentní TZ), lepší toleranci k vodíku a vlastnosti při nízko a vysoko cyklové únavě a vyšší kritické napětí pro korozi pod napětím [4]. Ideální vlastnosti slitin pro danou aplikaci je tak možné dosáhnout vhodnou volbou kování a tepelného zpracování. Ideální kombinaci vlastností je možné dosáhnout zakalením po rozpouštěcím žíhání z teploty těsně pod beta transformací a následným stárnutím pro odstranění křehkosti martenzitických fází. Některé slitiny využívají i precipitační zpevnění silikáty [3].

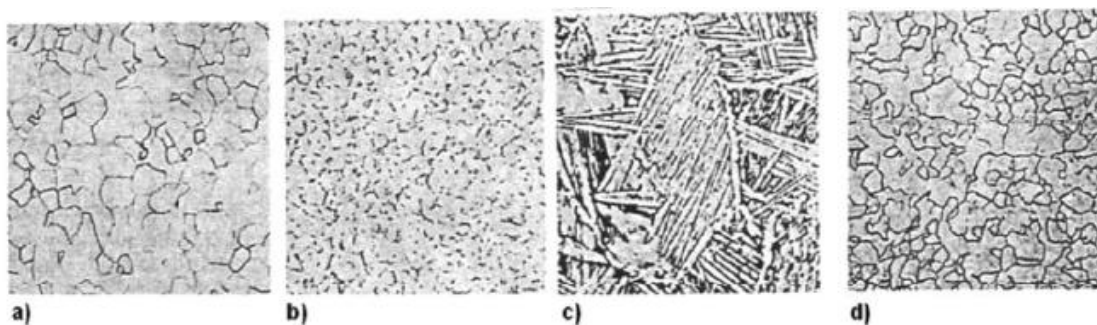
3.1.4 Beta slitiny

Beta stabilizátory, používané pro snížení teploty přeměny fází jsou nejčastěji vanad, niob a molybden (pro zajištění β -fáze je potřeba přibližně 10% Mo ekvivalentu). Umožňují tak přítomnost kubické tělesně středěné mřížky beta fáze za normálních podmínek. Oproti alfa slitinám mají tyto slitiny výrazně větší tvářitelnost a velký rozsah kovacíh teplot, za určitých podmínek jsou tvářitelné i za studena (tenké plechy po rozpouštěcím žíhání). Dále mají lepší obrobiteľnosť oproti $\alpha+\beta$ slitinám. Díky vysoké citlivosti na tepelné zpracování lze slitiny vytvrdit až nad $R_e = 1\,400$ MPa [1]. Vysoká prokalitelnost ale snižuje svařitelnost slitin. Při vysoké pevnosti si β -slitiny zachovávají dobrou houževnatost, také únavovou pevnost. Mezi nevýhody β -slitin patří vyšší hustota, cena a vysoké nároky na kontrolu procesu výroby. Obecně mají menší korozivzdornost a zhoršené vlastnosti při vysokých i nízkých teplotách. Při výskytu metastabilní β -fáze mají riziko mikrostrukturální nestability [4] [3].

Navzdory svým nedostatkům nabízejí β -slitiny největší všestrannost, ze všech slitin titanu. Nabízejí nejvyšší poměr pevnosti k hmotnosti a široké spektrum kombinací pevnosti, houževnatosti a únavové pevnosti. Pro úspěšnou aplikaci je nezbytné najít přesné procesní parametry, které zajistí požadovanou mikrostrukturu a tak i vlastnosti materiálu (Obr. 4). Často používané tepelně mechanické zpracování se skládá z tváření za tepla následovaného tepelným zpracováním, poslední krok tváření je většinou prováděn v $\alpha+\beta$ oblasti a pro výše legované β -slitiny v β oblasti. Tepelné zpracování se skládá z rozpouštěcího žíhání následovaného kalením a umělým stárnutím. Žíhání probíhá buďto mírně nad teplotou fázové změny, pak se vytváří hrubá zrna β -fáze, nebo mírně pod přechodovou teplotou, pak dochází k precipitaci primární α -fáze (α_p). Teplotou stárnutí je možné kontrolovat podíl precipitované α -fáze a tváření pak určuje její tvar. Jehlicovitý tvar vzniká bez výrazné deformace a při výrazném tváření za tepla vzniká globulární tvar α_p [4] [1]. Teploty a stupeň přetvoření také definují velikost zrn β -fáze. Pro jemnozrnnou strukturu je opakovaně prováděn cyklus deformace a rekystalizace. Rychlé ochlazení z β oblasti je nezbytné pro zastavení precipitace

α_p v podobě tenkého filmu na hranicích β zrn, pokud rychlému chlazení brání např. tloušťka stěny je potřeba provést následné α/β -transformaci pro narušení filmu. Sekundární α -fáze (α_s) tvoří jemně distribuovaný precipitát v rozmezí teplot (400 ÷ 600)°C [1]. α_s výrazně přispívá k růstu pevnosti materiálu podle svého objemového podílu, který je dán časem stárnutí a teplotou žíhání. Precipitace α_s může být jak homogenní, tak nehomogenní, která převládá ve výše legovaných slitinách. Nehomogenní precipitace probíhá na hranicích a později v zrnech a může nechat lokální oblasti nestárnuté. Pro posílení efektu stárnutí a lepší distribuci α_s je možné aplikovat tváření za studena, nebo krokové stárnutí. Ve slitinách s vysokým obsahem beta stabilizátorů je také možný vznik intermetalických fází.

Do nedávna byly β slitiny využívány jen okrajově (~1% na trhu US), např. jako pružiny a upínací prvky vyžadující vysokou pevnost. Díky své zvýšené lomové houževnatosti a dobré únavové pevnosti však získávají pozornost pro letecké a kosmické aplikace vyžadující vysokou toleranci k poškození (rotor helikoptéry, podvozek letadel). Slitiny s molybdenem jsou korozivzdorné a jsou používány u těžebních vrtů ropy a plynu. Nově vyvíjené materiály jsou například TMZF pro chirurgický implantát s nízkým modulem, dobrou pevností a korozní odolností, nebo TIMETAL LCB využívány na výrobu pružin v auto průmyslu [4] [1].



Obr. 4 příklady mikrostruktury slitiny titanu. a) struktura α , b) struktura α malé množství interkrystalické β c) rovnoosá α v jehlicovité (přeměněné β) matrici d) lobulární struktura β [4]

3.2 Tepelné zpracování slitin titanu

Vedle již zmíněných variací krystalické mřížky titanu je přidáním legur a tepelným zpracováním umožněn vznik i dalších strukturních fází a intermetalických sloučenin. Fáze α_2 (Ti₃Al) může způsobovat korozní praskání pod napětím [3]. Fáze má hexagonální strukturu a zachovává tak koherenci s α -fází. α_2 vzniká při teplotě 575°C a při koncentraci Al mezi 6 – 12 %, obsah hliníku proto běžně nepřesahuje 8 %. Dnes je tato fáze zkoumána z pohledu vysokoteplotních aplikací [4]. Dále vzniká fáze ω , také hexagonální struktury, ale má větší objem.

Precipituje ve tvaru krychlí, nebo elipsoidů, a s jejím rostoucím podílem výrazně roste pevnost ($R_m=1\ 500\ \text{MPa}$ [4]), ale také klesá lomová houževnatost. Je možné získat optimální obsah fáze vyrovnávající její vlivy na vlastnosti materiálu, ale dnes není v komerčních slitinách využívána [3].

V důsledku kalení a případně stárnutí β a $\alpha+\beta$ slitin, dochází k martenzitické přeměně β -fáze, a vzniká jehlicovitá (acikulární) struktura. Martenzit α' má hexagonální mřížku, je charakteristický blokovým tvarem o nerovnoměrném povrchu [4]. Je tvořen seskupením několika rovnoběžných destiček o shodné orientaci, tzv. paket, těch může vniknout několik v jednom zrna. Přeměny probíhá masivně, není zbytková β -fáze. U čistého titanu je fáze α' relativně měkká, ale dochází k výraznému zpevnění intersticiálními O a N [4]. Získat deskovou α -fázi lze i při pomalém chlazení z β oblasti, jemnost této fáze je říditelná parametry stárnutí, fáze je velmi podobná α' , k rozlišení je někdy nutné znát chemické složení a technologii zpracování [3]. α'' má ortorombickou mřížku. Vznik této fáze je omezen daným chemickým složením. Fáze je nestabilní a může docházet k vratné přeměně na β -fázi, nebo degraduje na tetragonální (KPC) [4].

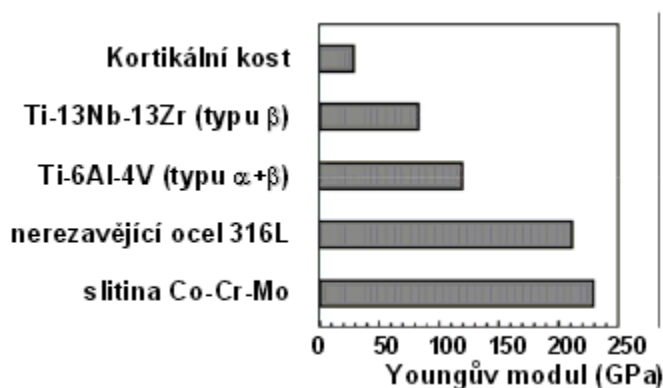
3.3 Speciální slitiny titanu

Některé slitiny titanu mají unikátní vlastnosti, odlišné od běžných výše zmíněných slitin, které umožňují nové aplikace a jsou předmětem intenzivního výzkumu. V oblasti vysokoteplotních aplikací jsou dnes zkoumána titanová intermetalika. Tyto slitiny mají velmi přesné chemické složení, umožňující tvorbu výskyt krystalové struktury odlišné od běžných slitin i jejími vlastnostmi. TiAl a Ti_3Al nabízejí výrazně vyšší odolnost teplotě, použitelném do teplot $900\ ^\circ\text{C}$, resp. $750\ ^\circ\text{C}$, kde si zachovají pevnost srovnatelnou s niklovými slitinami. Jejich nedostatkem je obtížné zpracování [14] [3]. Jev tvarové paměti byl náhodně pozorován u slitiny TiNi (Nitinol) roku 1963 a dnes je předmětem rozsáhlého výzkumu pro její možné aplikace zejména v medicíně. Slitina se skládá z $55\div 56\%$ Ni a zbytku Ti. Po zakalení je materiál deformován a získá tak preferovanou martenzitickou orientaci vázanou na jeho tvar. Při zpětném ohřevu a přechodu na austenitickou strukturu pak materiál nabude původního tvaru. Je možné využít např. jako svorku zlomených žebor, nebo pro zprůchodnění ucpaných cév. Mimo medicínské aplikace jsou např. pro regulaci teploty, spojky potrubí, které nelze svařovat a superplastické aplikace [15] [16].

Speciální slitiny v lékařství

Další unikátní vlastností titanu a jeho slitin je jeho mezi kovy nejvyšší biokompatibilita. Titan není toxický, karcinogenní ani nevyvolává žádné alergické reakce. Pro využití na implantáty je také titan zvýhodněn jeho nižším modulem pružnosti, který je oproti jiným kovovým materiálům používaným pro implantáty bližší pružnosti kosti, a zaručuje tak dobrý přenos napětí mezi kostí a implantátem

(Obr. 5). Výrazně tak snižuje možnost degradace kostí a následných zlomenin. Dále je titan vhodný dobrou únavovou pevností a chemickou odolností, jeho oxidický povlak zajišťuje bioinertnost. Také má dostatečnou tvářitelnost a zpracovatelnost. Nejčastěji se v medicíně titan používá pro výrobu kostních a zubních implantátů, skeletové náhrady a chirurgické nástroje. Přetrvávající problémy implantátů s pomalým hojením, případně s vhojením jsou řešeny aplikací povlaků. Nejčastěji aplikovaný povlak je hydroxyapatit, částečně rozpustný v organickém prostředí tvoří prostředí podporující růst kosti a integraci implantátu. Další zkoumanou možností modifikace povrchu titanových implantátů je nitridace, nezvyšuje sice biokompatibilitu implantátu, ale výrazně jeho tvrdost a tribologické vlastnosti [17] [5].



Obr. 5 Srovnání modulů pružnosti běžných biokompatibilních materiálů a lidské kosti [4].

3.4 Využití titanu a jeho slitin

Unikátní poměr vysoké pevnosti a nízké hustoty spolu s vysokou chemickou odolností předurčují titan pro využití napříč průmyslovým spektrem. První aplikace titan našel ve vojenském průmyslu, především v letectví a kosmonautice či balistických střelách. Postupem času se využití rozšířilo i do civilního sektoru. Titan je používán zejména jako legura do speciálních slitin, kde zlepšuje jejich mechanické a chemické vlastnosti, např. u hliníku je aplikován společně s borem pro zjemnění krystalické struktury. Ze stejného důvodu je s niobem legován do hluboko tvářitelných ocelí, v případě korozivzdorných ocelí j titan používán pro jejich stabilizaci. Obliba titanu roste i v chemickém průmyslu, kde je využíván pro výrobu reaktorů (případně vystýlky), tvořící chemicky agresivní prostředí a vysoké teploty. Chemické sloučeniny titanu slouží jako katalyzátory chemických reakcí (např. $TiCl_3$ pro výrobu polypropylenu) nebo jako barvivo. Oxid titaničitý, tzv. titanová běloba je jedním z nejvýznamnějších bílých pigmentů, používaný pro výrobu barev, papíru, skel, keramiky nebo jako plnivo do plastů. Pro jeho zdravotní nezávadnost je používání v kosmetice a potravinářství. Odhadem TiO_2 tvoří 90 % světové spotřeby titanových produktů [2] [3].

Využití titanu pro výrobu strojních součástí je podmíněno vyvážením vyšší ceny požadavky aplikace (teplota, chemické prostředí, zátěž, tvar a velikost), kde využití titanu zvyšuje životnost součástí. Pro svou nízkou hustotu je používán v leteckém průmyslu pro výrobu vysoce namáhaných součástí letadel, lopatky turbín tryskových motorů, dále je používán pro konstrukční části a ochranné štíty kosmických objektů. Teplotní roztažnost shodná s optikou naváděcích systémů činí titan jedinečný pro výrobu rámu. Pro svou chemickou odolnost je používán pro součásti dlouhodobě vystavené slané vodě na lodích a ponorkách, a dalším chemicky agresivním prostředím. Dobrá biokompatibilita a nižší modul pružnosti jej činí nezastupitelným v medicíně, kde tvoří již zmíněné implantáty kostní i zubní, cévní stenty, dlahy dráty a chirurgické nástroje. Dále se titan uplatňuje ve výrobě sportovního náčiní, nádobí nebo luxusních šperků a hodinek [1] [2].



Obr. 1 Příklady použití titanu a jeho slitin [18]. [19]

Nevýhodou titanu je jeho nízká tepelná vodivost a nízký rozsah tvářecích teplot, které zvyšují nároky na zpracovatelské technologie. Rozvoj nových technologií tváření, např. *near net shape* kování a superplastické kování, a slévání přislubují rozšíření použití titanu. Dalším omezením aplikace titanových součástí je jejich koeficient tření [20]. Kontakt dvou součástí z čistého titanu je charakterizován koeficientem tření $\mu = 0,47$, pro porovnání koeficient tření oceli je $\mu = 0,1$. Pro zabránění zadrhávání spojovacích součástí při konstrukci letadel byl vyvinut proces anodického povlakování titanu. Proces umožňuje řízení tloušťky přirozené oxidické vrstvy pro dosažení požadovaných vlastností a barvy [21]. Takto upravený povlak brání otěru a zadrhávání, zamezí vysokoteplotní oxidaci a napěťovým trhlinám v prostředí s Cl a funguje jako vhodný podklad pro barvy, adheziva a lubrikanty. Vývoj nových povlaků zvyšujících chemickou a mechanickou odolnost povrchu titanu se zaměřuje na uhlíkové povlaky zejména v oblasti strojírenství a pro medicínské aplikace dusíkové povlaky. Mimo zmíněné prvky je výzkumu podrobena celá řada dalších dopantů, pro vylepšení mechanických a chemických vlastností implantátů. Například O, Na, Mg, Ca, Ag, F a další. Některé tyto prvky mají vliv i na biokompatibilitu materiálu, jako Ag, který má antibakteriální účinky a další jsou dopovány do povlaku HA, jako F pro zvýšení krystalické fáze a tak i rozpustnosti [22]. Dusík je široce využíván pro výzkum v této oblasti díky své dostupnosti a vhodným efektům na materiál substrátu. Výrazné zlepšení tvrdosti a ořezuvzdornosti je popsáno dále, využitelnost metody iontové implantace zajišťuje vysokou adhezi a zamezí tak odlupování vrstvy [23].

4 Povlakovací technologie

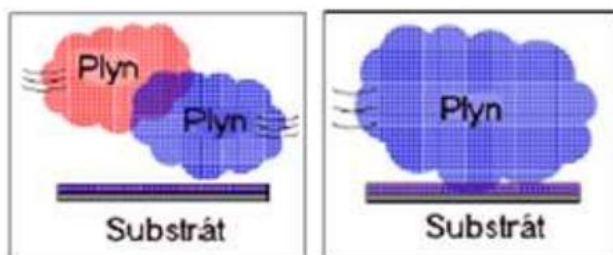
Kvalita povrchu součásti, ačkoliv často zastíněna vlastnostmi materiálu, je vysoce důležitá pro učení výsledných vlastností součásti. Některé vlastnosti jsou určeny strukturou povrchu, bez ohledu na složení samotného materiálu, např. hydrofobní samočisticí povrch nebo barva definovaná nanočásticemi. Finální povrchová úprava je tak vysoce důležitou výrobní operací určující výsledné vlastnosti produktu. Navíc celá řada materiálových vlastností vzájemně odporuje a všechny materiály tak vždy budou mít slabé stránky vedle těch silných. Za účelem zvýšení užitnosti a životnosti součástí je tedy potřeba kombinovat jednotlivé materiály pro vzájemnou kompenzaci jejich nedostatků. Velmi často je problém řešen lokální změnou složení materiálu na potřebném místě např. povrchu – tvorbou vrstev a povlaků [24].

Širokým spektrem dostupných povlaků je modifikována celá řada vlastností podkladových materiálů: pro zvýšení tepelné odolnosti a korozivzdornosti (TiAlN), pro vysokou tvrdost (DLC, CrNi), nebo optické vlastnosti dekorativních povlaků (TiCN, ZrN, Au). Povlaky jsou dnes již v průmyslové praxi nepostradatelné, zaručují nezbytné vlastnosti obráběcích a tvářecích nástrojů, používají se v elektronice, leteckém průmyslu i medicíně a dalších [25] [26].

Výroba zmíněných povlaků je prováděna celou řadou technologií uzpůsobených pro jednotlivé povlaky materiálu substrátu a produktivitu výroby. Tato práce se zaměřuje na technologie chemické a fyzikální depozice. Následuje stručný popis těchto základních technologií.

4.1 Chemická depozice z plynné fáze (CVD)

Metody CVD zahrnují všechny procesy tvorby tenkých povlaků, u kterých převažují chemické procesy nad fyzikálními. Povlak je tvořen vznikem chemickou reakcí plynů na povrchu substrátu přiváděných za vysoké teploty (950 – 1 050 °C) [27]. Použitý plyn, nesoucí sloučeniny (reaktanty) dále reagující během tvorby povlaku, musí být stabilní. Také jsou přítomny reaktivní plyny jako dusík, metan nebo amoniak. V těsném okolí substrátu jsou činidla, která po přijetí energie chemicky reagují v přítomném plazmatu, viz. Obr. 6. Energie je do systému dodávána buďto ohřevem, plazmovým obloukem nebo laserem [28] [29]. Oproti PVD metodám je materiál povlaku dodáván v plynném skupenství.



Obr. 6 Schéma principu metody CVD [30].

CVD probíhá v reaktorech s buďto chlazenými, nebo ohřivanými stěnami. U Studených reaktorů je ohříván pouze substrát a využívají se pro plyny, které reagují endogenně [27]. K reakci tedy dochází hlavně na substrátu, a jen omezeně na stěnách reaktoru. U horkých reaktorů se naopak ohřívají stěny, což omezuje exogenní reakce jinde, než na chladném substrátu.

Nízkotlaké CVD – reakční plyn je vháněn do reaktoru o tlaku 30 až 250 Pa, a teplotě 300 – 900 °C. Metoda využívá delší střední volné dráhy pro vytvoření rovnoměrné tenké vrstvy na velkých plochách a nižší spotřebované teplo. Také dochází ke snížení depozitní rychlosti a použití korozivních či hořlavých plynů. Používá se pro dielektrika kondenzátorů – oxidy a nitridy křemíku. [30]

Atmosférické CVD – reakční plyn je vháněn na ohřívání substrát na pásovém dopravníku. Plyn je v reaktoru udržen proudem dusíku na obou stranách. Dosahuje se tak vysoké produktivity. [30]

Žhavicí a laserem indukovaná CVD – jsou metody, kde je proces depozice urychlen ohřevem reakčního plynu (1 000 až 5 000 Pa) v těsné blízkosti substrátu [31]. Žhaví se odporovým ohřevem vlákna, které svou reakčností omezuje výběr plynů. Nebo laserem, který dopadá na substrát, ohřívání plocha je omezena na několik mikrometrů.

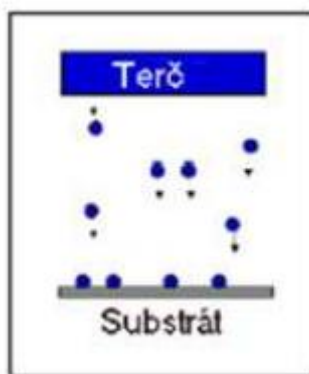
Atomová depozice – je novější technologií umožňující nanášení multivrstvy. Metoda zajišťuje tvorbu jednotlivých vrstev pulsováním jednotlivých pracovních plynů. První plyn vytvoří jednoatomární vrstvu, se kterou reaguje druhý plyn a tvoří tak multivrstvu. Pracovní teplota se pohybuje v rozmezí 100 °C až 400 °C. [30]

Plasma Assisted/Plasma Enhanced CVD – povlak je vytvářen pomocí elektrického výboje v plazmatu. Elektrony v plazmatu oddělují molekuly pracovního plynu a dodávají jim tak potřebnou reakční energii, molekuly pak reagují na povrchu substrátu [28] [29]. Plazma je vytvářena pomocí buďto stejnosměrného, vysokofrekvenčního, nebo mikrovlnného elektrického pole [27]. Protože reakční energie je dodána elektrony namísto ohřevu, proces může probíhat za nižších teplot, okolo 300 °C. To umožňuje využití substrátů s nižší teplotou tání a vytváření povlaků s nižším vnitřním pnutím. Naopak nevýhodou jsou nečistoty - zachycování vedlejších produktů.

Metody CVD tvoří povlaky z různých kovů, polovodičů a dalších chemických sloučenin (např. TiC, TiN) na substrátu z ocele nebo slinutých karbidů, které je nutné ohřát. Povlaky mají vysokou adhezi a odolnost proti opotřebení, také dobrou teplotní odolnost a homogenní tloušťku i u tvarově složitých substrátů [27]. Oproti PVD jsou schopné povlakovat i dutiny a obtížně dostupná místa a jsou ekonomicky výhodné pro silné vrstvy. Nevýhodami jsou energetická a časová náročnost, vysoké teploty, toxické plyny. Zaoblení ostrých hran. Vnitřní tahová pnutí ve vrstvě způsobené rozdílnou tepelnou roztažností. Nutnost využití chemických reakcí omezuje množství vyráběných povlaků [32].

4.2 Fyzikální depozice z plynné fáze (PVD)

Fyzikální depozice je termín zahrnující velké množství technologií pro vytváření tenkých kovových povlaků na substrátu, procesy u kterých převládají fyzikální procesy nad chemickými. Pevný materiál určený k tvorbě povlaku je převeden do plynného stavu a následně kondenzuje na substrátu, viz. Obr. 7. Proces je prováděn ve vysokém vakuu, obecně od 100 do 10^{-8} Pa, a díky tomu za nízkých teplot – do 500 °C [28], [29]. Díky tomu lze povlak tvořit i z těžko těžko tavitelných materiálů a nanášet jej na široké množství materiálů, např. ocel, hliník nebo plasty [27]. Lze vytvářet povlaky od 2 do 5 mikrometrů. Tato technologie nepracuje s nebezpečnými materiály a neuvolňuje žádné toxické látky a je tedy velmi ekologicky šetrná.



Obr. 7 Schéma principu metody PVD [30].

Proces se dá u všech jednotlivých technologií rozdělit na tři fáze:

Zplynění materiálu povlaku – provádí se napařováním, napařováním, dopadem svazku elektronů nebo laserovým paprskem [31].

Přenos ze zdroje na substrát – probíhá přímočaře, tepelným rozptylováním, Molekulárním tokem (bez kolize mezi atomy). Při vyšším tlaku se vytváří plasma.

Tvorba povlaku na substrátu – atomy či molekuly materiálu povlaku kondenzují při kontaktu s výrazně chladnějším substrátem.

Technologie lze dále optimalizovat úpravou podmínek depozice, jako např. dodání magnetického pole pro řízení nabitých částic anebo použití plazmatu či aktivní atmosféry [30]. Běžně se rozlišují tři základní PVD technologie: napařování, napařování a iontové plátování.

4.2.1 Napařování:

Jsou metody, které pro zplynění materiálu využívají dodání tepla. Povlakový materiál je pak umístěn přímo pod substrátem a jeho částice (atomy nebo molekuly) se přesunují přímočarým pohybem [31].

Konvenční vakuové napařování – tato metoda využívá pro zplynění materiálu odporový nebo indukční ohřev. Target je ohříván např. odporovým článkem a uvolněné páry stoupají k substrátu, kde kondenzují [28]. Pohybují se přímočarým pohybem a z toho důvodu dochází ke stínovému efektu, kdy tloušťka povlaku klesá od místa přímo nad targetem do okolí. Tomu lze zabránit zvýšením tlaku inertní atmosféry, srážky materiálu s plynem zajistí přímočarý pohyb a rovnoměrné rozložení materiálu. Také je možné zahřívat substrát pro zlepšení vlastností vznikající vrstvy [29].

Reaktivní napařování – využívá plazmatu tvořeného mezi targetem a prstencovou elektrodou těsně před substrátem. Plazma zvyšuje reakční a tedy i depoziční rychlost [29]. Pracovní plyn je ionizován a reaguje se zplyněným materiálem. Povlak je pak tvořen vzniklou sloučeninou, nejčastěji se tvoří oxidy, karbidy, nitridy a kubický nitrid boru [28]. Tato technologie má více variant podle způsobu zplynění.

Další metody dodání tepla jsou Elektronový paprsek, kde terč je zapojen jako anoda, a těsně pod ním je umístěna katoda (zdroj elektronů). Elektronový paprsek je pak směřován magnetickým polem na trč, kde taví materiál na. Nebo je materiál ohříván pulsy laseru, který dodává atomům terče energii na uvolnění [31].

4.2.2 Naprašování:

Tyto metody se používají pro nanášení obtížně tavitelných materiálů, protože materiál není taven a není potřeba dosahovat vysokých teplot [27].

DC naprašování – materiál povlaku je z targetu (katody) vyrážen kladnými ionty inertního plynu vytvořenými v plazmatu doutnavého výboje. Vyrážené atomy pak přistávají na anodu – substrát, kde vytvářejí povlak. Ionty s sebou strhávají i mikročástice, ty je možné filtrovat magnetickým polem. Tato metoda umožňuje nanášet vrstvy i ze slitin nebo polovodičů za nízké teploty nanášeného materiálu. Ale depoziční rychlost je pomalejší a nabitě částice bombardují a zahřívají substrát. S využitím reakčního plynu je možné dále ovlivnit chemické složení povlaku. Terč musí být z vodivého materiálu [28] [29].

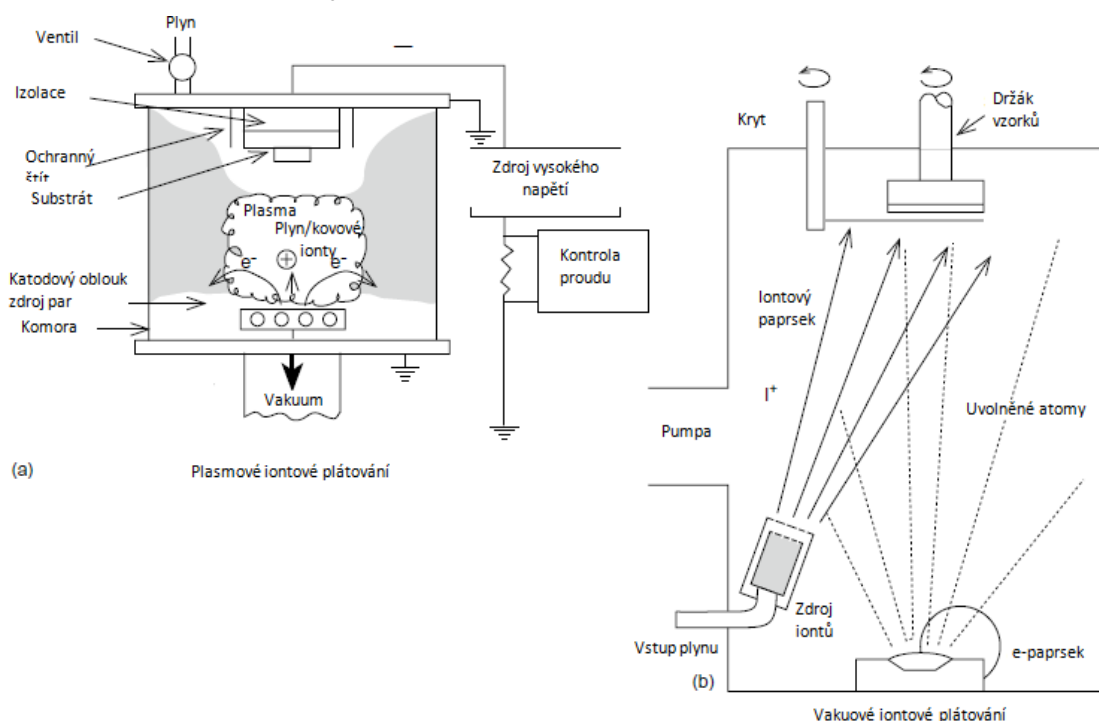
VF naprašování – umožňuje použitím střídavého vysokofrekvenčního proudu deponovat nevodivé materiály. Dochází k vyšší ionizaci a je tedy schopen pracovat za nižšího tlaku oproti DC [29].

Magnetronové naprašování – využívá doutnavého výboje plazmatu stejně jako diodové naprašování. Metoda je vylepšena silným magnetickým polem, které zachycuje elektrony v jeho siločarách, což prodlouží jejich dráhu, dojde k více srážkám a tím se zvýší stupeň ionizace [27]. Tím se dosáhne rychlejší depozice materiálu a snížení rozptylu částic ve vakuové komoře a eliminaci makročástic.

Metody PVD vytvářejí širokou řadu povlaků kovových i z jiných sloučenin, jako oxidy, nitridy, karbidy a jejich kombinace. Povlakovat se spolu s kovy mohou i plasty a další nekovové materiály. Vrstvy výrazně zlepšují mechanické vlastnosti substrátů – tvrdost, odolnost, nízké tření a tepelná odolnost. Zachovává ostré hrany substrátu. Chemická ochrana je pak závislá na poréznosti povlaku a jeho tloušťce. Výhodou PVD povlaků je ekologická šetrnost. Lze vytvářet čisté a tenké povlaky o přesné tloušťce. Povlaky netvoří pnutí a ovlivňují základní materiál méně, než metody CVD. [28] [29]

4.2.3 Iontové plátování a IBAD

Třetí skupinu technologií PVD, po napařování a naprašování, tvoří technologie iontového plátování (Ion Plating – IP, nebo také Ion Assisted Deposition – IAD) a další z ní odvozené technologie charakteristické využitím urychleného paprsku iontů. Technologie iontového plátování je definována jako proces atomární depozice využívající buďto kontinuální, nebo periodické bombardování povrchu substrátu a deponovaných atomů povlaku nabytými částicemi. Tato definice nespécifikuje zdroj deponovaného materiálu, zdroj nabytých částic ani prostředí, ve kterém má k depozici docházet. Název metody je pak často doplňován dalším termínem, jako např. reaktivní iontové plátování, chemické, sekvenční, vakuové a další, pro upřesnění prostředí, metody bombardování nebo zdroje deponovaného materiálu [33] [34].



Obr. 8 Schematické znázornění technologie plasmové iontové plátování (a) a Vakuové iontové plátování (b) [33].

Dvě základní verze technologie iontového plátování jsou vzájemně odlišeny prostředím depozice. Plasmové iontové plátování (Obr. 8 a) přivádí substrát do kontaktu s plazmou, která slouží jako zdroj nabytých částic. Substrát je umístěn do oblasti generující plazmu, nebo dále ve směru toku a urychlení částic je zajištěno zapojením substrátu jako katodu. Kladně nabyté částice jsou potom urychleny z plazmatu a dopadají na substrát s energií 100 – 300 eV a tvoří chemické sloučeniny s materiálem substrátu [35]. Jako zdroj deponovaného materiálu je možné použít různé technologie, např. odporový ohřev. Druhou verzí je vakuové iontové plátování (Obr. 8 b), v této verzi je materiál povlaku deponován ve vakuu a bombardování ionty je zajištěno iontovým generátorem. Zdroj iontů a zdroj

deponovaných atomů mohou být rozdílná zařízení, například odpařování elektronovým paprskem a iontový zdroj. Iontový paprsek je často neutralizován přidáním elektronů, aby se zabránilo jeho rozptylu vlivem Columbova zákona. Tato metoda je také známá jako *Ion Beam Assisted Deposition* (IBAD) a je často charakterizována jako samostatná technologie [33] [33].

Iontové plátování bylo poprvé popsáno roku 1964, kde byla technologie využita pro zvyšování přilnavosti povlaků důsledkem iontového bombardování [33]. Můžeme popsat tři základní efekty iontového bombardování. Bombardování před začátkem depozice (tzv. leptání, nebo aktivace povrchu) slouží k odstranění vrchní vrstvy kontaminované okolním prostředím, zvýšení čistoty povrchu substrátu a tak i zvýšení přilnavosti. Dalším efektem, který se uplatňuje hlavně při sekvenčním, ale také simultánním provozu je promíchání deponované vrstvy se základním materiálem. Dochází tak ke zrušení rozhraní mezi povlakem a materiálem substrátu, což výrazně zvyšuje adhezi. Posledním efektem je rozbití zárodků a zabránění růstu povlaku, které má za následek zhušťování povlaku, modifikaci zbytkových pnutí, kontrolu nad texturou, velikostí zrn nebo amortizací. Takovouto kontrolou nad morfologií a strukturou lze upravovat vlastnosti povlaku jako tvrdost, nebo optické vlastnosti. V případě reaktivního iontového plátování (REIBAD) jsou nabyté částice také používány k udržení chodu chemické reakce [36].

Mezi důležité parametry řídící proces depozice, u nereaktivního iontového plátování jsou urychlovací energie, běžně (0,2 – 2) keV, tedy nižší, než iontová implantace, ale s vysokou proudovou hustotou $\sim 2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ [36]. Tyto parametry spolu s druhy materiálů – jejich atomární hmotnosti a poměr hustot určují jejich interakci. Dalšími důležitými parametry jsou teplota procesu a úhel dopadu paprsku určující hloubku penetrace, ta klesá s dopadovým úhlem, naopak roste vliv na povlak. Také energie nabytých částic určuje strukturu povlaku, nízkooenergetické částice (LEIBAD), přibližně o energii ($\sim 5 \text{ eV}$) podporují povrchovou mobilitu atomů a umožňují tak epitaxiální růst povlaku. Naopak vysokoenergetické bombardování (HEIBAD) zamezuje růst povlaku a vzniká tak vysokohustotní nukleace tvořící jemné sloupcové krystaly [33]. U plazmových procesů je také důležitým parametrem pracovní tlak.

4.2.3.1.1 výhody a nedostatky použití

Jednou z výhod odlišujících technologii iontového plátování od ostatních, je absence ostrého rozhraní mezi substrátem a povlakem díky promísení částic vlivem iontového bombardování částicemi o vysoké energii. Pravděpodobnost odlupování povlaku je tak výrazně snížena. Přilnavost povlaku je také zvýšena díky vysoké energii částic. Iontové bombardování má také čistící efekt a toleruje tak drobné nečistoty [35]. Také umožňuje větší flexibilitu vlastností povlaků např. zhušťováním povlaků. Technologie má dobrou kontrolu řízení a je možné vytvářet sloučeninou gradientní povlaky s přesnou kontrolou složení [36]. Oproti technologiím napařování je IBAD také rychlejší a tvoří rovnoměrnější povlak, také

nechává volnost ve výběru zdroje deponovaného materiálu na vybavenosti laboratoře. Oproti implantaci difúzí, nebo implantací z plazmy je možné metodou iontové implantace dosáhnout silnějších vrstev za nižší teploty a výrazně kratší dobu [37].

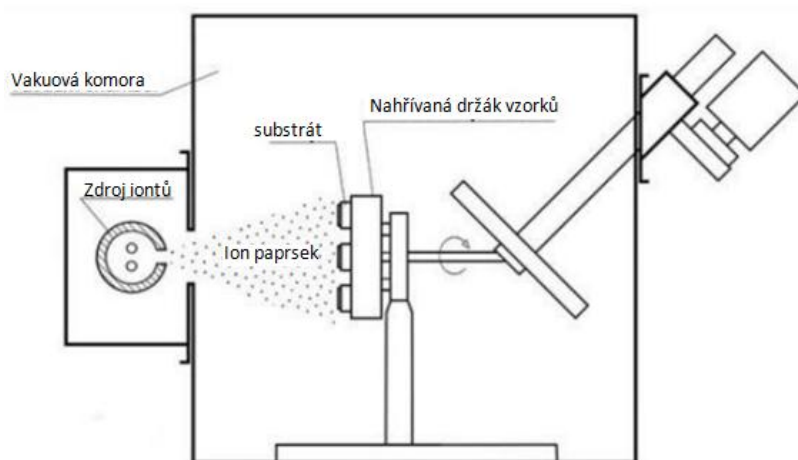
Nevýhodou této technologie je vnesení tlakových pnutí do tvořeného povlaku a vysoké teploty procesu, v případě užití plazmatu. Je možná depozice nežádoucích bombardujících částic, a protože se jedná o paprskovou technologii, vznikají problémy při depozici tvarových nebo rozměrných ploch, dochází ke stínovému efektu [35]. Technologie nelze využít pro reaktivní depoziční metody, pokud není použito plazmatu pro aktivaci chemických reakcí. Pořizovací cena zařízení je poměrně vysoká. Optimalizace pracovních parametrů je velmi časově náročná [36].

Iontové plátování je technicky komplikovanější, než vakuové napařování, nebo napařování a je tak využíváno u aplikací, kde jsou vyžadovány jeho výhodné vlastnosti. Například lepší adheze povlaku je potřeba pro ocelová zrcadla, nebo ložiska. Využívá se pro vodivé povlaky na plastové materiály, nebo naopak izolačních oxidických povlaků. Dále také na ochranné a dekorační povlaky řezných nástrojů a šperků. Technologie IBAD se využívá mimo jiné na vysoko husté optické povlaky [33].

5 Iontová implantace

Po přechodu z chemicko-tepelného zpracování (iontové nitridace) na iontové plátování byla jako další krok ve vývoji povlakovacích technologií adoptována myšlenka vnést různé atomy, nebo ionty do materiálu takovou energií, aby se zabudovaly přímo do mřížky materiálu substrátu. Jednotlivé ionty jsou značně urychleny a při dopadu na substrát proniknou pod povrch, kde se zapojí do krystalické mřížky, nebo tvoří chemické sloučeniny. Tento proces je označován jako iontová implantace (Ion Implantation). Princip této technologie byl poprvé navržen přibližně před padesáti lety pro dotování polovodičů, od alternativních technologií se iontová implantace odlišovala vysokou kontrolou dopovaných oblastí a především možností řízení koncentračního profilu dopované látky v povrchové vrstvě [38]. Následně technologie přechází do využití ve strojírenství, ale stále se jedná o nekonvenční technologii využívanou ve speciálních aplikacích, kde umožňuje lepší výsledky, než ostatní technologie [34].

Princip technologie – zařízení pro ni potřebná jsou relativně jednoduchá. Ve zdroji iontů, do kterého je přiváděna požadovaná látka, vzniká kombinace iontů s nežádoucími, které tvoří implementační příměsi. Tyto ionty je následně potřeba urychlit, separovat nežádoucí a fokusovat iontový paprsek. Extrakční, fokusovací a urychlovací elektrody vytvoří paprsek iontů, který následně prochází separátorem. Separátor je tvořen elektromagnetem, který procházejícím iontům dodává kruhovou dráhu s proměnným rádiusem v závislosti na poměru náboje a hmotnosti iontů, ionty jsou separovány následující clonou [35]. Takto vyseparovaný paprsek je následně rozmítán do dvou vzájemně kolmých směrů, aby došlo k rovnoměrnému pokrytí celé požadované plochy. Stejného efektu se dá dosáhnout také pohybem substrátu v průběhu implantace [38]. Substráty jsou umístěny na držáku v terčové komůrce a vše neumístěno ve vakuové komoře (viz. Obr. 9). S neustále rostoucími požadavky na jakost svazku roste složitost zařízení a jeho cena.



Obr. 9 Zjednodušené schéma iontového implantátoru [29].

Depozice iontovým svazkem probíhá tedy stejně, jako výše zmíněné metody, ale vznik a urychlení iontů je zde zajištěno samostatným zařízením nezahrnujícím terč ani substrát. Výhody této technologie pro strojní průmysl můžeme shrnout následně: [38] [35]

- technologie teoreticky umožňuje kombinovat libovolné materiály.
- koncentrace příměsi může převyšovat maximální rozpustnost v daném materiálu.
- technologie nevyžaduje zvýšenou teplotu, nedochází tak k omezení použitelných materiálů a nehrozí tepelné deformace substrátu.
- díky nepřítomnosti ostrého rozhraní se základním materiálem je výborná přilnavost.
- vytvářená vrstva je tenká a nedochází tak k výrazným rozměrovým změnám, zároveň nedochází ke snížení povrchové jakosti – naopak dochází k leštění iontovým bombardováním. Technologie lze tedy uplatnit jako konečný proces.
- technologie je dobře kontrolovatelná, reprodukovatelná a lze automatizovat.
- technologie nemá negativní dopad na životní prostředí.

Mezi nevýhody této technologie patří její závislost na iontovém paprsku, u rozměrných či tvarových ploch je tedy nezbytná manipulace se substrátem. Některé plochy lze modifikovat jen obtížně, nebo vůbec [38]. Nízká tloušťka modifikované vrstvy také omezuje její vliv na výsledné vlastnosti materiálu. Velikost modifikovaného tělesa je omezena velikostí terčové komory – výkonem implantátoru [35]. V neposlední řadě je technologie omezena vysokou cenou. Riziko znečištění povrchové vrstvy substrátu je také nutno uvažovat, i při minimalizaci zbytkové atmosféry přetrvává riziko znečištění substrátu odprášeným materiálem držáku.

Porovnání výše uvedených výhod a nedostatků technologie iontové implementace naznačuje vhodné využití technologie pro kusovou výrobu vysoce namáhaných součástí. Zvyšování životnosti součástí nákladných sestav, jejichž výměna je náročná, nebo součásti s vysokou přidanou hodnotou např. zdravotnictví, letecký průmysl.

Výroba probíhá v širokém spektru laboratorních a provozních zařízení lišící se příkonem, objemem komory a dalším vybavením. Nejčastěji implementované látky jsou dusík, uhlík a kyslík, dále jsou používány kovy: Cr, Mo, Ti, Al, Zn, Ta, Sn, Pt a další [35]. Při použití vhodného zdroje je možné vytvořit iontový svazek z téměř všech prvků periodické tabulky včetně radioaktivních izotopů. Ionty jsou urychlovány na vysoké energie, běžně v rozmezí 50 – 200 keV [35], proces probíhá ve vakuu řádu 10^{-4} Pa [35]. Další ze základních charakteristik procesu je fluence, dávka iontů do materiálu substrátu, která se běžně pohybuje v závislosti na požadovaných vlastnostech od 10^{15} – 10^{18} iontů na cm^{-2} [38]. Tloušťka modifikované

vrstvy se pohybuje v rozmezí od několika atomových vrstev do několik desetin mikrometru. Doba implantace je závislá na mnoha faktorech: modifikované ploše, proudové hustotě, iontovém svazku, velikosti dávky (fluenci) a samotném zařízení. Proces může trvat několik desítek minut až například 20 hodin [36] [39].

5.1 Změna mechanických vlastností

Modifikace povrchové vrstvy iontovou implantací má velký vliv na výsledné mechanické i chemické vlastnosti související s povrchem. Prostřednictvím různých mechanismů dochází k výraznému zvýšení mikrotvrdosti, snížení součinitele tření, a zvýšení odolnosti opotřebení, únavové pevnosti a korozivzdornosti.

Zvýšení tvrdosti dochází několika způsoby. Prvním je zvýšená hustota dislokací a jejich omezená pohyblivost i schopnost plastické deformace, které vyvolávají tlakové pnutí. Dále vyvolávají napěťová pole v mřížce buďto jako intersticiální nebo substituční poruchy a jako poslední je precipitační zpevnění [38]. Převládající zpevňující mechanismus je určen velikostí dávky – u malých dávek převládá vliv mřížkových poruch, dále zpevnění tuhého roztoku a u největších převládá precipitační zpevnění.

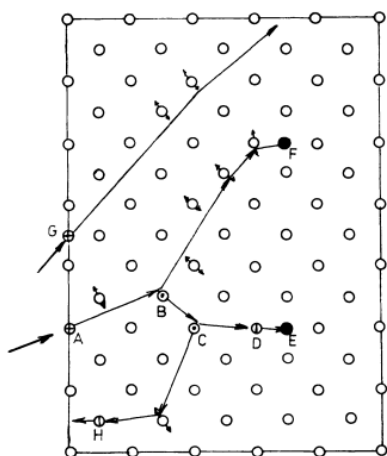
Tření a opotřebení jsou také pozitivně ovlivněny tvorbou modifikované vrstvy. Dochází ke zlepšení kluzných vlastností (snížení koeficientu tření z 0,45 na 0,17 při implementaci uhlíku) a prodloužení jejich životnosti, hlavně při implementaci dusíku, převážně u žíhaných vzorků (~400 °C, vyšší teploty způsobují růst a nekoherenci precipitátů, u některých vzorků bez tepelného zpracování nedošlo ke zlepšení otěruvzdornosti) [38]. Opotřebení je zlepšeno převážně dusíkem díky zvýšení mikrotvrdosti a zlepšení chemických vlastností. Je vhodné provádět implementaci za zvýšených teplot usnadňující precipitaci. Dojde ke snížení otěrového objemu až o dva řády a změně třecího mechanismu z adhezního na částečně abrazivní nebo oxidační [38].

Únavová pevnost je výrazně závislá na povrchové jakosti součásti. Dochází ke zvýšení životnosti iontovou implantací díky potlačení stadia vzniku trhlin. U nízkocyklové zátěže je účinnost vrstvy omezena nízkou tloušťkou, která může být překročena lokální plastickou deformací [38]. Lepší výsledky jsou u vysokocyklové zátěže, kde je tvorba trhlin potlačena zvýšenou mikrotvrdostí, zbytková tlaková napětí a zvýšený počet dislokací se sníženou pohyblivostí. Důležitá je zde velikost iontů (intersticiál) jejichž velikost určuje buďto tahové, nebo tlakové napětí.

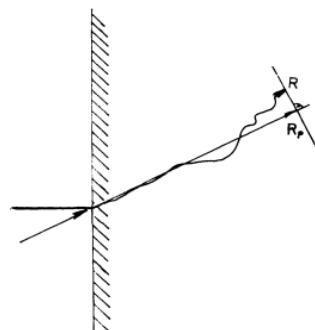
V neposlední řadě dochází i ke zvýšení korozivzdornosti. Významné zpomalení oxidační rychlosti různými mechanismy: tvorba bariérové vrstvy, blokování rychlých difúzních drah (hranice zrn, dislokace), modifikace elektrických vlastností oxidů nebo jejich plasticity [38]. Pro Ti materiály je vhodná implantace dusíkem, pracovní podmínky a vrstvy jsou specifické jednotlivým aplikacím.

5.2 Změna struktury, porušení krystalického uspořádání

Interakce urychlených iontů s materiálem substrátu a následná změna jeho struktury určují výsledné vlastnosti modifikované vrstvy. Vysoko energetické ionty vnikají do hluboko do materiálu, kde se na různých místech zabudují do mřížky materiálu. Konečná poloha a hloubka iontu je výsledkem náhodných interakcí – srážek s atomy materiálu a jejich elektronovými obaly. Iont jednotlivými kolizemi vyráží atomy materiálu z jejich poloh v mřížce a ztrácí tak energii, dokud neklesne pod hraniční hodnotu (~ 25 eV [38]). Následné srážky jsou pružného charakteru a předaná energie má za následek jen lokální zvýšení teploty. Celková délka dráhy uražené iontem R (range) je rozdílná pro jednotlivé ionty implantované za stejných podmínek, liší se změnou energie jednotlivých srážek i jejich počtem, a nelze tedy experimentálně určit (viz. Obr. 10). Pro zjednodušení je celková dráha promítána do směru dopadu iontu R_p (viz. Obr. 11). Rozdělení doletů R_p tvoří koncentrační profil implantované příměsi. Koncentrační profil lze aproximovat Gaussovým rozdělením (nebo několika v případě různých iontů [40]), nicméně tento model byl vytvořen pro amorfni látky.



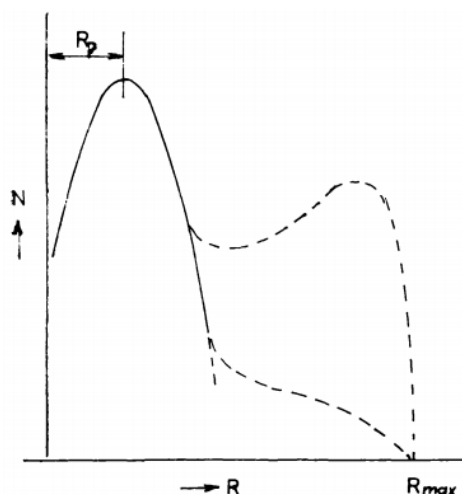
Obr. 10 Schéma brzdného procesu iontu v krystalové mřížce, A = nastřelený atom; B, C = vakance; H = odprášený atom; E, F = intersticiály; G = kanálový atom [41]



Obr. 11 Dolet iontu, R = celková dráha iontu, R_p = promítnutý dolet [41].

U krystalických struktur mohou hloubky implantovaných vrstev výrazně větší, hlavně v případě, kdy je iontový svazek rovnoběžný s krystalografickým směrem s nízkými Millerovými indexy [38], jak je vidět na Obr. 12. Skutečný profil se dále odchyluje od symetrie vzhledem k poměru hmotnosti iontů a atomů materiálu substrátu a je lépe aproximován více Gaussovými křivkami, nebo složitější funkcí. Dále je tvar koncentračního profilu závislý na celé řadě dalších

faktorů. Nejdůležitější z nich jsou jaderná ($S_n(E)$) a elektronová ($S_e(E)$) brzdná schopnost [38]. První je dána hmotností iontů a hustotou materiálu substrátu, druhá energií iontů. Dalšími faktory jsou počáteční energii iontů, kvalita povrchu, čistota materiálu, pracovní tlak, úhel dopadu, teplota a natočení monokrystalu.

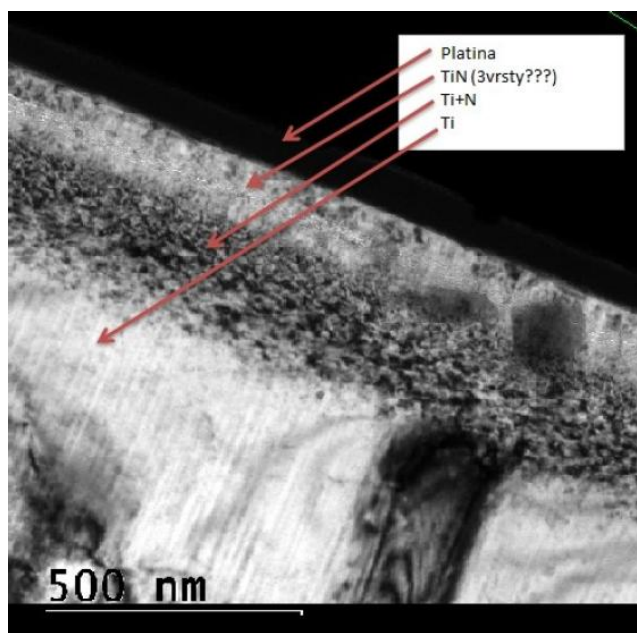


Obr. 12 Schéma koncentračního profilu, čárkovaně možné vlivy kanálování [41].

Výše zmíněné kolize iontů s atomy materiálu substrátu vytvářejí mřížkové poruchy, jejich následné interakce dále utvářejí mikrostrukturu materiálu. Jedná se prvotně o vakance a intersticiály, u větších dávek pak vznikají různá seskupení, i amorfní fáze. Kaskáda – soubor atomů přemístěných jedním iontem ($t = 10^{-10} - 10^{-11}$ s, $V = 10^3$ mikrom³). Při vysokých implantačních dávkách ($\geq 10^{16}$ cm⁻²) může být nutné uvažovat odprašování (emise povrchové vrstvy atomů vlivem srážek). Efekt může odstranit i více monovrstev a omezit tak zvyšování koncentrace příměsi (sině závislé na jakosti povrchu-oxidu...). Při vysokých teplotách nutno uvažovat radiačně stimulovanou difuzi, případná přednostní interakce vakancí s určitými atomy způsobuje radiačně indukovanou segregaci [38] [34].

5.3 Popis vrstvy

Technologické podmínky procesu implantace, jako teplota, fluence, typ iontů apod., definují tvar výsledného koncentračního profilu, tedy struktury vrstvy a tím i jeho mechanické vlastnosti. Nitridy titanu vznikají po dosažení určité minimální koncentrace, a tak se vyskytují v okolí maxima koncentračního profilu, v oblastech s nižším obsahem dopantu – povrchová vrstva a materiál za maximum přecházející do neovlivněného substrátu, pak dopant tvoří v mřížce intersticiály. U implantace slitiny Ti-6Al-4V jsou nejvíce uplatňovány ionty dusíku a uhlíku. Dovedou zvyšovat mikrotvrdotu materiálu až do hloubky přibližně 200 nm. V rozmezí hloubky 50 – 100 nm je mikrotvrdotu zvýšena dvakrát s maximum v okolí 20 – 25 nm [38], přičemž vliv dusíku je výrazně větší, než uhlíku. Hlavní mechanismus zpevnění je tvorba nitridů titanu TiN, částečně koherentních a nekoherentních precipitátů (viz. Obr. 13). Další významný mechanismus je zpevnění tuhým roztokem s intersticiálními ionty N^+ a N_2^+ [42]. Maximální koncentrace implantované příměsi se může výrazně lišit podle pracovních podmínek (10 – 60 at%), maximální hodnoty se pohybují mezi 100 až 120 nm [43]. [38]



Obr. 13 Vývoj povrchové TiN vrstvy implantovaného titanu [44].

Výrazný vliv na podobu modifikované vrstvy má aplikovaná fluence. Pokud se fluence zvyšuje, dochází k růstu jak obsahu implantované látky, tak i hloubky modifikované vrstvy. S fluencí také stoupá radiační poškození materiálu substrátu a při vysokých fluencích ($\geq 1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^{-2}$ [43]) je také nutno uvažovat efekt odprašování. To spolu s radiačně stimulovanou difúzí a případně i zvýšenou teplotou způsobuje deformace koncentračního profilu implantované látky a přiblížení maxima koncentrace k povrchu. Právě koncentrační profil určuje strukturu modifikované vrstvy, v které můžeme rozlišit tři zvláštní vrstvy. Vrstva nejbliže povrchu má

výrazné radiační poškození, dusík tvoří v krystalické mřížce substrátu převážně intersticiály, případně nitrid titanu. Tato vrstva může v případě vysoké fluence v důsledku efektu odprašování zaniknout, maximum koncentračního profilu se přesune blíže k povrchu substrátu. Následující vrstva je charakteristická převažujícím obsahem nitridu titanu. Iontová implantace tvoří pouze nitrid TiN, s výjimkou použití vysokých teplot (nad 700 °C), jiné technologie mohou tvořit jemnozrnnou polykrystalickou strukturu tetragonální fáze Ti₂N. Poslední vrstva je charakteristická většími zrny původního materiálu s větším podílem mřížkových vad, dvojčat a dislokací [38]. Převažující forma dopantu jsou intersticiální ionty dusíku v Ti alfa. Za touto vrstvou následuje neovlivněný materiál. Právě obsah dusíku (určený velikostí fluence) určuje výskyt nitridu titanu (u vysokého obsahu) a intersticiálně zpevněného α -titanu (u malého obsahu). Byl proveden experiment pro určení struktury modifikované vrstvy slitiny TiAl6V4 pro různé fluence [45]. Pro všechny použité fluence (2; 4; 6)·10¹⁷ cm⁻² byl zaznamenán kontinuální povlak nitridu titanu na povrchu. Hlavní mechanismus zpevnění modifikované vrstvy se však lišil v závislosti na fluenci. Pro fluenci podíl 2·10¹⁷ cm⁻² byl zaznamenán podíl 20 wt% TiN a 45 wt% α -Ti s intersticiálním dusíkem (původní materiál: 90% α -Ti, 10% β -Ti) [45]. Hlavním mechanismem zpevnění byl tuhý roztok intersticiálního dusíku v titanu α způsobující vysoké mikronapětí v mřížce. Pro fluence (4 a 6)·10¹⁷ cm⁻² s výrazně větším obsahem dusíku byl hlavní zpevňovací mechanismus precipitát TiN o obsahu 57 a 73 wt% a obsah α -Ti s intersticiálním dusíkem byl pro obě fluence \leq 1 wt%. Malé mikronapětí bylo také zaznamenáno vlivem menšího množství bodových poruch, nových sloučenin a intermetalických fází [45].

Budzynski studoval tribologické vlastnosti (koeficient tření, tvrdost a otěr) slitiny Ti-6Al-4V implantovaných dusíkovými ionty o fluenci 1·10¹⁶ cm⁻², 1·10¹⁷ cm⁻² a 1·10¹⁸ cm⁻²+C. O urychlovacím napětí 120 keV s použitím dusíkové pasti zamezující kontaminaci uhlíkem. Vysoká koncentrace dusíku byla zjištěna do hloubky 0,32 μ m, u vzorku s nejvyšší fluencí až 0,43 μ m, v této vrstvě byl pozorován výskyt tuhého roztoku dusíku v materiálu substrátu a nitridu titanu, při nejvyšší fluenci i Ti₂N a Ti(C, N). Ve vrstvě byl zaznamenán nárůst napětí a výrazný nárůst odolnosti opotřebení, který práce kredituje poklesu třecího koeficientu a nárůstu tvrdosti v důsledku formování sloučenin nitridů a radiačním defektům [46]. Vliv teploty procesu implantace byl pozorován Vlčákem na slitině titanu Ti-6Al-4V. Vzorky byly implantovány za pokojové teploty a 500 °C, pracovním tlaku 5·10⁻³ Pa, ionty o energii 90 keV a proudové hustotě 1,5 μ A cm⁻². Fluencí (1, 2,7, 6)·10¹⁷ cm⁻², bylo dosaženo rozdílnou dobou implantace. S rostoucí fluencí byl pozorován nárůst obsahu dusíku a přesun maxima koncentrace k povrchu substrátu, od maximální fluence 51 at% v hloubce 42 nm k 14 at% v 114 nm u nejnižší fluence. Tento efekt je připisován efektu odprašování a difuzi působící u vzorků s vyšší fluencí po delší dobu. Rozdílná teplota procesu implantace nemá na koncentrační profil výrazný efekt. Zvýšená teplota implantace způsobuje nárůst fáze TiN na úkor tuhého

roztoku dusíku v titanu α , u vzorku střední fluence byl zaznamenán nárůst fáze TiN ze 7 na 39 at%, v důsledku poklesu obsahu intersticiálního dusíku klesá vnitřní napětí. Výrazný vliv teploty byl pozorován také u nanotvrdosti, kde byl pozorován nárůst maximální tvrdosti s teplotou z 11,5 na 15,8 GPa pro nejnižší fluenci. Vliv teploty klesá s růstem fluence, vzorek s maximální fluencí nevykazuje výrazné změny. Při teplotě implantace nad 700 °C vznikají i vyšší stechiometrické nitridy titanu [47].

Vliv implantovaného dusíku na mikrotvrdost a opotřebení titanu zkoumal také Fukumoto a kol. [48]. Dusíkové ionty implantoval do vysoce čistého titanu o urychlovacím napětí 150 keV a fluencích od $1 \cdot 10^{21} \text{ N}_2^+ \text{ m}^{-2}$ do $1 \cdot 10^{22} \text{ N}_2^+ \text{ m}^{-2}$. Formování nitridu titanu bylo pozorováno do hloubky 270 nm ve formě jednotlivých precipitátů, jejichž rozměry rostly s fluencí, od velikosti 20–30 nm při fluenci $1 \cdot 10^{21} \text{ N}_2^+ \text{ m}^{-2}$ do 100–200 nm při fluenci $5 \cdot 10^{21} \text{ N}_2^+ \text{ m}^{-2}$. Pozorovaný koncentrační profil přechází z Gaussovského rozložení při rostoucí fluenci k vyrovnanému „obdélníkovému“ profilu. Dále Fukumoto zaznamenal zvýšení mikrotvrdosti do hloubky cca 200 nm a zvýšení otěruvzdornosti u implantovaných vzorků [48]. Ve snaze o prodloužení životnosti kloubních implantátů kyčle prováděl Yong a kol. výzkum abrazivního opotřebení dusíkem dopovaného titanu [49]. Provedl měření mikrotechnických vlastností titanové slitiny se zaměřením na opotřebení v prostředí simulujícím lidské tělo. Substráty ze slitiny Ti-6Al-4V byly implantovány ionty o energii 40 keV, fluenci $2,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ do o pracovním tlaku 10^{-5} Pa . V povrchové vrstvě byl pozorován výskyt nitridu titanu zvyšující nanotvrdost z 6,4 na 7,7 GPa (přítlačná síla 2 mN). Opotřebení implantovaného materiálu je výrazně sníženo oproti neimplantovanému (otěrový objem klesá z $6,3 \cdot 10^4$ na $3,3 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$, v prostředí hovězího séra je otěrový objem snížen méně, jen o 37 %), nicméně byl pozorován mírný nárůst koeficientu tření v prostředí hovězího séra oproti tření na vzduchu. Implantované vzorky mají koeficient tření konstantní [49].

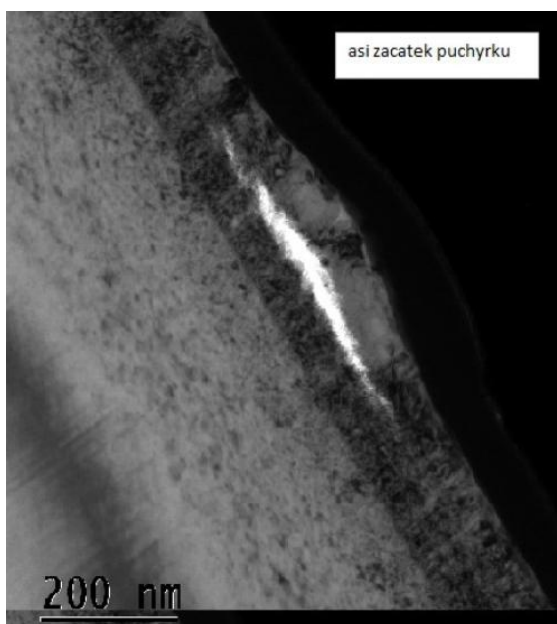
Ueda se zaměřil na zlepšení tribologických vlastností titanových slitin iontovým implantováním dusíku asistované plazmatem [50]. Se zaměřením na zlepšení životnosti umělých srdečních chlopní (ze slitiny Ti-6Al-4V) použil technologii schopnou přizpůsobení složitým tvarům, která si zachovává výhody paprskových metod. Plasma byla produkována pulsy napětí 12 kV o frekvenci 300 Hz, v objemu $1 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-3}$ a tlaku 0,13 Pa. Doba implantace od 30 do 120 min. Maximální množství implantovaného dusíku bylo pozorováno u implantačního času 60 min (tloušťka vrstvy 45 nm, max obsah N 40 at%), další prodloužení implantační doby již na tloušťku vrstvy nemá vliv. Autor vysvětluje buďto efektem odprašování, nebo tvorbou vrstvy bohaté na C a O, blokující implantaci. Obsah nečistot O a C výrazně převládá do hloubky přibližně 5 nm. I přes nízkou tloušťku implantované vrstvy byl pozorován pokles koeficientu tření o 33 % a nárůst nanotvrdosti z 30 na 120 GPa [50]. Jirka a kol. provedl dopování dusíku na substrát s uhlíkovým povlakem, které má za následek zvýšení obsahu hybridního stavu uhlíku sp^2 , tak dochází ke zvýšení otěruvzdornosti, snížení koeficientu tření a

vnitřního pnutí [51]. Substráty z titanové slitiny Ti-6Al-4V byly povlakovány uhlíkovou nanovrstvou o tloušťce 100 nm, technologií elektronového napařování asistované dusíkem a argonem. Ionty byly urychleny napětím 700 eV o proudové hustotě $80 \mu\text{A cm}^{-2}$, pracovní tlak byl $5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa m}^{-3}$. Nanotvrdost vzorku povlakovaného uhlíkem za asistence Ar byla zvýšena faktorem 2,31 a za asistence N faktorem 2,22. Koeficient tření byl zjištěn pro oba vzorky stejný, 0,11 a stálý pod zatížením 2 N. Použití dusíku tedy neposkytuje znatelné výhody [51].

5.4 Vznik a typy defektů

Jak již bylo zmíněno, iontová implantace umožňuje dopování příměsí do materiálu substrátu i ve vyšší koncentraci, než je maximální rozpustnost příměsí. V závislosti na použitých materiálech a pracovních podmínkách procesu implantace je možné, že přesycení materiálu substrátu může mít negativní efekt na strukturu povrchové vrstvy.

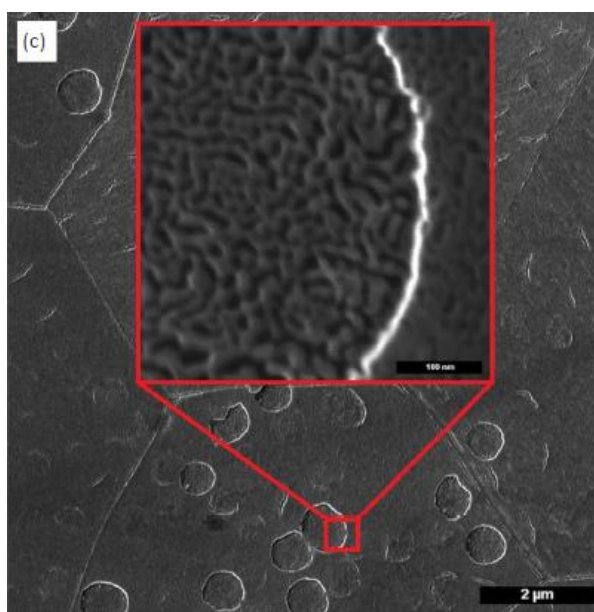
V případě titanu implantovaného dusíkem byl prokázán vznik pórů, prasklin a kráterů v modifikované vrstvě a na povrchu substrátu [40]. V tomto experimentu byl použit čistý titan třídy 2 (Ti- α) pro výrobu vzorků, ty byly implantovány fluencí $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, ionty urychlenými na 90 keV. V důsledku přesycení materiálu dusíkem došlo k vylučování samotného dusíku z tuhého roztoku, který tvořil póry. Póry běžně dosahovaly rozměrů až 20 nm, a vyskytovaly se v oblasti od místa maximálního obsahu dusíku až k povrchu (maximální obsah dusíku pro danou fluenci byl naměřen 60 at% v hloubce 77 nm) [40].



Obr. 14 Příčný řez substrátem zobrazující pravděpodobně počátek defektu – puchýře [44].

Na povrchu byly vedle pórů zaznamenány ještě praskliny a kruhové krátery vzniklé stejným mechanismem – dusík vyloučený z tuhého roztoku tvoří rozměrné póry (bublíny, viz. Obr. 14) mezi jednotlivými atomárními vrstvami, jsou tak

zploštělé, protažené ve směru (0001). V závislosti na natočení této roviny vůči povrchu substrátu, pak při jeho protnutí tvoří buďto kruhové puchýře (rovnoběžné), nebo praskliny (kolmé). Podobný efekt byl pozorován i u beta titanu s kubickou mřížkou. Pokračující implantace způsobuje odprašování, které může způsobit prasknutí a odprašení puchýřů a tvoří tak krátery. Všechny pozorované puchýře při dané fluenci ($\Phi = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) byly odprašeny [40] (viz. Obr. 15).



Obr. 15 Snímek povrchové vrstvy titanu s odprašenými puchýři a prasklinami, póry v detailu. Převzato z [40].

Povrch vzorku byl pokryt kontinuální vrstvou pór, i na dnech kráterů, a celý povrch jevil známky odprašování. Nedošlo k opětovné tvorbě nových kráterů, přestože koncentrace dusíku stoupá s fluencí, po překročení meze rozpustnosti naopak obsah dusíku mírně klesá s dále navyšovanou fluencí v důsledku vylučování dusíku [40]. Vylučování dusíku z tuhého roztoku, jako následek přesycení, je způsobováno hlavně nízkou hloubkou penetrace iontů radiačně stimulovanou difúzí směrem k povrchu a nízkou teplotou [40]. Důsledkem popsáných povrchových vad je snížená korozní odolnost. I přes povrchovou vrstvu TiN, známou pro svou vysokou korozní odolnost, je korozivzdornost modifikovaného titanu, v důsledku výskytu pór menší, než nedomodifikovaného materiálu. Defekty typu kráteru oproti trhlinám nepronikají skrz celou implantovanou vrstvu a nesnižují tak korozivzdornost vrstvy. Za předpokladu absence pór, u nižší fluence, tak zbývající defekty (krátery) nemají negativní vliv na korozivzdornost, naopak mohou být prospěšné, například jako rezervoáry lubrikantu.

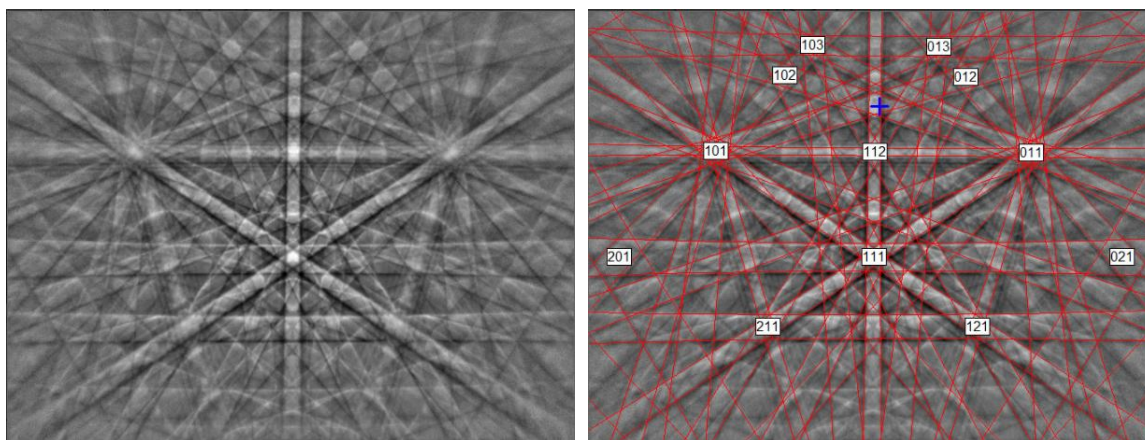
6 Metoda EBSD

Pro studium strukturních charakteristik materiálů je možné využít řady experimentálních metod, jednou z nejrozšířenějších je řádkovací elektronová mikroskopie (SEM). Dnes jsou tyto stroje schopné poskytovat rozlišení až přibližně 1 nm a analyzovat různé signály vznikající interakcí elektronového paprsku se zkoumaným materiálem [52]. Pro komplexní popis struktury krystalického materiálu je však za potřebí široké spektrum informací: o typu přítomných fází a mikrostrukturách složek, jejich distribuce a morfologie, chemické složení a krystalografická data. Samotný sem není schopen poskytnout všechna tato data a je tak rozšiřován řadou přídatných modulů. Jsou to energiově či vlnově disperzní analyzátoři určující chemické složení pomocí rtg záření [53]. Výrazným vývojovým skokem bylo přidání modulů schopných analyzovat zpětně odražené elektrony (electron backscatter diffraction – EBSD). Tato metoda poskytuje přesné kvantitativní mikrostrukturní informace o krystalografické podstatě materiálů (kovů, minerálů, polovodičů, keramik – téměř všech anorganických krystalických materiálů): textura, fáze, velikost a orientace zrn a orientace hranic mezi nimi [52].

6.1 Historický vývoj

Počátek vývoje technologie EBSD je datován roku 1928, kdy Shoji Nishikawa a Seichi Kikuchi ve svém experimentu objevili základní difrakci, na které byla technologie založena. V rámci experimentu namířili elektronový svazek urychlený na 50 keV pod úhlem 6° na štěpnou stěnu krystalu kalcitu pro vysokou rovnost [52]. Difrakční vzory byly zachyceny na fotografických deskách ve vzdálenosti 6,4 cm před a za krystalem. Zachycený vzor byl popsán jako černé a bílé čáry ve dvojicích jako výsledek několikanásobného rozptylu a selektivního odrazu. Dále byl výzkum výrazně posunut výzkumem Boersche (1937), který po úpravě provozních podmínek pořídil celou řadu velmi kvalitních snímků řady krystalických minerálů. Výrazný skok pak nastal roku 1965 s představením komerčních SEM, které výzkum výrazně urychlily a během následující dekády přinesly tři důležité objevy: selective area channeling patterns (SACP – Joy), Kyselova difrakce (Biggins, Dingley) a elektron backscatter patterns (EBSP – Venables, Harland), kteří jako první použili k zachycení difraktogramu fosforovou desku s kamerou. Venablesův termín EBSP je dnes používán pro Kikuchiho vzory používané v EBSD. Dále Venables definoval střed EBSP, jako bod s nejmenší vzdáleností od bodu dopadu elektronového paprsku, střed vzoru je kritický pro přesné vyhodnocení difrakčního vzoru. Jeho polohu určil umístěním tří uliček ke vzorku, ty vrhaly elipsovité stíny na stínítko a průnik jejich os určil polohu středu. V duchu výzkumu, který se zaměřil spíše na využitelnost technologie, pokračoval Dinkley, zasloužil se hlavně o rozvoj softwaru analyzujícího EBSP, schopného automatického indexování difraktogramů (viz. Obr. 16) a jejich následného vyhodnocení (roku 1984). Ve své společnosti Link Analytika (dnes Oxford Instruments) roku 1986 představil první komerční EBSD modul

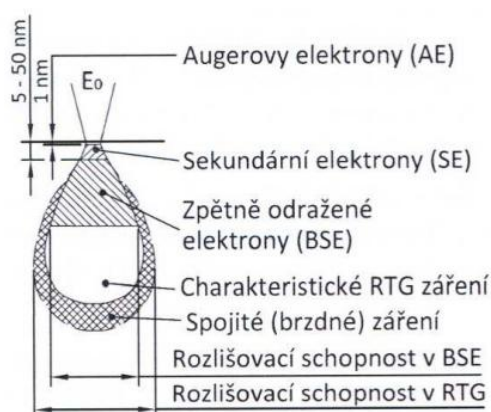
věnoval se dodnes pokračujícímu výzkumu pro rozvoj a zlepšení EBSD zařízení a programů [53].



Obr. 16 Difrakční vzor krystalu Si, napravo indexován, kříž značí střed vzoru [53].

6.2 Interakce elektronů se vzorkem

Svazek urychlených – primárních elektronů (PE) při dopadu na povrch vzorku pronikají do určité hloubky. Ta je dána především urychlovací energií primárních elektronů a průměrným protonovým číslem. V rámci netrakovních dějů probíhá celá řada dějů produkujících detekovatelné signály, jsou to: Augerovy elektrony, sekundární (SE) a zpětně odražené (BSE) elektrony, rentgenové záření a další [54] (Obr. 17). Pro metodu EBSD jsou nejdůležitější zpětně odražené elektrony s malou ztrátou energie (menší než 10 %), tedy elektrony s menším počtem srážek. Počet těchto elektronů závisí na úhlu dopadu (ideálně $\sim 70^\circ$) a roste s protonovým číslem materiálu [55]. Přesný způsob interakce BSE je stále debatovaný, původně uvažovaný model dvou interakcí (jako u Kikuchiho linií v prozařovacím elektronovém mikroskopu) je dnes nahrazován modelem kanálování elektronů.



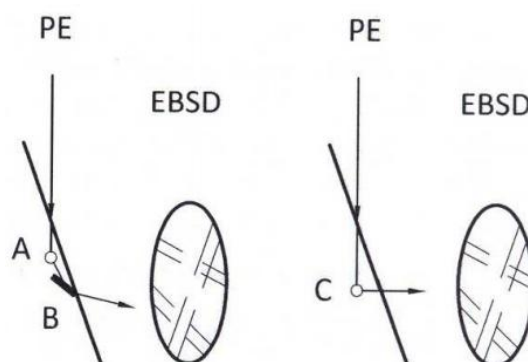
Obr. 17 Zjednodušené schéma interakce primárních elektronů se vzorkem [54].

Model dvou interakcí – v prvním kroku primární elektrony vniknou do materiálu, běžně mezi 10 – 50 nm, kde dochází k nepružnému rozptylu [54]. Takto rozptýlené elektrony (BSE) se šíří do všech směrů (Obr. 18). V druhém kroku některé BSE elektrony dopadnou na krystalovou rovinu a jejich interakce vyhovuje Braggově difrakční rovnici:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

Kde n = řád difrakce, λ = vlnová délka elektronů, d_{hkl} = vzdálenost difraktujících rovin, θ = úhel dopadu elektronů na danou osnovu rovin.

Oba kroky se uvažují navzájem nezávislé. Difraktované paprsky vystupují z materiálu v přímkových paprscích, které tvoří površky kužele s vrcholovým úhlem 4θ . Každá osnova difrakčních rovin tvoří dva kužely (difrakce z obou stran osnovy), Průtíní kuželů rovinou stínítka vznikají dvě difrakční linie (hyperboly se zanedbatelnou křivostí). Měřené parametry difrakčních pásů jsou: poloha osy difrakčních pásů, jejich šířka a vzájemný úhel natočení [54]. Softwaru založené na tomto modelu se uplatňují pro automatickou indexaci difraktogramů.



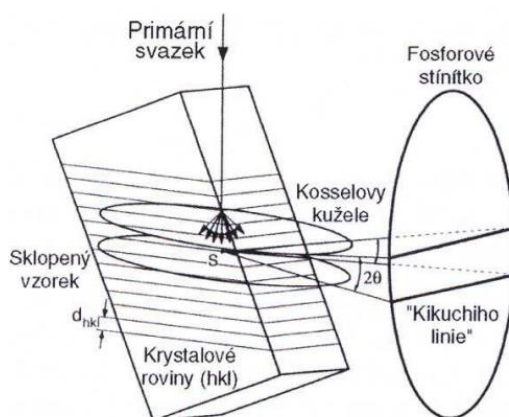
Obr. 18 Schéma modelu dvou interakcí (nalevo) a model kanálování (napravo). A = nepružný rozptyl, B = braggovská difrakce, C = interakce kanálování [54].

Model kanálování elektronů (ECP) – tento model uvažuje opačnou cestu elektronových paprsků. Uvažuje těsnou, vzájemně provázanou posloupnost kanálování primárního svazku dovnitř materiálu, nepružného rozptylu a kanálování elektronů zpět ven z materiálu (Obr. 18). Jednotlivé kroky se v tomto modelu vzájemně ovlivňují, kanálování je difrakční jev používaný k modulování pravděpodobnosti nepružných srážek s atomy materiálu [54].

6.3 Princip metody

Zkoumaný materiál – vzorek je umístěn do vakuové komory SEM do držáku upraveného, aby byl schopen držet vzorek v nakloněné poloze (běžně $\sim 70^\circ$ od paprsku PE – dopadový úhel $\epsilon = 20^\circ$). Běžné rozměry vzorků jsou v rozmezí 10 – 30 mm. Povrch dopadové plochy má výrazný vliv na kvalitu výsledků. Vzorky jsou tedy mechanicky broušeny a leštěny, někdy i chemicky a dále čištěny, nejčastěji ultrazvukově. V případě pozorování vrstev a povlaků nejsou vzorky nijak upravovány. Na vzorek je namířen svazek elektronů urychlených na 10 – 30 kV, o proudu 1 – 50 nA [54]. Po dopadu PE na vzorek dochází k difrakci popsané výše a

EBS jsou zachyceny na EBSP detektoru. Sférický EBSP obrazec je získán z jednoho bodu při stacionárním dopadu paprsku (viz. Obr. 19). EBS jsou zviditelněny při dopadu na fosforovou desku, ta je pro kvalitní obraz umístěna co nejbližší k vzorku (25 – 40 mm) [54]. Deska je snímána kamerou, která zaznamenává jednotlivé EBSP. Pro každou variaci mřížky, natočení krystalu, vlnové délky elektronového paprsku (funkce urychlovacího napětí) a vzdálenosti detektoru od vzorku je unikátní EBSP [56]. Takto získaný obraz je následně analyzován softwarem, jednotlivé difrakční pásy jsou indexovány a následně vyhodnoceny. Je určena fáze, natočení, pozice bodu a kvalita obrazu, pro vysoký objem dat nejsou samotné difraktogramy ukládány.



Obr. 19 Schéma difrakce BSE na výrazně skloněném vzorku. [54]

Pohyb elektronového paprsku na vzorku je možné zajistit buďto vychýlením samotného elektronového paprsku, nebo posunem vzorku pomocí piezoelektrického x-y manipulátoru. Druhá varianta poskytuje lepší rozlišení i rychlost snímání [54].

6.3.1 Získaná data a vyhodnocení

Pro vyhodnocení EBSP se používá šest základních parametrů (*Fáze, Match unit, orientace, Mean Angular deviation, Band Contrast a Band Slope*), na základě těchto parametrů se vyhodnocují zkoumané vlastnosti vzorku. Prvním krokem je však obrazové zpracování EBSP, tedy určení jednotlivých Kikuchiho linií. To je provedeno zpracováním obrazu pomocí Houghovy transformace:

$$\rho = x \cos(\theta) + y \sin(\theta) \quad (2)$$

Kde: x, y = souřadnice bodů v kartézském souřadnicovém systému obrazu, ρ = euklidovská vzdálenost hledané přímky v rovině x, y , θ = úhel mezi průvodičem ρ a osou x . Možný zápis bodu definovaného souřadnicemi x a y je sinusoida v rovině ρ, θ . Průnik více sinusoid (náležících více bodům x, y) je bod o parametrech ρ, θ , které definují přímku v rovině x, y která prochází oběma zkoumanými body [52]. Takto jsou při zpracování obrazů hledány přímky. Reálně se však využívá Radonova transformace, která je upravena pro práci na obrazech se stupni šedi, oproti Houghově, která pracuje jen na binárních obrazech.

Při dalším vyhodnocování difraktogramů jsou zaznamenány tyto parametry [54]:

Úhly mezi difrakčními pásy – odpovídají úhlům mezi osnovami difraktujících rovin.
Šířka difrakčních pásů – úměrná převrácené hodnotě vzdálenosti rovin difraktující osnovy.

Gradient jasu na hranici difrakčních pásů (ostrota) – spojován s elastickou deformací krystalové mřížky.

Průsečky difrakčních pásů (osy zón) – změny jejich vzdáleností představují měřítko elastických pnutí v mřížce.

Celkový kontrast difrakčních pásů vůči pozadí – udává množství dislokací ve vzorku.

Z těchto dat se vytváří tzv. *Match unit*, ta je používána pro porovnání experimentálních dat s mřížkovými rovinami podobných parametrů předpokládaných fází za účelem indexování a také pro simulaci EBSP pro určení přesnosti měření. Do *Match unit* se vkládají následující data [52]:

hkl – krystalografické indexy difrakčních rovin.

d_{hkl} – vzdálenost rovin difraktující osnovy

n_{hkl} – normální vektor difraktující osnovy.

I_{hkl} – intenzita difraktujících rovin.

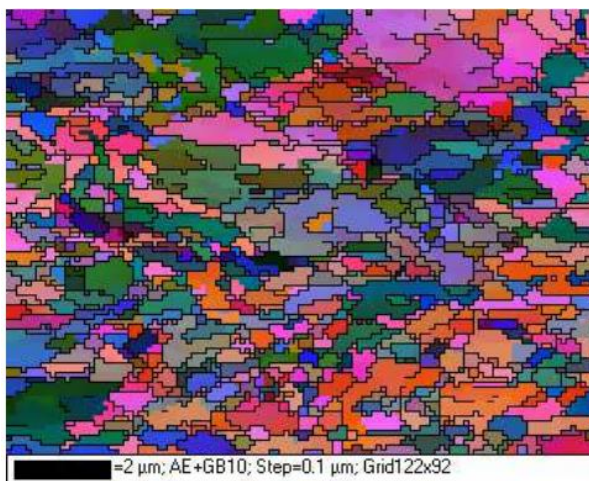
n_i, n_j – úhly mezi osnovami difraktujících rovin

Pro indexování se nejvíce používají parametry n_i, n_j a d_{hkl} . Parametr I_{hkl} je používán jako prahová hodnota pro určení počtu vyhodnocovaných difrakčních rovin v *Match unit*.

Spolu s *Match unit* je další základní zaznamenaná informace také fáze vzorku v daném bodu. Příslušný EBSP je porovnán s dalšími v databázi a fáze je určena jako nejbližší shoda. *Mean Angular Deviation* (MAD) udává shodu skutečného a simulovaného EBSP číselnou hodnotou, která je průměrná shoda jednotlivých Kikuchiho linií. *Band Contrast* (BC) parametr kvality snímku udávající průměrný kontrast jednotlivých Kikuchiho linií s pozadím. Parametr se udává v číselné hodnotě od 0 do 255, parametr lze zobrazit v černobílém spektru a získat tak kvalitativní mapu mikrostruktury. Protože kvality EBSP na hranicích zrn je malá, zobrazují se jako černé. Posledním parametrem je *Band Slope* (BS), jedná se také o parametr kvality. Udává maximální gradient intenzity na hranicích Kikuchiho linií číselně. [52] [53]

Výše zmíněná data jsou zaznamenána ve formě tabulky a často přenesena na další zařízení, vybavené požadovaným softwarem, kde probíhá jejich vyhodnocování a analýza, zatímco SEM je uvolněn pro další měření. Často prováděnou je analýza velikosti zrn. Pro každý měřený bod je známý úhel natočení krystalové mřížky, hranice je tedy určena mezi každými dvěma body, jejichž rozdíl orientací převyšuje definovanou hodnotu. Díky znalosti fáze a pozice všech měřených bodů lze rozlišit i některé typy hranic, jako dvojčatní a nízkouhlové

hranice. Pro klasické měření průměrné velikosti zrn je možné použít čárové scany, které je možné provést do hodiny. Lepší informace poskytuje určení obsahu jednotlivých zrn z orientační mapy (Obr. 20). Pro každé zrn je tak možné určit obsah, ekvivalentní poloměr kruhu, poměr stran vložené elipsy, počet sousedních zrn a vnitřní deformace natočením mřížky.



Obr. 20 Orientační mapa s vyznačenými hranicemi (min úhel dezorientace 10°), feritická ocel [54].

Tyto mapy mohou být použity k vizuálnímu přenosu různých charakteristik mikrostruktury materiálu pomocí dvourozměrného obrázku. Kromě velikosti a tvaru zrn, je často mapována textura (převažující orientace), distribuce zrn dané orientace, stav napětí nebo typ a distribuce hranic zrn. Jednotlivé pixely jsou vybarvovány buďto podle daného pixelu EBSD, nebo podle místní supiny (např. zrn), nebo v porovnání s referenční hodnotou. Na jedné mapě je tak možné kombinovat více těchto parametrů, jako například barva určena orientací a světlost parametrem BC. Nejčastěji používané parametry pro tvorbu map jsou [52]:

Parametr kvality, nejčastěji BC, jehož číselné hodnotě odpovídá světlost pixelu, zobrazuje hranice zrn tmavě a díky vysoké citlivosti na orientaci mřížky dává sousedním zrnům rozdílné odstíny šedi. Také často používaný je parametr BS, který je citlivější na stavy napjatosti. Například umožňuje rozlišit ferit od téměř kubického martenzitu.

All-Euler, je parametr přiřazující stupně světlosti podle stupně natočení jednotlivých úhlů vůči referenční pozici. Tento parametr se běžně používá pro obecné znázornění mikrostruktury vzorku. Nedostatkem tohoto parametru je obtížnost intuitivně určit natočení mřížky podle barev a také „blízkost“ úhlů 0 a 360, které mají výrazně rozdílnou světlost, může způsobit chybné zobrazení.

Inverse Pole Figure, je parametr zobrazující krystalografickou orientaci referenčního směru, která se liší pro rozdílné orientace zrn. Jednotlivým hlavním směrům jsou přiřazeny barvy, např. kubická mřížka $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ jsou červená, zelená a modrá, a další směry jsou definovány kombinací barev. Tento parametr netrpí nedostatky předchozího, ale neudává rotaci kolem referenčního

směru. Nejčastěji využíván pro vláknité textury a určení převažující orientace vůči danému směru.

Textura, tento parametr funguje podobně, jako předchozí, ale barevný ooctím se odvíjí od rozdílu orientace dané mřížky vůči vybranému referenčnímu směru. Vhodný pro sledování deformovaných zrn.

Mezi další často využívané parametry patří: velikost zrn, vnitřní rozdíly orientace mřížky v zrnech, typy hranic podle úhlu natočení, speciální hranice a další.

6.4 Použití technologie EBSD

V porovnání s dalšími technologiemi pro získání dat o krystalografické struktuře a orientaci vzorků, je metoda EBSD nejrychlejší a nejspolehlivější. Oproti optickým metodám poskytuje přesná 3D data o orientaci fází, a je plně funkční pro fáze všech symetrií, i izotropní [56]. Prostorové rozlišení v řádu jednotek mikronů (/20nm [52]) je výrazně lepší, než rozlišení dosažitelné konkurenční metodou *Selected Area Channeling* [56]. A produktivita je také výrazně vyšší, v jedno denním měření je možné získat data v desítkách tisíc měřených bodů (rychlost snímání až 100 bodů /s na dobře připraveném vzorku kubické mřížky [52]). Porovnatelné data o výborném rozlišení je možné získat i technologií Transmission Electron Microscopy, tato technologie však vyžaduje výrazně přípravu vzorků [56]. Dostupná oblast je tak podstatně menší, než u metody EBSD.

Mezi nedostatky této metody patří citlivost na přípravu vzorku, je potřeba provádět chemické leštění následně po mechanickém, které může poškodit vzorek do hloubky interakce s elektronovým paprskem. Problémy také způsobují vodivé povlaky na izolantech, je nutné se jim vyhnout. Přestože metoda umožňuje skenování velkých oblastí, kvalita s rostoucí oblastí klesá, v důsledku změny úhlu dopadu paprsku a získané snímky jsou obtížně indexovatelné [56]. Tento problém je možné obejít aparaturou na pohyb vzoru, to však výrazně snižuje rychlost skenování. Často je pro zvýšení rychlosti nutné snížit rozlišení, vysoká přesnost měření je potřeba jen pro měření napětí a malých natočení mřížky, pro zjištění textury jsou nižší nároky [52].

Díky výše popsaným vlastnostem se metoda EBSD stala základem pro zjišťování mikrostruktury materiálů v různých odvětví výzkumu. Metoda je využívána pro analýzu struktury a napětí svarů hliníkových slitin svářené technologií třením s promísením [52]. Také je aplikována pro studium precipitace zpevňujících fází molybdenových ocelí a vzájemné orientaci feritických a austenitických fází duplexních ocelí [55], nebo při studiu tenkých povlaků. Využití metody EBSD se také rozšířilo mimo studium materiálů a je využívány v elektronice, nebo např. geologii, archeologii či forenzních vědách [53].

7 Obrazová analýza

Obrazové zpracování, analýza a přístrojové vidění

Lidem je přirozená snaha o usnadnění své práce a zlepšení její efektivity a produktivity. Za tímto účelem byly vyrobeny první nástroje a nové výrobní technologie např. zavedením manufaktur. V moderní době na sebe tato snaha vzala podobu nejdříve mechanizace a následně i automatizace výrobních procesů a vyústila vývojem umělé inteligence. Tedy stroje, který je schopen vnímat své okolí a na jeho základě činit rozhodnutí. Od možnosti ekvivalentně zaměnit člověka s robotem jsme však ještě daleko a je třeba nejprve překonat celou řadu technických problémů. Jedním z takových problémů je strojové vidění.

Zrak je náš nejdůležitější smysl, skrze který přijímáme největší množství informací o okolním světě a jeho fungování. Zisk užitečných informací z obrazu je pro nás instinktivní a velmi jednoduchý, pro stroje naopak velmi obtížný. Aby stroj mohl rozeznat objekt na obrazu, musí být schopen jej nejprve odlišit od pozadí a jiných objektů, a najít schodu s jedním z modelů v jeho databázi. A to je nutné provést se silně omezeným množstvím dat, která byla ztracena při redukci trojrozměrného prostoru na dvourozměrný obraz [57]. Což značně komplikuje rozlišení překrývajících se objektů. Také je ke správné interpretaci nutný kontext, např. měřítko, aby nedošlo k záměně např. buněčného jádra na mikroskopickém snímku s jezerem ze satelitního. Dále je zde vliv samotného světla, odrazivosti objektů a mnohé další – fyzikální tvorba obrazu je zanedbána, sleduje se pouze tvarová podobnost.

Všechny operace a procesy, které se snaží tyto problémy překonat a poskytnout tak přístrojům zrak spadají mezi obrazové zpracování, analýzu a přístrojové vidění. Mezi jednotlivými oblastmi nejsou pevně definované hranice, obecně lze rozlišovat tři oblasti podle vstupních a výstupních dat a náročnosti operací [58]:

- *Low-level* – probíhá bez znalostí o obsahu obrazu. Jsou to primitivní funkce předzpracování obrazu jako např. odstranění rušení, komprese, zaostření, kontrast. Vstupní i výstupní data jsou většinou ve formátu obrazu.
- *Mid-level* – segmentace (oddělení jednotlivých objektů od pozadí a sebe navzájem), popis objektu (redukování do formy vhodné pro další zpracování – zachová jen užitečná data), klasifikace objektů (porovnání s modely). Vstupuje obraz, výstupní data jsou získané atributy jednotlivých objektů.
- *High-level* – „porozumění“ rozpoznávaných objektů, jejich vztahů, dynamiky a předpovědět jejich další chování. Konečně reagovat – simulovat kognitivní funkce.

Jednotlivé procesy ze všech úrovní probíhají současně. Pokud se například aplikovaný model shoduje s objektem pouze částečně, opakují se nízké úrovně

operace ve sporné oblasti a hledají informace užitečné pro používané operace na vyšší úrovni [58]. Celý proces takto iteruje mezi jednotlivými úrovněmi. Na vyšších úrovních je však stále nezbytný lidský pracovník, který podle zkušenosti stanoví sekvenci potřebných operací.

7.1 Digitální zpracování obrazu

Jak bylo uvedeno výše, digitální zpracování obrazu je užití počítačových algoritmů používaných pro modifikace obrazu. Využívá pouze nízko a středně úroňových operací, které lze poměrně jednoduše naprogramovat. Je proto běžně využíváno v širokém spektru aplikací mimo přístrojové vidění, kde je analýza obrazu zajištěna lidským pracovníkem. Například v medicíně, kartografii, nebo také v této práci, kde je počítač využit k nalezení anomálií na obraze a proměření jejich rozměrů.

7.1.1 Digitální reprezentace obrazu

Sledovaný signál je zapisován jako matematická funkce závislá na určitých proměnných. Jedna proměnná může reprezentovat časovou závislost, dvě proměnné polohu a tři zaznamenávají objem těles. Je možné použít i více proměnných. Funkce nese určitý fyzikální význam přijímaného signálu, například světlost, tlak, vzdálenost nebo jiné lidskému oku neviditelné záření. Výchozí hodnota funkce se také liší podle potřeby, pro černobílý obraz je postačující skalár, u barevných se využívá vektor [58]. Funkce signálů mohou být tři typů, a to kontinuální (obor hodnot i definiční obor jsou kontinuální), diskrétní (má diskrétní definiční obor) a digitální (obor hodnot i definiční obor jsou diskrétní) [59]. Pro počítačové zpracování signálu je zapotřebí digitální funkce, obraz je tedy digitalizován.

Digitalizace probíhá záznamem hodnot funkce signálu na vzorkovací síti. Jedná se o síť bodů, ve kterých je zaznamenána hodnota funkce a udává tak výsledné rozlišení obrazu. Tyto body se tak stanou nejmenší rozlišitelné prvky obrazu, označují se jako obrazové elementy, nebo pixely. Vzorkovací síť se většinou používá čtvercová, někdy také hexagonální. Diskrétní hodnoty obrazové funkce jsou zajištěny kvantizací, která rozdělí hodnoty funkce do intervalů. Počet intervalů musí být dostatečně velký, aby nedocházelo ke vzniku falešných kontur. Tomu se brání i používáním kvantizačních intervalů o různých velikostech podle pravděpodobnosti výskytu hodnot [59], tedy menší rozlišení v oblastech s méně častými hodnotami. Nakonec je digitalizovaný obraz zapsán, nejčastěji do matice $M \times N$ (Obr. 21), kde M a N je počet řádků a sloupců vzorkovací sítě a uvnitř jsou kvantizované hodnoty funkce [58].

$$\begin{bmatrix} f(x_0, y_0) & f(x_1, y_0) \\ f(x_0, y_1) & f(x_1, y_1) \end{bmatrix}$$

Obr. 21 Ukázka maticového zápisu digitální obrazové funkce [59].

7.1.2 Vlastnosti obrazu

Metrické a topologické vlastnosti obrazu se v důsledku digitalizace chovají odlišně, než v nám známém spojitém prostoru. Například vzdálenost lze měřit hned několika způsoby. Euklidovská vzdálenost (D_E) ale nutný výpočet s odmocninou příliš komplikuje výpočty. Používá se tedy tzv. city block vzdálenost (D_4), která udává nejmenší počet pixelů, uvažujeme-li pouze pohyb rovnoběžný s osami x a y . Nebo se využije tzv. šachovnicová vzdálenost (D_8) [58]. Která pracuje stejně jako předchozí, ale navíc uvažuje i diagonální pohyb. Další důležitou vlastností je způsob určení sousedních pixelů 4 / 8, které určují cesty – oblasti [59]. Existuje mnoho dalších charakteristik obrazu, které však nejsou stěžejní pro tento projekt.

Histogramy jsou často používané charakteristiky obrazů, je to jediná snadno dostupná globální informace o celém obrazu. Jedná se o záznam distribuce číselných dat, udává množství pixelů spadající svou hodnotou do jednotlivých kvantizačních intervalů. Je to odhad pravděpodobnosti distribuce původní souvislé funkce [58]. Používá se pro vhodnou volbu osvětlení, při snímání obrazu nebo při definování kvantizačních úrovní. Také se používají při segmentaci pro správnou volbu a použití prahování. Je nutné mít na paměti, že histogram udává pouze počty pixelů o dané světlosti a neobsahuje žádné informace o jejich rozmístění, mohou se tak shodovat histogramy více různých obrazů [57]. Histogramy se zobrazují jako sloupcové grafy s kvantizačními indexy na ose x a četností na y . Výskyt vysokého počtu lokálních maxim a minim komplikuje zpracování, histogramy se proto často předzpracují lokálním vyhazováním [58].

7.1.3 Zpracování obrazu - segmentace

Prvně je nutné věnovat se kvalitě obrazu. K jeho poškozením rušením již během snímání obrazu, jeho přenosu nebo při následném zpracování. Kvalita obrazu pak definuje stupeň degradace vlivy rušení. Požadovaná kvalita se dovíjí od zamýšleného využití obrazu a určuje se několika různými metodami, ať už subjektivními, nebo objektivními. Pro přesné kvalitativní zpracování se používají objektivní metody [58]. Může se jednat o porovnání s referenčním, často syntetickým, obrazem. Hledá se např. střední kvadratický rozdíl, ten ale není schopen zaznamenat výrazné globální rozdíly, jeho alternativou je maximální kvadratický rozdíl, nebo také vzájemná korelace [57]. Další možností je měření malých, nebo blízkých objektů v obraze. Používá se obraz černobílých paralelních čar, počet jejich dvojic na jednom milimetru udává rozlišení [58]. Rušení – degradace náhodnými chybami vzniká při snímání, přenosu, nebo dalším zpracování obrazu je následně potřeba odstranit. Potlačení rušení v obraze je možné provést celkově metodami obnovy, pouze pokud jsou parametry rušení známy předem, pokud nejsou, je nutné použít lokální zpracování obrazu.

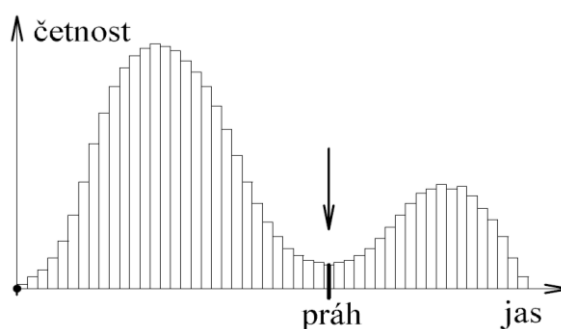
Nejčastěji používané jsou bodové operace, které v rámci předzpracování obrazu, pro usnadnění následných operací, potlačují informace nepotřebné pro

následné procesy zpracování či anýzy obrazu. Jednou z možností klasifikace těchto metod je rozdělení na Image enhancement, kde jsou zvýrazněny žádané vlastnosti obrazu a Image restoration, kde jsou naopak nežádoucí potlačeny. Bodové operace modifikují jas, který je v každém bodě funkcí stejného bodu původního obrazu (např. vyhlazování, ostření...). Výrazně tak mohou ovlivnit možnosti následného prahování [57]. Další velkou skupinou jsou geometrické transformace. Operace jako rotace, škálování nebo translace vzájemně přemísťují jednotlivé body obrazu. Jiné procesy se využívají k čištění obrazu od šumu a dalších vad [59]. Mohou pracovat bez žádných informací o obrazu, ale znalost typu rušení, nebo hledaných objektů výrazně pomáhá.

Nezbytným krokem pro další zpracování obrazu, tedy rozpoznání objektů a jejich vlastností a charakteristik, je extrakce objektů. Proces separace objektů od pozadí se nazývá segmentace obrazu. Nejčastěji se provádí na základě detekce kontur (hran), které jednotlivé objekty ohraničují, nebo na detekci celých oblastí, které reprezentují jednotlivé objekty. Oba postupy jsou široce využívány v praxi.

7.1.4 Detekce oblastí - prahování

Uvažujeme objekt jako souvislou uzavřenou oblast. Tato oblast je obklopena hranicí, která se skládá z hran (případně jediné zakřivené hrany). Hrana se dále skládá z jednotlivých bodů a právě nalezení těchto bodů je hlavní problém extrakce objektů v obrazu. Nicméně určení oblastí je také možné provést bez znalosti hranic, a to metodou prahování. První v sérii kroků slouží k převodu obrazu skládajícího se z odstínu šedi na tzv. binární obraz. Tedy obraz, kde obrazová funkce nabývá v každém pixelu pouze jedné ze dvou možných hodnot (1/0) [60]. Binární obrazy jsou vhodné, pro následné vyhodnocení obrazu pro segmentaci. Jedná se o nejjednodušší metodu detekce celých oblastí. V jednoduchých případech je to velmi rychlá ale i spolehlivá metoda. Předpokládá se, že pixely tvořící jednu oblast mají stejný, nebo podobný jas. Metoda spočívá v přiřazení příslušné hodnoty všem pixelům, jejichž hodnota světlosti spadá do stanoveného intervalu $\langle a, b \rangle$. Často se používá jen jedna hodnota – práh [58]. Pixely, jejichž hodnota světlosti je mimo interval, jsou vyhodnoceny jako pozadí.



Obr. 22 Bimodální histogram jasu – ukázka prahování. [59]

Metoda předpokládá existenci jednoho typu oblasti a pozadí s odlišnou světlostí. Pokud obraz nespĺňuje tyto předpoklady, je možné použít proměnné hodnoty prahu pro jednotlivé části obrazu. Běžná metoda určení hodnoty prahu je pomocí histogramu, kde se zvolí střední hodnota mezi světlostmi oblastí a pozadím, viz Obr. 22. Další metodou užívanou u komplikovanějších případů je tzv. Otsuova metoda, která minimalizuje odchylky mezi dvěma skupinami pixelů oddělených prahem. [57] Rozeznáváme následující typy prahů [60]:

Threshold above – pixely s hodnotou světlosti vyšší než práh jsou určeny jako součást oblasti, pixely s nižšími hodnotami jako pozadí.

Threshold below – metoda opačná předcházející. Pixely s nižší hodnotou jsou určeny jako oblast.

Threshold inside – pro tuto metodu je zvolen uzavřený interval, pixely do něj spadající jsou určeny jako součást oblasti a zbývající pixely jako pozadí.

Threshold outside – metoda opačná předcházející. Pixely uvnitř intervalu jsou určeny jako pozadí, pixely mimo stanovený interval jako oblasti.

Metody spojování a dělení oblastí – metody spojování oblastí začínají pracovat s malými oblastmi, někdy i jednotlivými pixely a následně tyto oblasti spojují do větších celků. Tento proces se opakuje, dokud jsou v obrazu oblasti, které se mohou spojovat. Dvě sousední oblasti jsou spojeny, pokud splní stanovené požadavky. Běžně se používají požadavky a stejnou, nebo podobnou světlost, texturu, nebo barvu a další [58]. Čím větší je délka společné hrany, měřena relativně k velikosti oblastí, tím více je spojení žádoucí. Dále mezi oblastmi nesmí být detekována zřetelná hrana (přerušované, nebo málo zřetelné mohou být tolerovány). Spojení může být zamezeno, pokud by měla vzniknout oblast nečekaného, nebo nežádoucího tvaru. Tato metoda je aplikovaná pomocí různých heuristických postupů, a dá se považovat za úspěšnou, avšak výpočetně náročnou [59].

Metoda dělení oblastí pracuje na opačném mechanismu, oproti metodě spojování. Proces začíná s jedinou oblastí – celým obrazem, který je postupně dělen na menší oblasti. K zastavení procesu dojde po splnění kritéria homogenity u všech oblastí. Dělení oblastí se běžně provádí modální metodou. Tato metoda používá pro posouzení homogenity oblasti histogram např. světlosti. Pokud má histogram více, než jeden vrchol, je vyhodnocen jako nehomogenní a dále dělen [59]. Pokud se nehomogenita výrazně neprojevuje na histogramu, používají se další metody, např. metoda diskriminantu používající střední hodnotu a rozptyl světlosti v oblasti.

Detekce rohů – rohy (vrcholy) oblastí jsou hojně zastoupeny v obrazech a je poměrně snadné určit jejich polohu. Rohy v obrazech často korespondují s rohy skutečných trojrozměrných objektů [59]. Díky těmto vlastnostem se rohy využívají

pro hledání oblastí. Velké množství detektorů rohů pracuje s úvahou, která tvrdí, že v místě rohu není v žádném směru nulová křivost.

7.1.5 Konečné zpracování

Provedením všech výše zmíněných procesů získáme čistý binární obraz s vyznačenými jednotlivými oblastmi. Finálním úkolem segmentace je rozlišit mezi těmito oblastmi původně hledané objekty. To je již relativně jednoduchý proces. Jednotlivé oblasti jsou zhodnoceny, zda splňují další požadované podmínky. Například mohou být objekty omezeny minimální či maximální velikostí, nebo také tvarem (např. stupněm kruhovitosti). Takto rozlišené objekty a jejich charakteristiky jsou pak předány vyšším procesům obrazové analýzy.

8 Praktická část

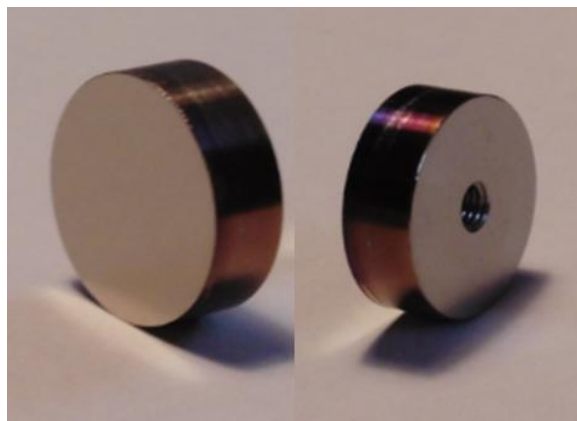
Cílem experimentální části této práce bylo vypracovat postup přípravy vyhodnocení titanových slitin dusíkem, za použití různých fluencí a teplot žíhání. Následně u vyrobených vzorku hodnotit kvalitu implantované vrstvy z hledisky výskytu určitých defektů vznikajících v důsledku lokálního přesycení povrchu dusíkem. A stanovit tak optimální pracovní parametry (fluenci a teplotu žíhání) pro řízení výskytu těchto defektů

Tato měření probíhala v rámci širšího kontextu výzkumu, např. měření koncentračního profilu, složení vrstvy, vnesené napětí, korozivzdornost apod. zastřešené prostřednictvím grantu: SGS18/173/OHK2/3T/12 – Nanokompozity na bázi titanu připravené technikami s řízenou depozicí energie iontových a elektronových svazků – Vlčák, P. (2018-2020)

Následuje popis použitých technologií a zařízení.

8.1 Příprava vzorků – substrát

Pro výrobu substrátů byl použit tyčový polotovar kruhového průřezu o požadovaném průměru. Jako materiál byl zvolen průmyslově čistý titan Tř. 2, pro vzorky z beta slitiny byla vybrána slitina Ti-35Nb-7Zr-5Ta. Polotovary byly nařezány bruskou s diamantovým kotoučem na požadovanou délku. Substráty byly válcového tvaru o průměru 14 mm a výšce 5 mm. Z důvodu implantace za zvýšených teplot bylo nutné zajistit pevné spojení substrátu s držákem v implantační komoře, substráty byly na jedné straně vybaveny závitem (Obr. 23). V dalším kroku byly substráty broušeny na klasické metalografické leštičce pod vodou při otáčkách 200 min⁻¹, hrubé broušení proběhlo ve třech krocích, nejdříve brusným papírem SiC o zrnitosti 4 000,



Obr. 23 Snímek použitého vzorku.

druhou operací bylo leštění na plátně trident diamantovou suspenzí o zrnitosti 1 μm . Konečnou operací bylo doleštování na plátně nanocloth leštící suspenzí OP-S, koloidní roztok siliky o zrnitosti 0,06 μm a peroxidu vodíku.

Jedním z úkolů tohoto projektu nad rámec této práce bylo zjistit jaké napětí je broušením vnášeno do povrchu substrátu, jestli může ovlivnit další vlastnosti vrstvy. Za tímto účelem byla část substrátů dále leštěna elektrochemicky pro odstranění ovlivněné vrstvy. Leštění proběhlo na elektrolytické leštičce LectroPol-5 od Struers, v elektrolytu = 600 ml Methanol, 360 ml Ethylene glycol monobutyl

ether, 60 ml Perchloric acid. Parametry procesu: teplota $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$, napětí $U = 30\text{ V}$, proud = 3 A, flow rate = 15, doba trvání $t = 40\text{ s}$.

V posledním kroku pře samotnou implantací byly substráty čištěny v ultrazvukové čističce Elmasonic S30H, prvně v lázni acetonu po dobu 15-ti minut a následně v lázni Isopropylalkoholu po dobu 20-ti minut.

8.2 Příprava vzorků – iontová implantace

Iontová implantace takto připravených substrátů byla provedena ve vysokoenergetickém implantátoru TecVac na ústavu fyziky ČVUT Fakulty Strojní v Praze (Obr. 24). Substráty byly mechanicky-závitem upevněny na rotační držák v implantační komoře. Dusíkové ionty byly na substrát urychlovány napětím $U_{ac} = 90\text{ kV}$ a dopadaly na povrch substrátu pod úhlem 90° . Proudová hustota iontového paprsku byla konstantní $J = 1,5\text{ }\mu\text{Acm}^{-2}$, rozdílná fluence byla zajištěna proměnnou dobou implantace. Proces implantace byl zahájen po dosažení a ustálení pracovních podmínek, základní tlak, minimální pro zahájení procesu, byl $p_z = 1 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$, ale pracovní tlak mohl být až $p_p = 7 \cdot 10^{-7}\text{ mbar}$. Ohřev substrátů byl zajištěn odporovými otopnými tělesy zabudovanými v držáku, teplota byla průběžně monitorována termočlánkem a výkon topného tělesa byl přiměřeně snížen, aby kompenzoval teplo přidané iontovým svazkem a zajistil konstantní pracovní podmínky.



Obr. 24 Použitý implantátor TecVac.

Vybrané teploty implantace (žíhání) jednotlivých sérií vzorků jsou pokojová teplota (zvýšena proudem iontového svazku), a zvýšené teploty $T = \{400, 600\}\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teplota byla omezena z důvodu zajištění stabilního systému, nesmí dojít k překročení transformační teploty beta slitiny a zpětnému rozkladu nitridů TiN na Ti_2N , který je indukován zvýšenou teplotou. Jako maximální teplota tedy bylo stanoveno $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teplota $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla zvolena pro zajištění dostatečně výrazného rozdílu vlastností povrchové vrstvy. Vybrané hodnoty fluence pro jednotlivé série vzorků jsou $\Phi = \{1, 1,5, 3, 6, 9\} \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$. Vzorky o fluenci $\Phi = 6 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ byly vyrobeny pouze při pokojové teplotě. Implantace za zvýšených teplot neprobíhala z důvodu minimálních odlišností od vzorků řady A3, což bylo zajištěno v předchozím výzkumu.

Značení vzorků bylo provedeno pomocí písmene Alfa/Beta určujícího typ materiálu substrátu (CP titan a slitina Ti-35Nb-7Zr-5Ta v tomto pořadí), následovaného dvěma čísly. První reprezentuje fluenci v jednotkách $\times 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$, druhé číslo reprezentuje teplotu procesu implantace ve stovkách stupňů celsia. Případně písmeno R pro implantaci za pokojové teploty. Například A6/4 je vzorek z průmyslově čistého titanu třídy 2 implantovaný fluencí $\Phi = 6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$ při teplotě $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Přehled značení vzorků je zobrazen v následující tabulce.

Tabulka 4: přehled značení vzorků CP titanu tř. 2 a jejich pracovních podmínek.

Vzorek	Fluence [cm^{-2}]	Teplota [$^\circ\text{C}$]	Urychlovací napětí [kV]	Proudová hustota [μAcm^{-2}]	Pracovní tlak [mbar]
A1/R		/			
A1/4	$1 \cdot 10^{-17}$	400			
A1/6		600			
A1,5/R		/			
A1,5/4	$1,5 \cdot 10^{-17}$	400			
A1,5/6		600			
A3/R		/			
A3/4	$3 \cdot 10^{-17}$	400	90	1,5	$1 \cdot 10^{-6}$
A3/6		600			
A6/R	$6 \cdot 10^{-17}$	/			
/					
/					
A9/R		/			
A9/4	$9 \cdot 10^{-17}$	400			
A9/6		600			

Vzorky beta byly implantovány pouze za pokojové teploty a o fluencích $\Phi = \{3, 6, 9\} \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$. Vzorky jsou značeny B3/R, B6/R a B9/R. Tyto vzorky byly vyráběny v jiném projektu v širším rámci výzkumu, a nebyly k dispozici vzorky o nižší fluenci. Bylo však prokázáno, že hledané defekty se u vzorků s nižší fluencí nevyskytují.

8.3 Vyhodnocení experimentu – mikroskopie

Vyhodnocení hotových vzorků bylo provedeno na řádkovacím elektronovém mikroskopu. Světelný mikroskop nebyl použit z důvodu malých rozměrů hledaných defektů a nedostatečného zvětšení. SEM pracuje na obdobném principu, jako světelný mikroskop, ale zdrojem signálu je elektronový paprsek. Vlnová délka a tedy zvětšení jsou závislé na urychlovacím napětí, mikroskop dosahuje rozlišení až 10 nm [61]. Použitý mikroskop byl JEOL JSM-7600F vybaven Schottkyho termoemisní katodou (Obr. 25). Dosahuje rozlišení 1,0 nm, nebo 1,5 nm při urychlovacím napětí 15 kV resp. 1 kV. Umožňuje zvětšení 25 až 1 mil krát a urychlovací napětí v rozmezí od 0,1 kV do 30 kV. Dále je doplněn o detektor difraktovaných zpětně odražených elektronů a detektor energiového spektra charakteristického RTG záření. Umožňuje tak náhled do složení a struktury zkoumaného vzorku [62] [63].

Mikroskop má nízkoúhlový detektor zpětně odražených elektronů, výsuvný objektivový detektor zpětně odražených elektronů, výsuvný dělený detektor zpětně odražených elektronů, detektor difraktovaných zpětně odražených elektronů–EBSD (HKL NordlysS) a energiově disperzní X-ray detektor EDS (Oxford X-Max 50 mm²) [62] [63].

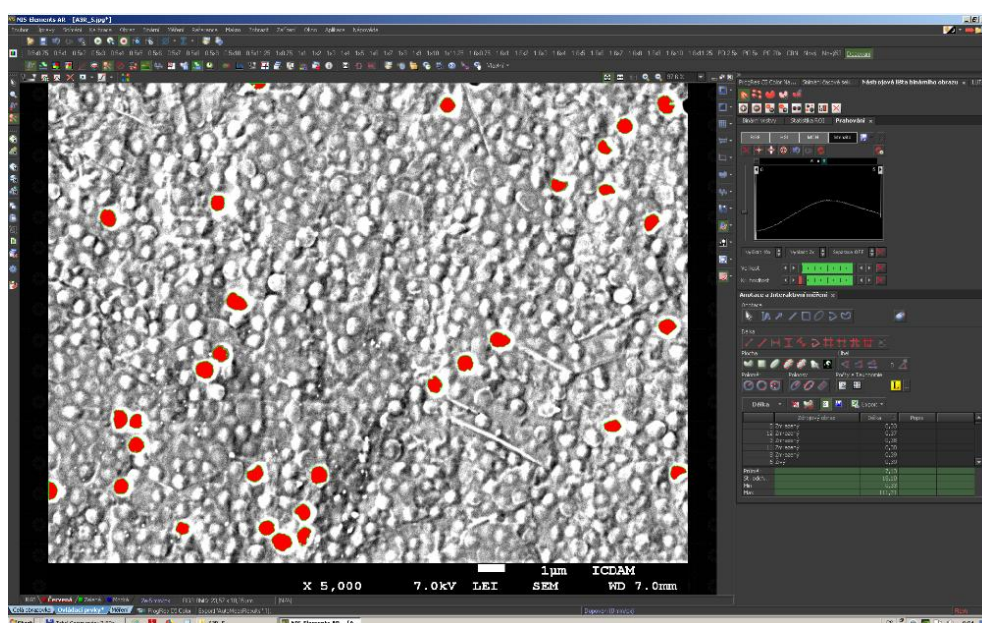


Obr. 25 Použitý mikroskop JEOL JSM-7600F.

Jednotlivé vzorky byly pod mikroskopem důkladně prohlédnuty a byla vybrána reprezentativní místa vhodná pro tvorbu snímku. Bylo pořízeno několik snímků zvětšení 5 000 x, které se projevilo jako nejvhodnější vzhledem k velikosti a rozmístění sledovaných defektů, a dále snímky o zvětšení 1 000 x a 20 000 x, případně další. Snímky byly pořízeny LEI detektorem, několik SEI detektorem. Vybrané snímky byly dále zpracovány a vyhodnoceny.

8.4 Vyhodnocení experimentu – NIS

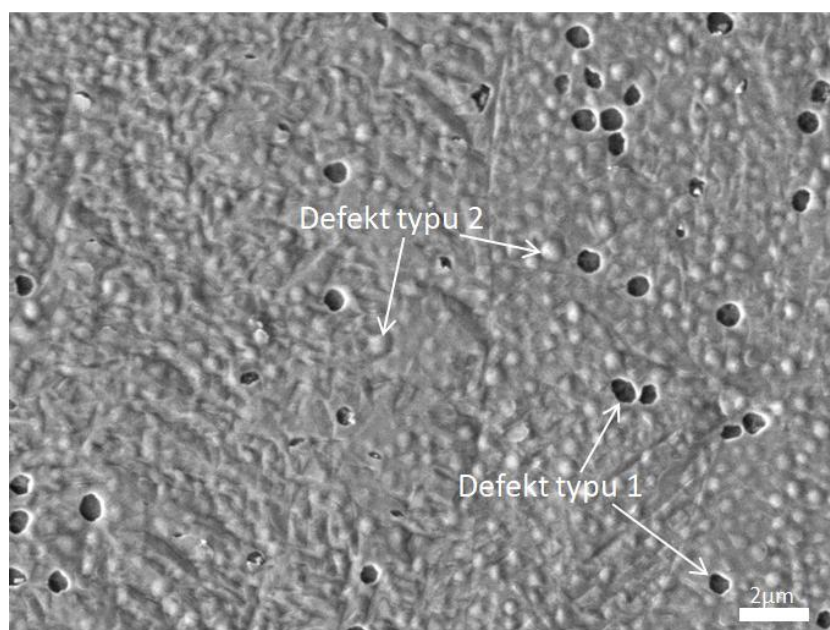
Pro vyhodnocení tohoto experimentu, byli vybrán software NIS od společnosti Nikon, jejichž zařízení bylo použito právě pro samotné měření experimentu. V softwaru Nikon instruments software – Elements je přenechána uživateli plná kontrola nad všemi funkcemi mikroskopu a kamery a tedy možnost ovládání motorizovaných mikroskopů (Obr. 26). Software je koncipován pro maximální pracovní tok a tak bez problémů zvládá multidimenzionální zobrazení. Dále podporuje zobrazení a pořizování snímků, ovládání periferních zařízení i správu a analýzu dat s možností až šesti parametrů [64].



Obr. 26 Ukázka pracovního prostředí Nikon instruments software – Elements.

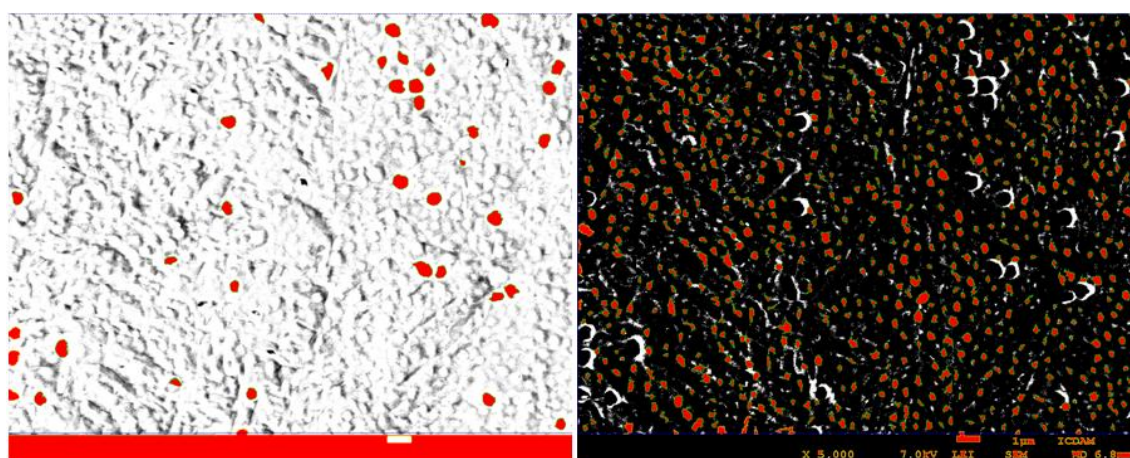
Software je možné dovybavit rozšiřujícími balíčky pro specifičtější použití. Při vyhodnocení naměřených dat, lze výstupní protokol exportovat formou elektronického dokumentu PDF anebo přímo formou tisku. NIS má výkonnou databázi snímků a umožňuje je uchovávat i s metadaty. Vyhodnocení dat lze exportovat také pomocí tabulky s výslednými hodnotami, anebo formou grafu [64].

Pořízené snímky vybrané pro vyhodnocení byly převedeny do formátu .jpeg, ve kterém byly vloženy do programu NIS. U obrazu byla ohraničena měřící oblast, odstranění popisků a kalibrační přímky. Dále byla provedena *rychlá kalibrace*, kde byla kalibrační přímka na snímku ohraničena a převedena na pixely.



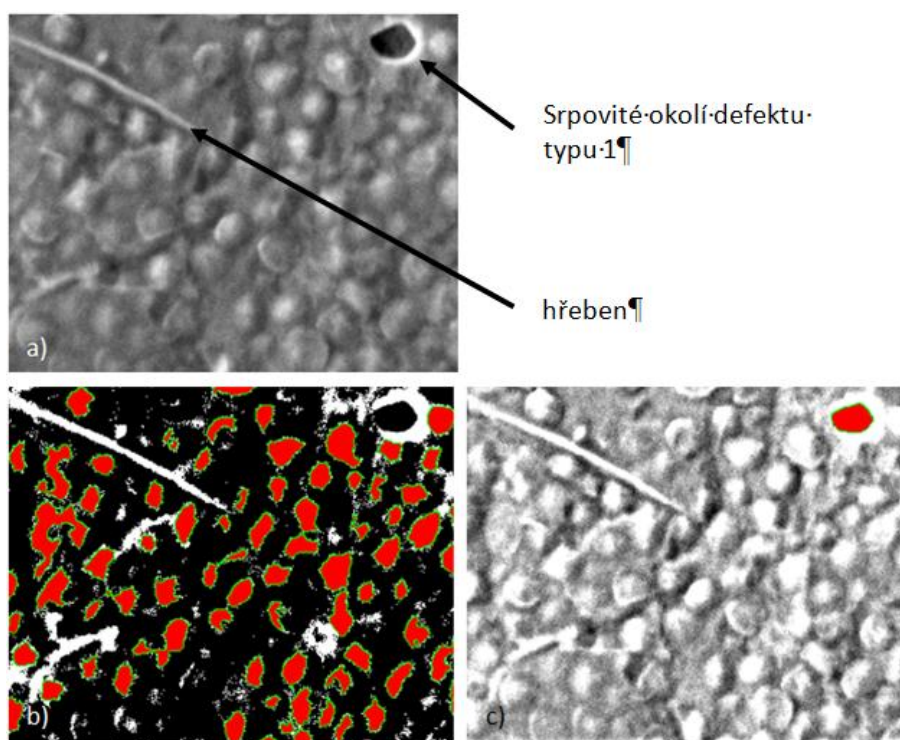
Obr. 27 Ukázka pořízeného obrazu vzorku A6/R_3, s vyznačenými typy defektů.

V následující operaci byl upraven kontrast obrazu. Jejím cílem bylo připravit obraz na segmentaci prahováním. Hledané defekty byly dvou druhů, jedny silně tmavé a druhé výrazně menší a zobrazené s vysokou světlostí. Nebylo tedy možné rozlišit oba typy defektů od pozadí najednou. Měření tedy bylo rozděleno do dvou fází, v první byly proměřeny defekty prvního typu (krátery) a ve druhé defekty druhého typu (puchýře), zobrazeno na Obr. 27. V první fázi byla celková světlost obrazu zvýšena, aby vynikly tmavé defekty prvního typu, zatímco defekty prvního typu splynuly s pozadím (Obr. 28). V druhé fázi byl použit opačný postup, a byly zvýrazněny defekty druhého typu, defekty druhého typu zanikly v pozadí.



Obr. 28 ukázka snímku vzorku A6/R_3 upraveného proměření defektů typu 1 (nalevo), a defektů typu 2 (napravo) – defekty jsou zvýrazněny červeně.

Následně byla nastavena prahovací hodnota (treshold below v první fázi a treshold above v druhé), kterou byly rozlišeny hledané defekty od pozadí, a byl vytvořen binární obraz. Byly označeny i oblasti, které nebyly hledanými defekty, např. hřebeny, nebo srpovitá okolí defektů typu jedna, které byly nakloněné a tedy s vysokou světlostí jak je vidět na (Obr. 29). Pro jejich eliminaci bylo rozeznání objektů limitováno dalšími požadavky, a to minimální kruhovitostí a velikostí. Jako hranice minimální velikosti oblastí byla stanovena hodnota plochy $0,5 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$. I tak nebylo možné odstranit všechny vady, a bylo tedy nezbytné obraz dále upravit a zbavit vad. Nežádoucí objekty byly odstraněny, blízké defekty se často jevily jako jedna oblast a byly tedy rozděleny. Některé defekty typu dva neměly po úpravě kontrastu dostatečnou světlost, aby byly odlišeny automaticky a bylo tedy nutné je naopak přidat. Tyto úpravy bylo nutné provádět ručně při porovnání s původním obrazem.



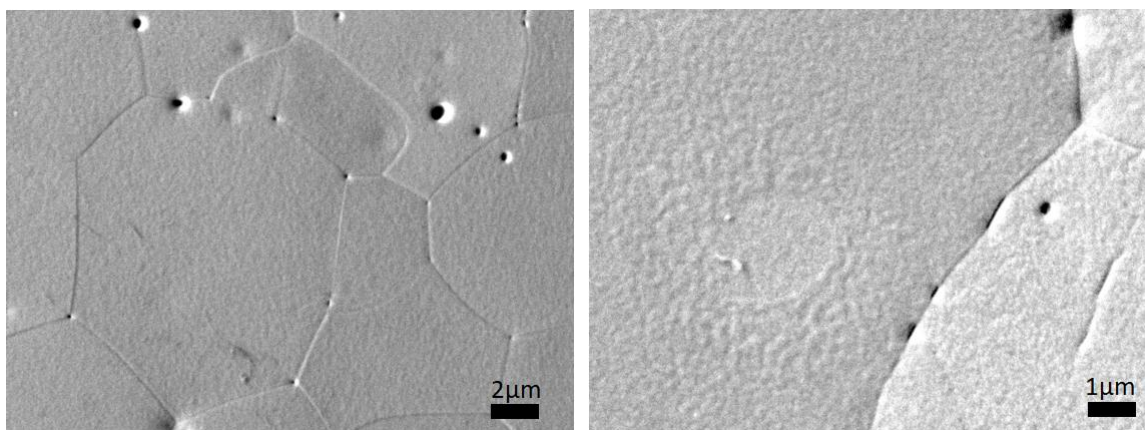
Obr. 29 Výřez a) původního obrazu A3/R_5 a binárních obrazů pro měření defektů typu 1 c) a typu 2 b) s vyjmutými nežádoucími objekty.

Závěrem bylo provedeno vyhodnocení získaného binárního obrazu. Byl vytvořen tabulkový záznam všech oblastí, jejich plochy a dalších charakteristik. Dále grafický záznam početního rozložení defektů dle velikosti. V některých specifických případech byly ještě z vyhodnocení vynechány některé nežádoucí objekty, které nebyly eliminovány předchozími operacemi. Pro možnost porovnání množství výskytu defektů mezi snímky s rozdílným zvětšením byla zaznamenána plocha snímku, celkové množství pozorovaných defektů daného typu bylo následně přepočteno na plochu. Získaná hodnota počtu defektů na mikrometr čtvereční pak byla porovnána.

9 Výsledky

V této části jsou uvedena získaná data o výskytu a množství hledaných defektů a následně nalezeny možné závislosti mezi množstvím a typem defektů a pracovními podmínkami – fluencí a teplotou procesu implantace, případně krystalickou orientací substrátu. Uvedené výsledky, pro jednotlivé vzorky a typy defektů, jsou pro názornost uvedeny společně, tím se však snižuje rozlišení rozložení velikostí jednotlivých defektů. Přesné výsledky jsou uvedeny v přílohách.

Na vyhodnocených vzorcích byly pozorovány mimo hledané defekty obou typů (krátery a puchýře) také praskliny (popsány později) a dále nový typ defektu (Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.). Jedná se o „dolík“ převážně kruhového tvaru, který běžně dosahuje průměru okolo 2 μm , výjimečně až 4 μm , nebo menších. Defekty se vyskytují stejně často v zrnech, jako na jejich hranicích, v takovém případě mohou defekty být deformovány ve směru hranice (Obr. 30). Přechod tohoto defektu na povrch vzorku je plynule zaoblen, na rozdíl od defektů typu 1, který je poměrně ostřejší, což naznačuje odlišný mechanismus vzniku defektu.

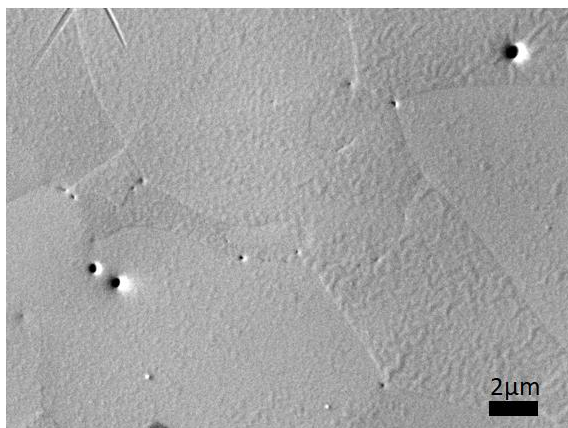


Obr. 30 pozorovaný defekt „dolík“ na vzorku A1/4_5 nalevo, a na vzorku A3/4_9 napravo.

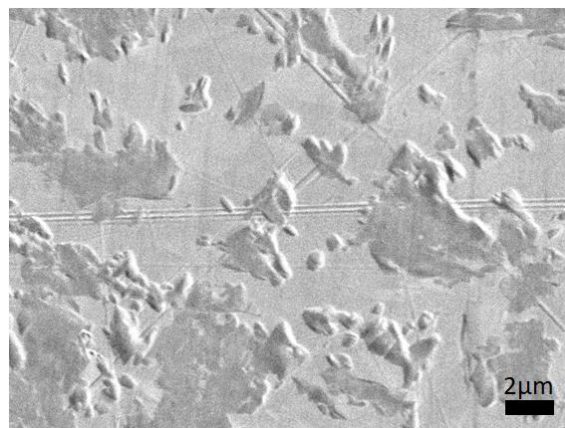
Tento defekt byl pozorován na vzorcích A1/4, A1/6, dále na vzorcích A3/4 a A3/6. Z řady vzorků o fluenci $\Phi = 1,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$ pouze A1,5/R, zbylé dva vzorky byly oproti výše zmíněným leštěny mechanicky, výskyt defektu tedy pravděpodobně nesouvisí s implantačním procesem. Jak bylo prokázáno pozorováním referenčních vzorků – neimplantované substráty.

Referenční vzorky jsou zobrazeny na následujícím obrázku. Na levé snímku je vidět hladký jednotlivý povrch se snadno odlišitelnými zrny (Obr. 31). Mírně rozdílné odleptání jednotlivých zrn mezi nimi tvoří hladké přechody. U mechanicky leštěných substrátů však došlo k nerovnoměrnému odleptání povrchu, mezi odleptanými ostrůvky a okolím je ostrý přechod (Obr. 32). Rýhy po brusivu jsou také patrné. Zmíněný defekt se vyskytuje pouze na substrátu leštěném

elektrolyticky, ne na mechanicky leštěném. Jedná se pravděpodobně o vměstek v základním materiálu, který je odleptán při elektrochemickém leštění. Při vyšších fluencích (řady A9) již defekt není patrný, potvrzeno dále experimenty nad rámec této práce, že technologie letění nemá vliv na výskyt defektů.



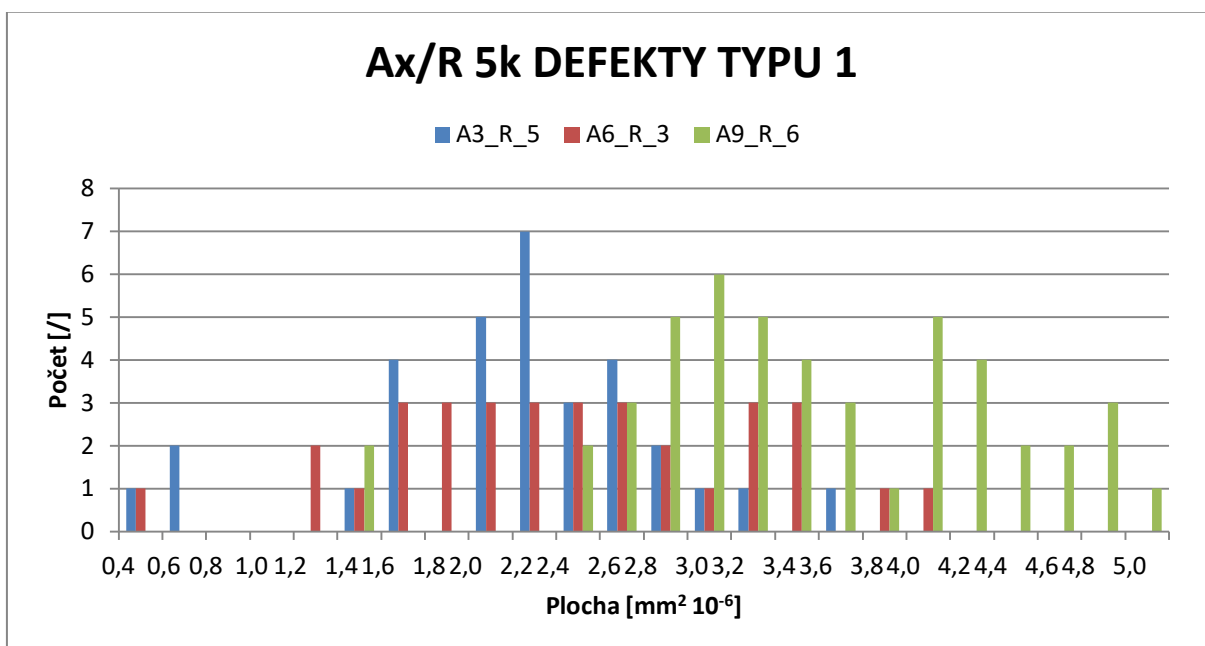
Obr. 31 Referenční vzorek – neimplantovaný substrát série A (CP titan) elektrochemicky leštěný



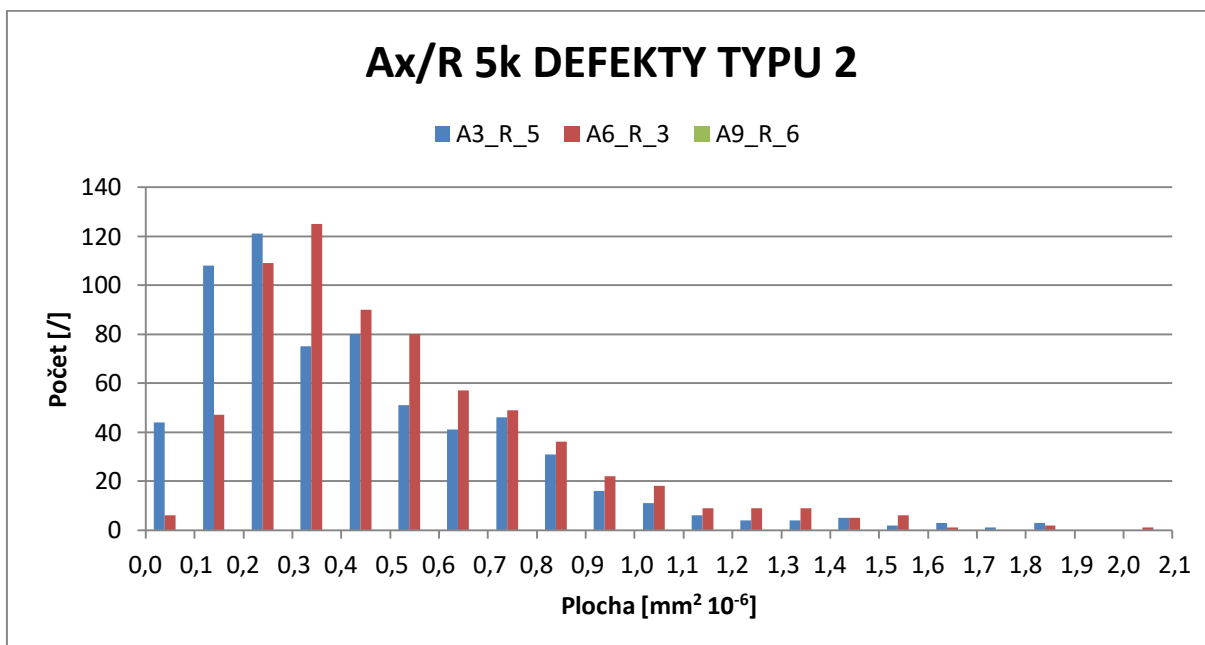
Obr. 32 Referenční vzorek – neimplantovaný substrát série A (CP titan) mechanicky leštěný

9.1 Výskyt defektů v závislosti na fluenci

Z vyhodnocených snímků bylo zjištěno, že u série A se oba typy defektů chovají obdobně. Na snímcích o nízké fluenci 1 a 1,5 nebyly pozorovány žádné hledané defekty. Defekty typu 1 byly pozorovány na vzorcích o fluenci 3, 6 a 9. Množství těchto defektů se mezi jednotlivými vzorky výrazně neměnilo, u snímku A3/R bylo zjištěno celkové množství defektů 32, u snímku A6/R bylo 33 a u snímku A9/R bylo 48 defektů typu 1 (zobrazeno na následujícím grafu). Mírný nárůst množství defektů byl zaznamenán jen u jednoho snímku, další snímky stejného vzorku jej nezaznamenaly. U snímku A9/R_7, který byl pořízen s menším zvětšením je množství defektů typu 1 přepočtené na plochu ($0,082 \mu\text{m}^{-2}$) shodné, u snímků A3 a A6 jsou defekty na plochu snímku rovny $0,072 \mu\text{m}^{-2}$ resp. $0,077 \mu\text{m}^{-2}$.



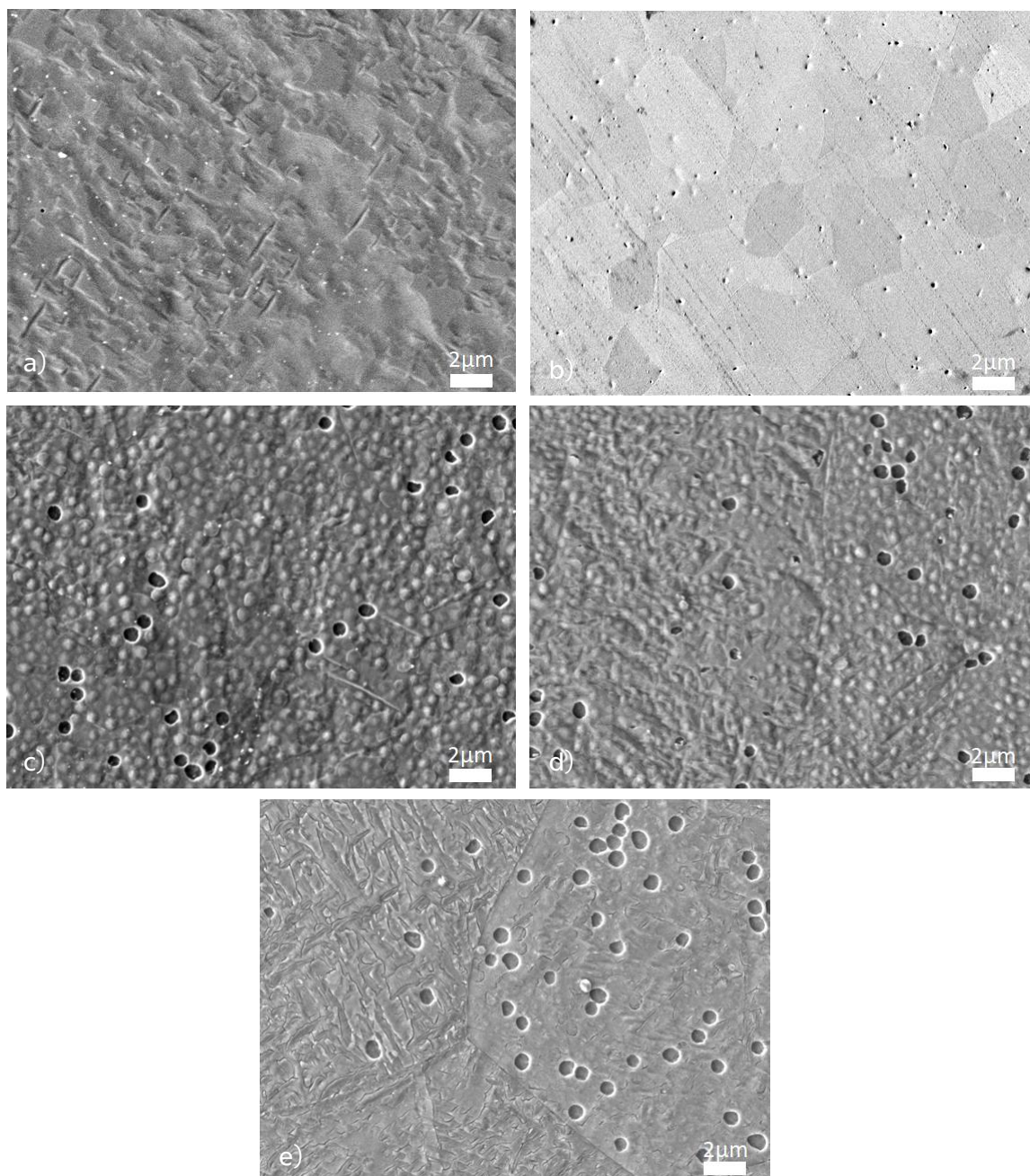
Dále je z tohoto grafu patrný mírný nárůst velikosti defektů u snímku A9/R_6, tento trend se také nepotvrdil u dalších snímků tohoto vzorku. Plocha defektu typu 1 se běžně pohybovala v rozmezí $(2 \div 3) \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$. Ve větších rozměrech, do $5 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$, nebo menších okolo $1 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$, se vyskytují v menších počtech.



Defekty typu 2 se chovají obdobně, jako defekty typu jedna, Jsou jen u vzorků s vyšší fluencí A3/R a A6/R, avšak nebyly pozorovány na vzorku A9/R. Celkové množství těchto defektů výrazně převyšuje množství defektů typu 1, u A3/R_5 bylo pozorováno 652 defektů a u snímku A6/R_3 681 defektů. Stejně jako u defektů typu 1 se s rozdílnou fluencí množství defektů výrazně nemění. Plocha

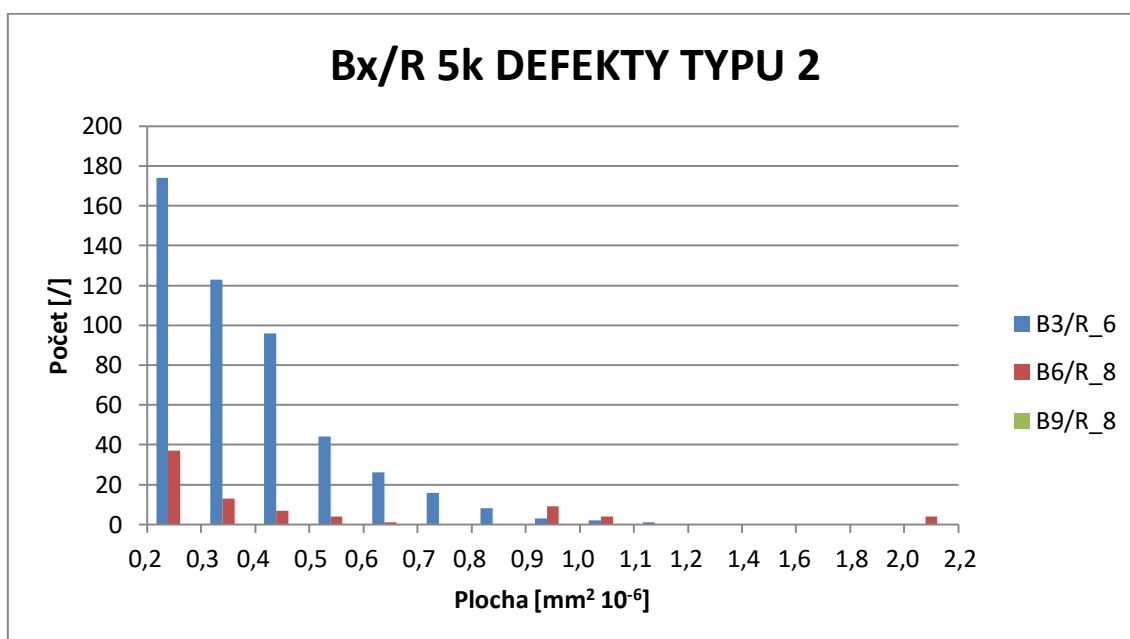
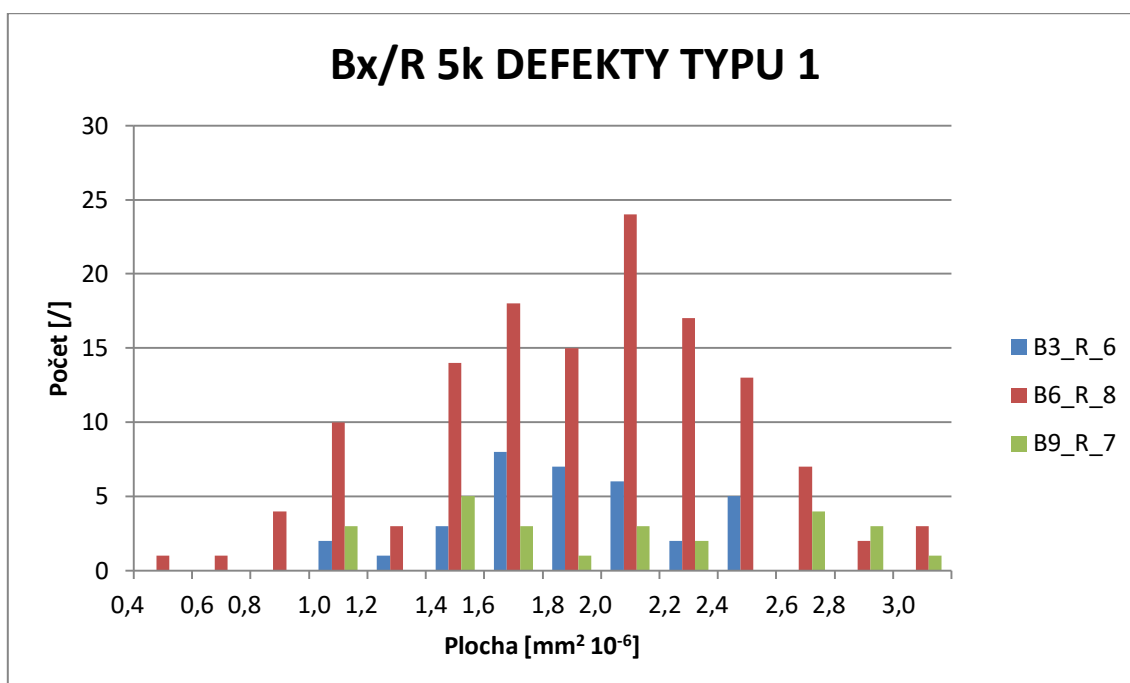
defektů typu 2 se běžně pohybovala v rozmezí $(0,1 \div 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$. Defekty se vyskytují i ve větších rozměrech, do $2 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$, množství takových defektů pak strmě klesá, šíře variací plochy těchto defektů je menší, než u typu 1.

Na následujícím obrázku (Obr. 33) jsou snímky jednotlivých vzorků implantovaných při pokojové teplotě, které byly vyhodnoceny v předchozích grafech.



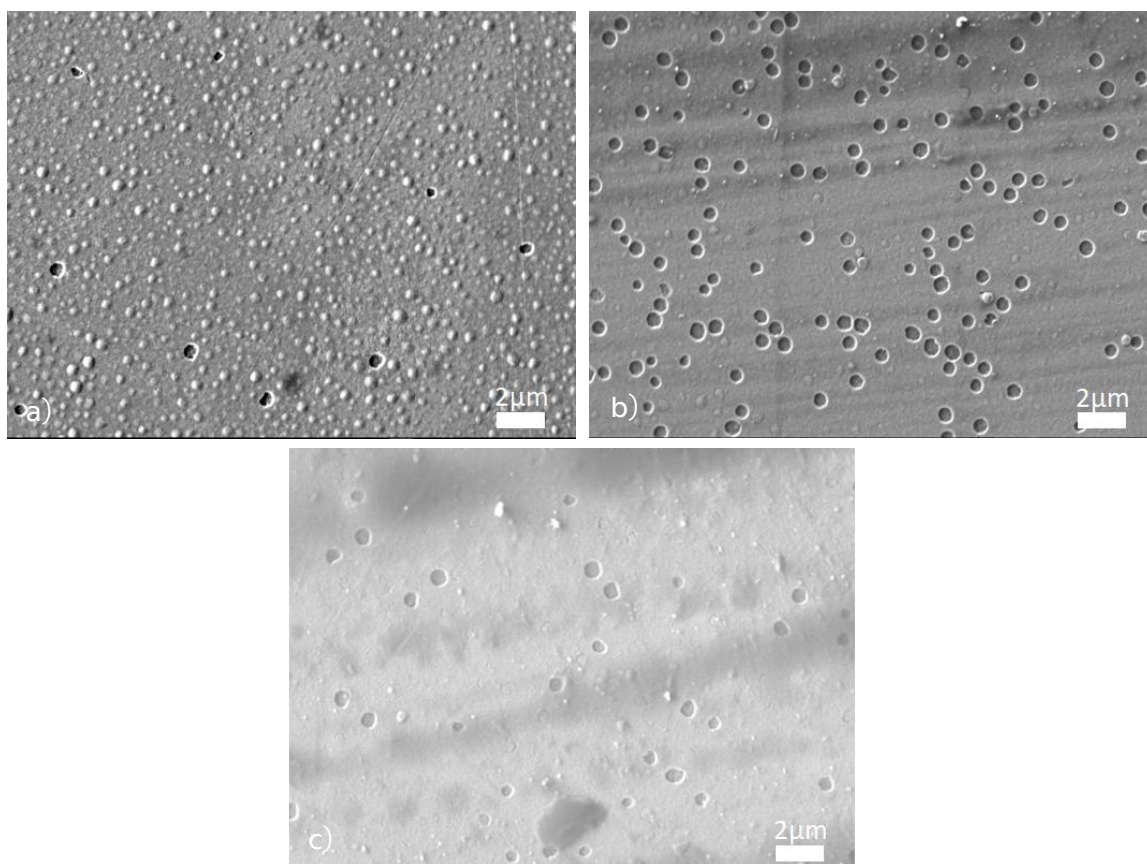
Obr. 33 Snímky vzorků implantovaných za pokojové teploty při fluencích:
a) A1/R, b) A1,5/R, c) A3/R, d) A6/R, e) A9/R

U série vzorků B, nebyly na snímcích B1 a B1,5 zaznamenány hledané defekty typu 1 ani 2. Defekty typu 1 byly pozorovány u vzorků s vyšší fluencí, ale jejich chování se odlišuje od vzorků řady A. byl pozorován příkrý nárůst počtu defektů z 34 na snímku B3/R na 133 na snímku B6/R a na snímku B9/R bylo pozorováno 31 defektů. Rozměry defektů se pohybují převážně mezi $(2 \div 3) \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$, a jsou shodné pro vzorky všech fluencí. Rozměry defektů se shodují s defekty pozorovanými v řadě A. Snímky vzorku A9/R byly pořizovány s časovým odstupem po implantaci, vzorek byl z větší části znečištěn, pravděpodobně oxidickou vrstvou. Práce předpokládá homogenní rozložení defektů na povrchu vzorku.



Defekty typu 2, pozorované na snímku vzorku B3/R, se chovají obdobně jako u řady A svou velikostí, i jejím rozložením. Bylo zaznamenáno 493 defektů převážně o rozměrech od $(0,2 \div 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$ a příkrým poklesem počtu u vyšších rozměrů. U vzorku B6/R bylo pozorováno obdobné chování defektu, ale výrazný pokles celkového počtu defektů na 49. Na vzorku B9/R nabyly zaznamenány žádné defekty typu 2.

Na následujícím obrázku (Obr. 34 Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.) jsou snímky jednotlivých vzorků implantovaných při pokojové teplotě, které byly vyhodnoceny v předchozích grafech.

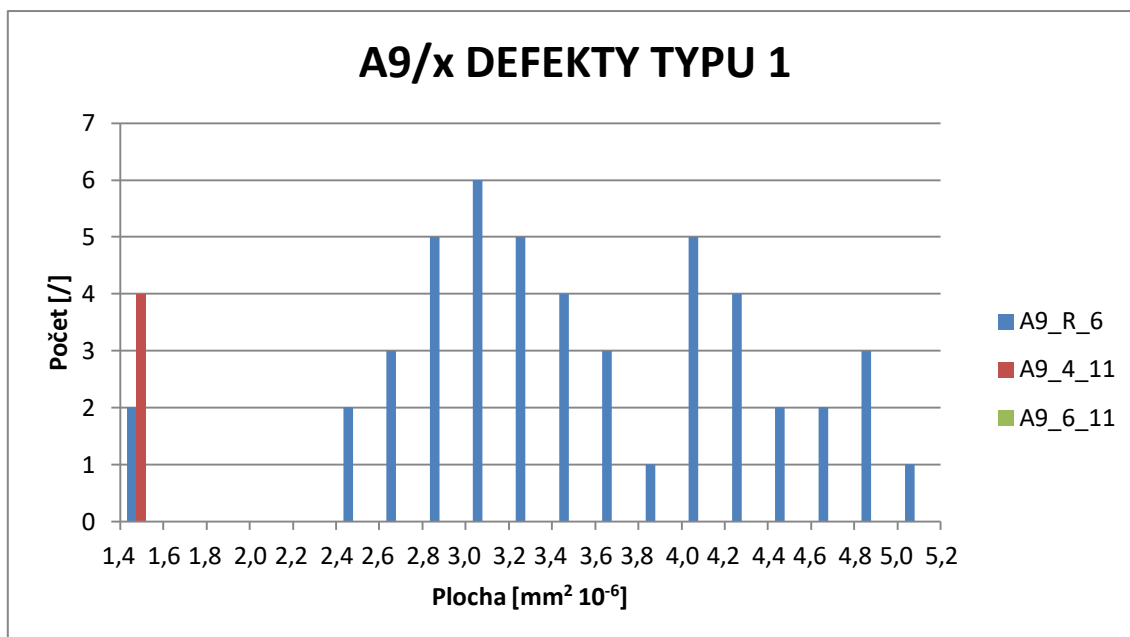


Obr. 34 Snímky vzorků implantovaných za pokojové teploty při fluencích:

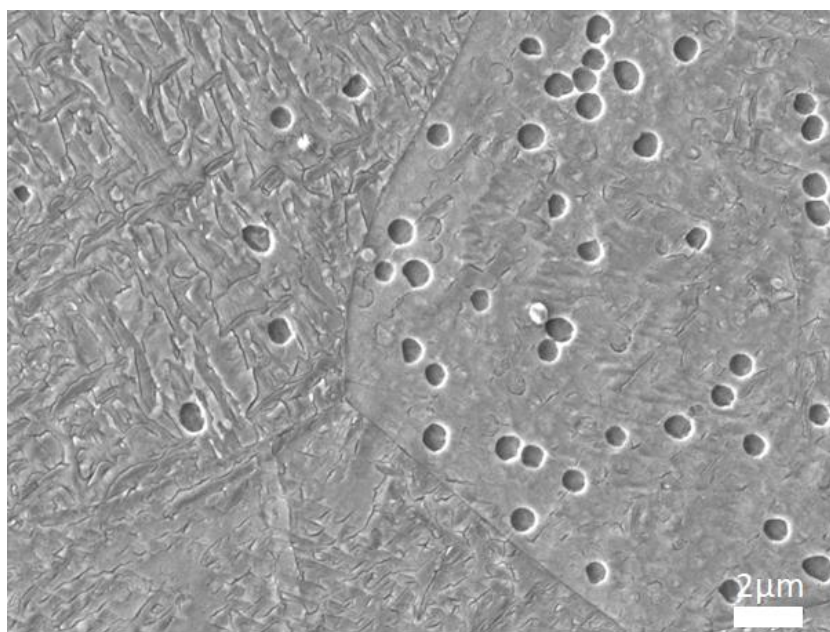
a) B3/R, b) B6/R, c) B9/R

9.2 Výskyt defektů v závislosti na teplotě

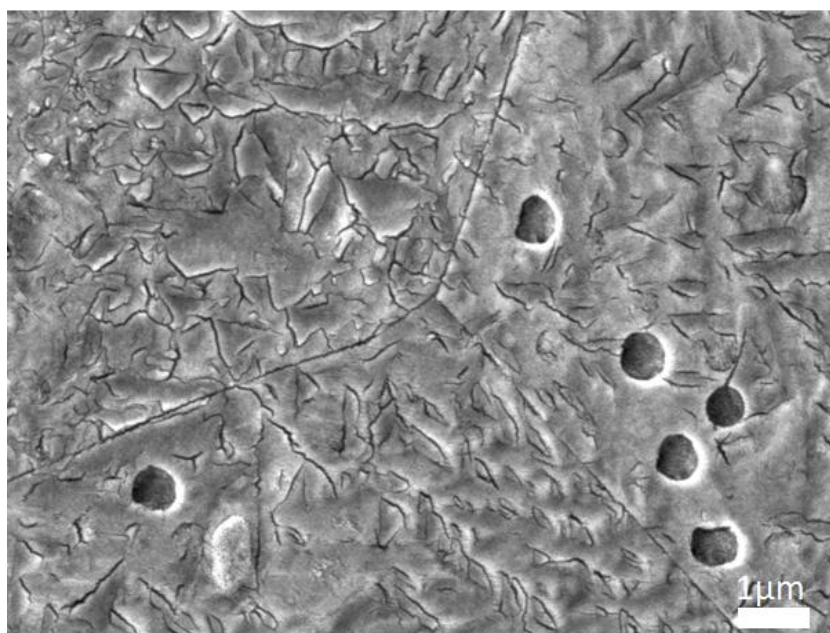
U vzorků implantovaných za zvýšené teploty byly pozorovány hledané defekty typu 1 a 2 jen u vzorku A9/4, a to defekty typu 1. Bylo pozorováno jen velmi malé množství defektů, v přepočtu na plochu snímku jsou defekty $0,072 \mu\text{m}^{-2}$, tedy řádově nižší, oproti vzorkům implantovaným za pokojové teploty. Velikost defektů typu 1 se neliší. Defekty typu 2 nebyly pozorovány u žádných vzorků implantovaných za zvýšené teploty.



Na vzorcích řady A9 byly oproti ostatním vzorkům pozorovány trhliny. Na vzorku A9/R (Obr. 35) byly zaznamenány dva typy trhlin. Jedním typem jsou zaoblené trhliny shodné velikosti a rohovitosti, jako defekty typu 1. Může se jednat o stopy po již odprášených defektech. Druhým typem jsou převážně lineární – lomené trhliny, často rozvětvené a spojované. Dosahují tak rozměrů od desetin mikrometru až po nízké jednotky mikrometrů, průměrně $0,5 \mu\text{m}$. Okraje těchto trhlin se jeví vyvýšené – vybulené oproti okolnímu povrchu, jak je vidět na detailu A9/R_10 (Obr. 36). Tyto trhliny hustě pokrývají povrch vzorku. (přepočet prasklin na plochu = $5,58 \mu\text{m}^{-2}$)

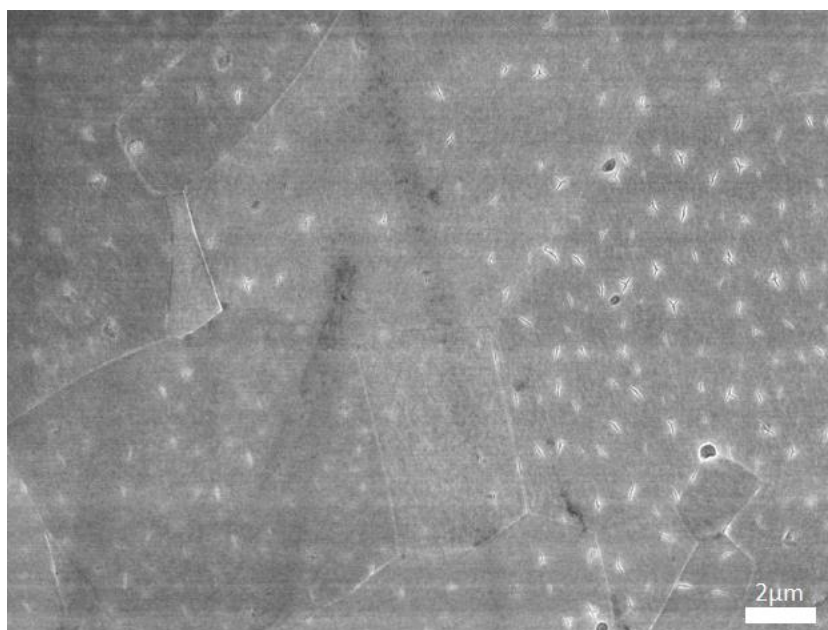


Obr. 35 A9/R_6

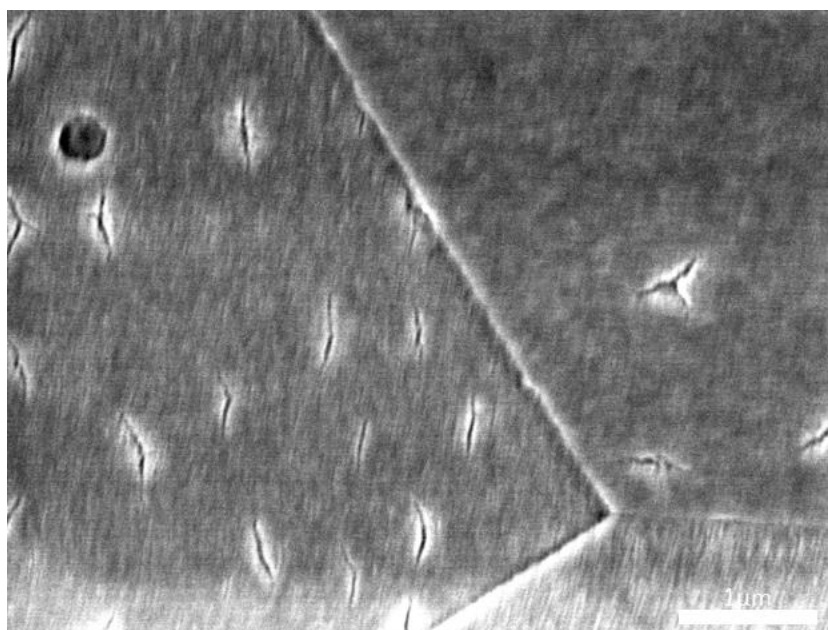


Obr. 36 A9/R_10

Na vzorku A9/4 byly také pozorovány trhliny (Obr. 37). Oproti předešlým jsou všechny podobné velikosti, průměrná délka = 0,48 μm , a navzájem vzdálené. Ojedinělé trhliny jsou rozvětveny do Y. Hranice trhlin jsou vyvýšené, vyboulené oproti okolnímu povrchu, viditelné na detailu vzorku A9/4_2 -Obr. 38. Trhliny se vyskytují v řádově nižším množství, oproti trhlinám za pokojové teploty. (přepočet prasklin na plochu = 0,66 μm^{-2})

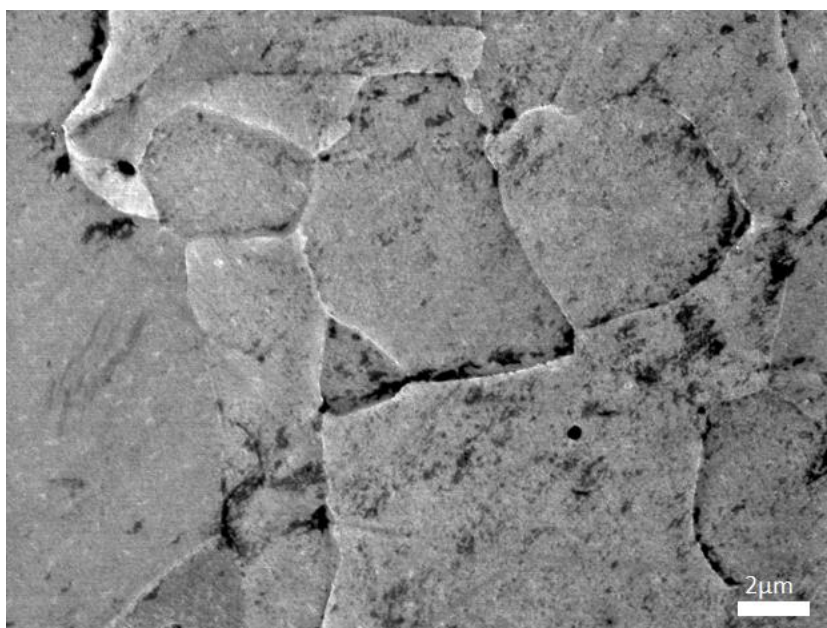


Obr. 37 A9/4_11

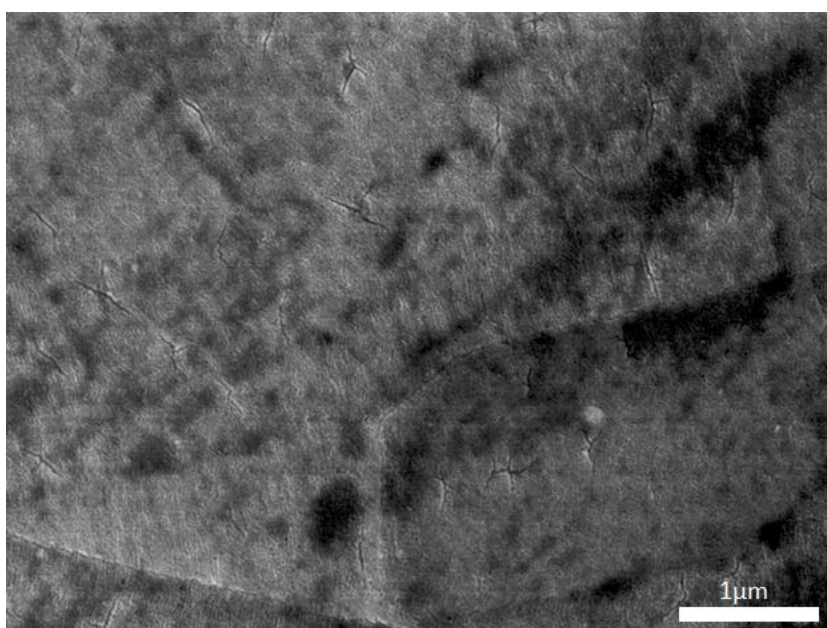


Obr. 38 A9/4_2

Na vzorku A9/6 (Obr. 39) byly zaznamenány obdobné trhliny, stejného tvaru, velikosti a množství, jak je vidět na detailu vzorku A9/6_12 na Obr. 40. (přepočet prasklin na plochu = $1,33 \mu\text{m}^{-2}$)



Obr. 39 A9/6_11

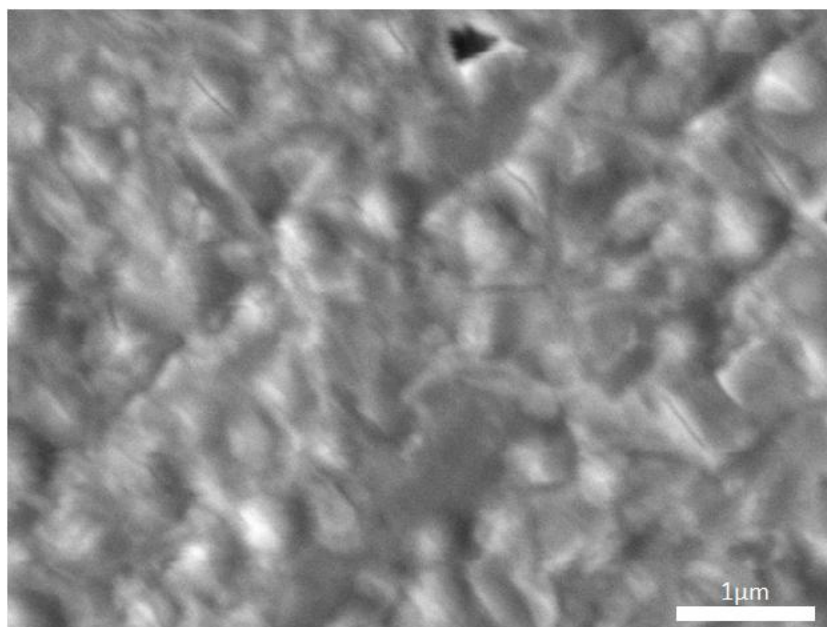


Obr. 40 A9/6_12

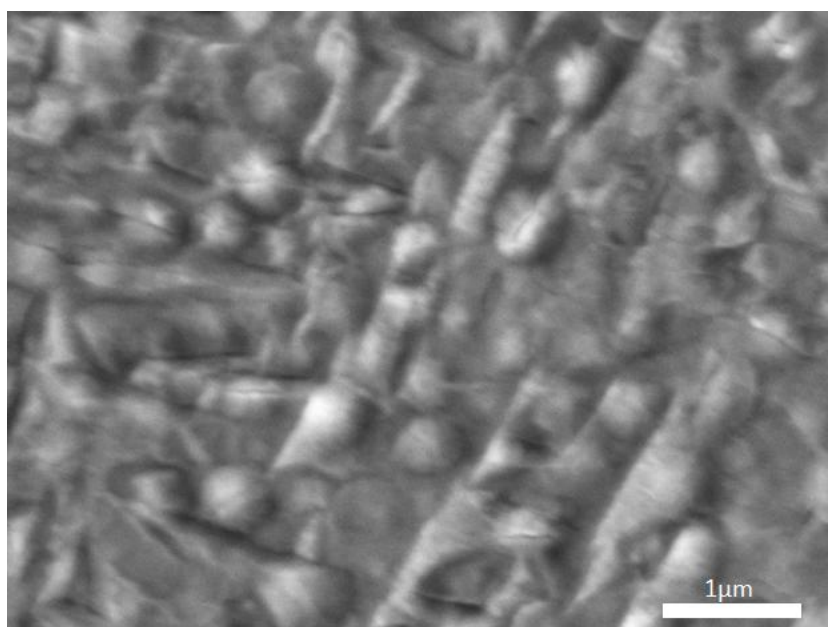
S rozdílnou teplotou se rozměry prasklin výrazně nemění. Množství prasklin skokově klesá při implantaci za zvýšené teploty oproti pokojové teplotě, dále se však vyrovná a výrazně nemění.

Vzorek	A9/R	A9/4	A9/6
Délka [μm]	0,52	0,48	0,4
Počet na plochu [μm^{-2}]	5,58	0,66	1,33

Další typ trhlin byl zaznamenán na vzorcích A3/R a A6/R (Obr. 41 a Obr. 42). Výrazně tenké a krátké trhliny u těchto vzorků vedou přes některé defekty typu 2. Oproti výše popsaným trhlinám jsou tenké a mírně kratší, průměrné délky 0,5 μm . A v mírně menším množství. (přepočet prasklin na plochu=0,413 μm^{-2})



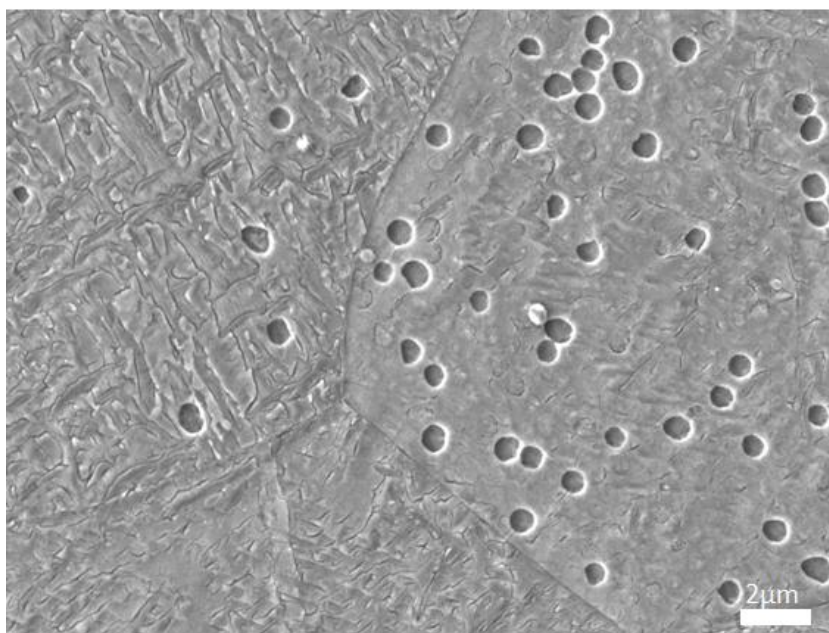
Obr. 41 A6/R_4



Obr. 42 A3/R_7

9.3 Výskyt defektů v závislosti na orientaci mřížky

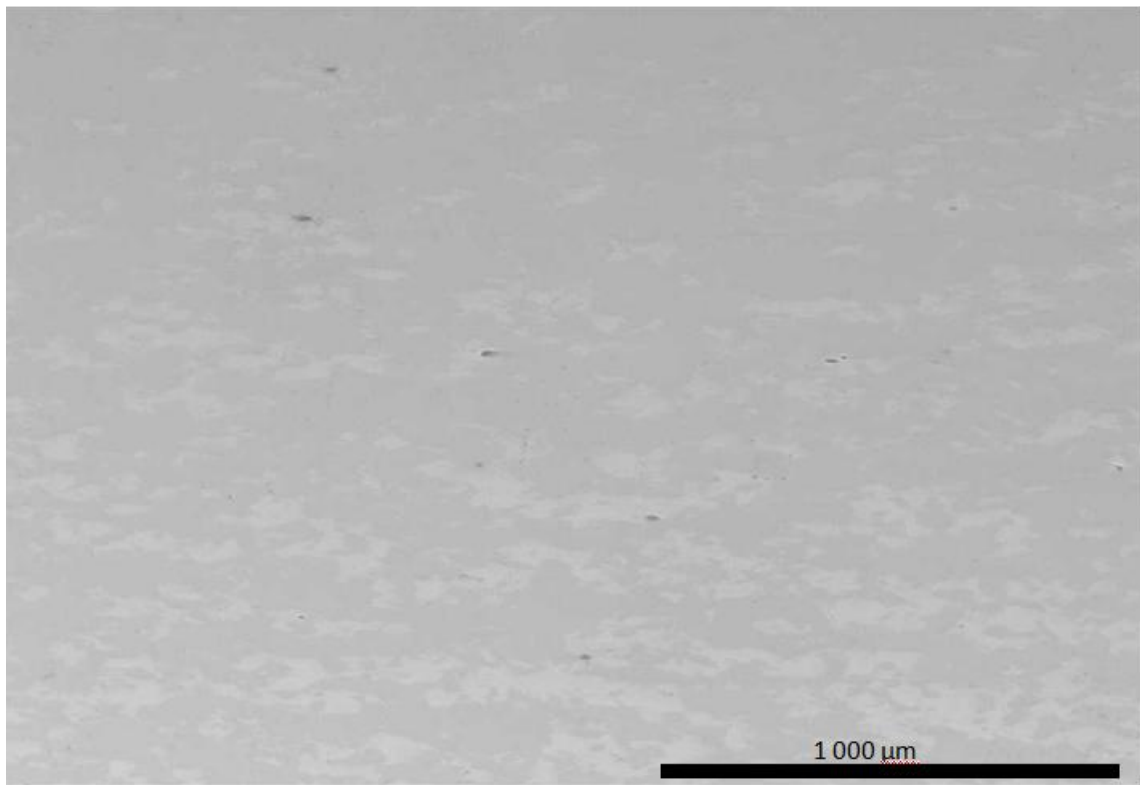
Pro určení možné závislosti typu defektu na orientaci krystalické mřížky jednotlivých zrn bylo provedeno měření metodou EBSD. Tuto závislost naznačují některé pořízené snímky, jako například A9/R_6 (Obr. 43), na kterém je patrný výrazný rozdíl v počtu defektů jednoho typu mezi jednotlivými zrny. Na jednom zrně je pozorováno 42 defektů typu 1, na jednom ze sousedních zrn 6 a na druhém žádné. Výskyt prasklin je pak sleduje opačný trend, zrno s vysokým počtem defektů typu 1 má jen zlomek prasklin.



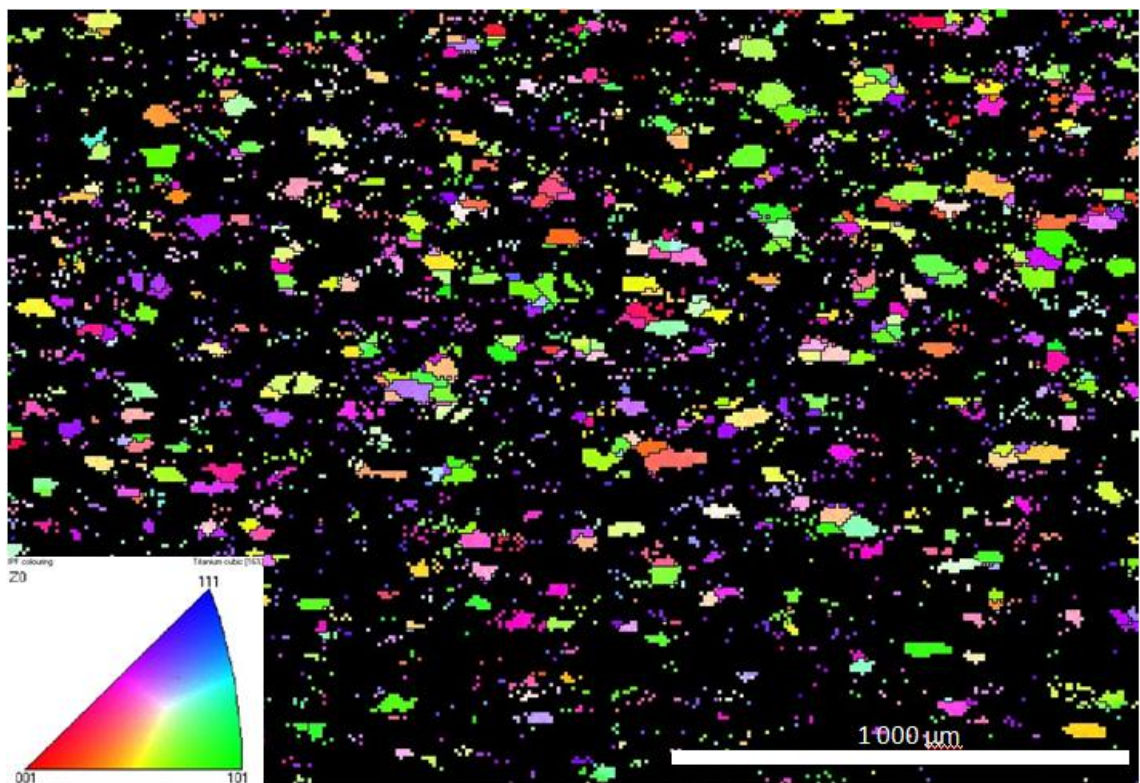
Obr. 43 Snímek vzorku A9/R_6 se znatelným rozdílem množství defektů na jednotlivých zrnech.

Měření metodou EBSD bylo provedeno na vzorku B1/4 na zkoušku, pro ověření vhodnosti této metody. Výsledky měření neposkytly dostatečná data pro vytvoření orientační mapy. Pravděpodobně vlivem bombardování ionty byla omezena zhodnocovací schopnost softwaru. Vysoké množství vakancí a intersticiálních atomů, další potíže rozlišování struktury materiálu způsobila podobnost mřížky substrátu a nitridu titanu.

Měření metodou EBSD neposkytlo vyhodnotitelné výsledky. Na následujícím obrázku je snímek vyhodnocovaného povrchu (Obr. 44) a následně vytvořená orientační mapa (Obr. 45).



Obr. 44 Snímek povrchu měřeného metodou EBSD, na vzorku B1/4



Obr. 45 Mapa orientace zrn získaná metodou EBSD, vzorku B1/4.

10 Závěr

V rámci teoretické přípravy této práce byly zpracovány rešerše na technologii iontové implementace dusíku a na digitální zpracování obrazu.

V rámci experimentální části této práce byly pořízeny snímky povrchové vrstvy CP titanu tř. 2 a beta slitiny Ti-35Nb-7Zr-5Ta, upravených pomocí iontové implantace dusíku za proměnných pracovních podmínkách, a to fluence a teploty. Na těchto snímcích byla provedena kvalitativní analýza a následně byly snímky upraveny a zpracovány v programu NIS-Elements, kde byla provedena kvantitativní analýza povrchových vad nitridového povlaku. Tato metoda poskytla dostatečné výsledky, nicméně nízký kontrast pořízených snímků způsobil obtížné prahování a vyžadoval ruční úpravy. Vyhodnocování velkého počtu snímků by tato metoda byla časově náročná.

Na pořízených snímcích byly pozorovány tři typy defektů a trhliny. Hledané defekty vzniklé důsledkem přesycení substrátu implantovaným dusíkem byly typu 1 – „krátery“ a defekty typu 2 – „puchýře“. Dalším pozorovaným defektem byly tzv. „dolíky“, nicméně tyto defekty nejsou způsobeny procesem implantace. Referenční (neimplantované) vzorky prokázaly, že defekt je způsoben elektrochemickým čištěním, defekt se nevyskytoval na mechanicky čištěných vzorcích a nemá vliv na tvorbu hledaných defektů, byl tedy vynechán z vyhodnocení experimentu.

V rámci řady A se oba typy defektů chovají obdobně. Na snímcích o nízké fluenci $\Phi = (1 \text{ a } 1,5) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$ při nebyly pozorovány žádné hledané defekty.

Defekty typu 1 byly pozorovány na vzorcích o fluenci $\Phi = (3, 6 \text{ a } 9) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$. Množství defektů se v závislosti na fluenci výrazně neměnilo, u snímků A3, A6 a A9 bylo zjištěno celkové množství defektů 32, 33 a 48 defektů v daném pořadí. Mírný nárůst množství defektů byl zaznamenán jen u jednoho snímku A9, další snímky stejného vzorku jej nezaznamenaly. Další snímky potvrzují, že množství defektů přepočtené na plochu je bez výrazné změny ($A9/R_7 = 0,082 \mu\text{m}^{-2}$, $A3/R_5 = 0,072 \mu\text{m}^{-2}$, $A6/R_3 = 0,077 \mu\text{m}^{-2}$). Nebyla tedy zaznamenána korelace mezi množstvím defektů typu 1 a fluencí.

Defekty typu 2 byly pozorovány také jen u vzorků s vyšší fluencí A3 a A6, avšak nebyly pozorovány na vzorku A9. Celkové množství těchto defektů výrazně převyšuje množství defektů typu 1, u A3/R_5 bylo pozorováno 652 defektů a u snímku A6/R_3 681 defektů.

Na vzorku A9/R byly v absenci defektů typu 2 zaznamenány dva typy trhlín. Jedním typem jsou zaoblené trhliny shodné velikosti a kruhovitosti, jako defekty typu 1. Pravděpodobně se jedná o artefakty po již odprášených defektech typu 1. Tedy o krátery, jejichž dno se efektem odprášení přesunulo na úroveň okolního povrchu. Druhým typem jsou převážně lineární – lomené trhliny, často rozvětvené a spojované. Dosahují tak rozměrů od desetin mikrometru až po nízké jednotky μm a hustě pokrývají povrch vzorku. Okraje těchto trhlín se jeví vyvýšené oproti

okolnímu povrchu. Vyšší fluence, tedy delší doba implantace, má za následek výraznější efekt odprašování a následně přiblížení koncentračního maxima k povrchu. Absence defektů typu 2 je pravděpodobně způsobena jejich odprašením.

Velikost defektů typu 1 se běžně pohybovala v rozmezí $(2 \div 3) \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$. Ve větších rozměrech, do $5 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$, nebo menších okolo $1 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$, se vyskytují v menších počtech. Plocha defektů typu 2 se běžně pohybovala v rozmezí $(0,1 \div 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$. Defekty se vyskytují i ve větších rozměrech, do $2 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$, množství takových defektů pak strmě klesá, šíře variací plochy těchto defektů je menší, než u typu 1. Velikosti obou defektů jsou přibližně konstantní, jak u obou řad vzorků (A i B), tak i mezi jednotlivými stupni fluence. Nebyla zjištěna žádná korelace mezi rozměry defektů a pracovními parametry procesu iontové implementace.

U série vzorků B, nebyly na vzorcích B1 a B2 zaznamenány hledané defekty. Defekty typu 1 byly pozorovány u vzorků s vyšší fluencí, ale jejich chování se odlišuje od vzorků řady A. byl pozorován příkrý nárůst počtu defektů z 10 na snímku B3/R na 134 na snímku B6/R. Žádné defekty typu 1 nebyly zaznamenány na vzorku B9/R. Rozměry defektů odpovídají těm pozorovaným v řadě A.

Defekty typu 2, pozorované na snímku vzorku B3/R, se chovají obdobně jako u řady A svou velikostí a jejím rozložením. Bylo zaznamenáno 493 defektů převážně o rozměrech od $(0,2 \div 0,4) \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$ a příkrým poklesem počtu u vyšších rozměrů. U vzorku B6/R bylo pozorováno obdobné chování, ale výrazný pokles celkového počtu defektů na 49. Mechanismus výskytu obou typů defektů se zdá být podobný, s výjimkou snímku B6R_8, který se trendu vymyká. Z výsledků tohoto experimentu není jasné, zda se jedná o ojedinělý případ, nebo efekt daných procesních podmínek, je nutné provést měření na větším počtu vzorků.

Mezi řadami vzorků A a B implantovaných za pokojové teploty nebyl pozorován výskyt rozdílných typů defektů. Vliv materiálu na typ defektu tedy nebyl potvrzen.

U vzorků implantovaných za zvýšené teploty byly pozorovány hledané defekty typu 1 a 2 jen u vzorku A9/4, a to defekty typu 1. Bylo pozorováno řádově nižší množství defektů, oproti vzorkům implantovaných za pokojové teploty, v přepočtu na plochu snímku jsou defekty $0,072 \mu\text{m}^{-2}$. Velikost defektů typu 1 se neliší. Defekty typu 2 nebyly pozorovány u. Zvýšená teplota procesu implantace výrazně zvyšuje difuzivitu substrátu a implantovaný dusík je tak odváděn hlouběji do materiálu rychlostí, která umožňuje ovlivnit koncentrační profil. Důsledkem difuze je pak koncentrační maximum sníženo pod kritickou hranici, nebo posunutí koncentračního maxima do takové hloubky, kde se defekty neprojeví na povrch. Za zvýšené teploty je předpokládána přítomnost zvýšeného množství TiN, který váže intersticiální dusík a může se tak v menší části podílet na snížení počtu defektů typu 2.

U řady vzorků A3 nebyly za zvýšené teploty pozorovány žádné defekty. Chyba stroje nebo dávky fluence se jeví nepravděpodobné. Je možné, že tato dávky fluence je hraniční, pro vznik defektů, zvýšená difuzivita by pak mohla zamezit dosažení této hodnoty rozšířením koncentračního profilu do hloubky.

Za zvýšené teploty byla pozorována změna charakteru poruch – na vzorcích A9/4 a A9/6 pozorovány trhliny, všechny jsou podobné velikosti, průměrná délka = 0,48 μm . Trhliny se vyskytují v řádově nižším množství, oproti trhlinám za pokojové teploty. (přepočet na plochu = 0,66 μm^{-2}) Ojedinělé trhliny jsou rozvětveny do Y. Hranice trhlin jsou vyvýšené, vyboulené oproti okolnímu povrchu. Nepřítomnost defektů typu 2 tak může být způsobena vytvořením rovnováhy mezi nově implantovaným dusíkem a jeho difundováním do substrátu. To by pak bránilo vzniku nových defektů typu 2, docházelo by jen k jejich odprášení, tedy formování defektů typu 1. Pozorované praskliny mohou být zárodky kráterů, které ještě nebyly odprášeny, pak by praskliny jen předcházeli tvorbě kráterů. Také je možné, že se jedná o samostatný mechanismus uvolnění pnutí, který je při zvýšené teplotě energeticky výhodnější, než tvorby puchýře a následně kráteru.

Další typ trhlin byl zaznamenán na vzorcích A3/R a A6/R. Výrazně tenké a krátké trhliny u těchto vzorků vedou přes některé defekty typu 2. Oproti výše popsaným trhlinám jsou tenké a mírně kratší. A v mírně menším množství. (počet trhlin na plochu = 0,413 μm^{-2})

Provedená analýza EBSD neposkytla data dostatečné kvality pro dosažení vypovídací hodnoty a nebylo tak možné potvrdit korelaci mezi typem defektu a orientací krystalické mřížky jednotlivých zrn. Pro vyhodnocení této závislosti je zapotřebí použít jiné metody.

Cílem práce byla pouze kvantitativní analýza. Mechanismus vlivu jednotlivých procesních parametrů na defekty výsledné ho povlaku a možnosti optimalizace procesu zde tedy nejsou zpracovány.

11 Bibliografie

- [1] LEYENS, C. a M. PETERS. *Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications*. [Chichester: John Wiley] (distributor), 2003. ISBN 35-273-0534-3.
- [2] MICHNA, Štefan a Lenka MICHNOVÁ. *Neželezné kovy*. Ústí nad Labem: Print Point Praha s. r. o., 2014. ISBN 987-80-260-7132-7.
- [3] DONACHIE, Matthew. *Titanium: a technical guide*. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International, 2000. ISBN 08-717-0686-5.
- [4] LOSERTOVOVÁ, Monika. *Progresivní materiály: učební text*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012. ISBN 978-80-248-2575-5.
- [5] WELSCH, Gerhard, Rodney BOYER a E. COLLINGS. *Materials properties handbook: titanium alloys* [online]. Materials Park, OH: ASM International, 1994 [cit. 2019-04-18]. ISBN 08-717-0481-1. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=x3rToHWocD8C&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=true
- [6] *Titanové slitiny Grade 1-11 - titanové plechy, tyče, trubky, dráty, příruby* [online]. Praha: Inkosas, 2019 [cit. 2019-07-23]. Dostupné z: <https://www.inkosas.cz/templates/titanove-slitiny-tyce-plechy-draty-trubky.php>
- [7] MACHEK, Václav. *Kovové materiály 3: Speciální kovové materiály*. Praha: Česká technika, 2015. ISBN 978-80-01-05685-1.
- [8] LÜTJERING, G. a J. WILLIAMS. *Titanium: Engineering materials and processes*. New York: Springer, 2003. Engineering materials. ISBN 35-404-2990-5.
- [9] Plošné tváření titanu a jeho slitin. *Technický portál.cz* [online]. Praha: Business Media CZ, 2006 [cit. 2019-04-18]. Dostupné z: https://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv/plosne-tvareni-titanu-a-jeho-slitin_16621.html
- [10] ZUHLA, Michal. *Technologie tváření neželezných kovů* [online]. Brno, 2009 [cit. 2019-04-18]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=17075. Bakalářská práce. VUT v Brně. Vedoucí práce Ing. Michaela Marečková.
- [11] VNOUČEK, Michal. *Nikl a jeho slitiny, Titan a jeho slitiny* [online]. In: . b.r. [cit. 2019-04-18]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/download/nikl-titan-09_10.pdf
- [12] Obrábění Titanu: řešení pro lékařský průmysl. *T+T technika a trh* [online]. b.r. [cit. 2019-04-18]. Dostupné z: <https://www.technikaatrh.cz/obrabeni/obrabeni-titanu>
- [13] *Přehled titanu a titanových slitin* [online]. BIBUS s. r. o., b.r. [cit. 2019-04-24]. Dostupné z: <https://www.bibusmetals.cz/materialy/titan-slitiny-titanu/>
- [14] KARNÍK, Tomas, Miroslav KURSA a Kamil KRYBUS. *CHARAKTERISTIKA INTERMETALICKÝCH SLOUČENIN ZE SYSTÉMU Ti-Al* [online]. b.r. [cit. 2019-04-18]. Dostupné z:

- http://metal2014.tanger.cz/files/proceedings/metal_00/papers/615.pdf
- [15] *Introduction to Nitinol* [online]. Dynalloy, Inc.: Makers of Dynamic Alloys, 2019 [cit. 2019-04-18]. Dostupné z: <http://www.dynalloy.com/nitinol.php>
- [16] ODSTRČIL, M. a T. ODSTRČIL. *Slitiny s tvarovou pamětí* [online]. Praha: FJFI-ČVUT, b.r. [cit. 2019-04-18]. Dostupné z: <http://files.odstrtom.webnode.cz/200000009-47b4049a7a/slitiny.pdf>
- [17] P., Filip. *Progresivní typy biomateriálů*. Ostrava, 1995.
- [18] *Titan a jeho slitiny* [online]. In: . Západočeská univerzita fakulta strojní, b.r. [cit. 2017-12-14].
- [19] WOODRUFF, Laurel a George BEDINGER. Titanium-light, strong and white. In: *USGS science for a changing world* [online]. USA.gov, 2019 [cit. 2019-03-06].
- [20] STEVENSON JR., Milt. Why coat titanium?. *Finishing dot com* [online]. b.r. [cit. 2019-07-20]. Dostupné z: <https://www.finishing.com/library/titanium.html>
- [21] *Titanium anodize: functional* [online]. b.r. [cit. 2019-07-20]. Dostupné z: <https://www.titaniumfinishing.com/capabilities/titanium-anodize-functional/>
- [22] BOSCO, Ruggero, Jeroen VAN DEN BEUCKEN, Sander LEEUWENBURGH a John JANSEN. Surface Engineering for Bone Implants: A Trend from Passive to Active Surfaces. *Coatings*. 2012, 2(3), 95-119. DOI: 10.3390/coatings2030095. ISSN 2079-6412. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/2079-6412/2/3/95>
- [23] RAUTRAY, Tapash a Tae-Zub KWON. Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys by Ion Implantation. *Journal of Biomedical Materials Research: Applied Biomaterials*. 2010, 93(2). DOI: 10.1002.
- [24] SEGAL, David. *Materials for the 21st century*. United Kingdom: Oxford University Press, 2017. ISBN 978-0-19-880408-6.
- [25] Současnost a trendy povlakování technologií PVD. *MM Spektrum* [online]. 2003, (4), 52 [cit. 2018-12-31]. DOI: 030421. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/soucasnost-a-trendy-povlakovani-technologiei-pvd.html>
- [26] *Method of depositing a decorative wear-resistant coating layer on substrate*. b.r. US. 4973388 A.
- [27] BUNSHAH, Rointan. *HANDBOOK OF DEPOSITION TECHNOLOGIES FOR FILMS AND COATINGS: Science, Technology and Applications*. 2. New Jersey, U. S. A.: Noyes Publications, 1994. ISBN 0-8155-1337-2.
- [28] LAMPERT, Carl. Vacuum Deposition and Coating Options. *Products finishing* [online]. 2013 [cit. 2018-12-31]. Dostupné z: <https://www.pfonline.com/articles/vacuum-deposition-and-coating-options>
- [29] MATTOX, Donald. Vacuum Deposition Processes. *Products finishing* [online]. 1999 [cit. 2018-12-31]. Dostupné z: <https://www.pfonline.com/articles/vacuum-deposition-processes>

- [30] GÜNZEL, Martin. *Metody depozice tenkých vrstev pomocí nízkoteplotního plazmatu*. České Budějovice, 2013. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích. Vedoucí práce RNDr. Petr Bartoš, Ph.D.
- [31] Thin Film Deposition. *Hivatec* [online]. b.r. [cit. 2018-12-31]. Dostupné z: <http://hivatec.ca/consulting-design/thin-film-deposition/>
- [32] Tenké vrstvy. In: *Oddělení povrchového inženýrství* [online]. b.r. [cit. 2018-12-31]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf
- [33] MATTOX, D. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2010. ISBN 978-081-5520-375.
- [34] Iontová implantace - nástroj budoucnosti. *Virtuální katedra Fyzikálních věd a informatické pedagogiky* [online]. b.r. [cit. 2017-12-14]. Dostupné z: http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/ion_implant/index.html
- [35] SUCHÁNEK, V, H STIBALOVÁ a KREIBICH. *Speciální technologie povrchových úprav*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1993. ISBN 80-01-01018-X.
- [36] VLČÁK, Petr. *Studium variant metody IBAD pro modifikaci povrchových vlastností titanové slitiny*. Praha, 2012. Disertační práce. České Vysoké Učení Technické.
- [37] PIŠEK, David. *Chemicko-tepelné zpracování ocelí*. Brno, 2015. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [38] SEDLÁČEK, V. *Povrchy a povlaky kovů*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1992. ISBN 80-01-00799-5.
- [39] *Titanium and Titanium Alloys – The Ion Implantation Process, Advantages, Characteristics and Applications* [online]. In: . b.r. [cit. 2018-12-31].
- [40] VLČÁK, Petr. Evidence of a defect in high fluence nitrogen implanted titanium and its effect on corrosion. *Results in Physics*. Elsevier B. V., 2018, (11), 274-277.
- [41] SETVÁK, Martin. *Pokroky matematiky, fyziky a astronomie* [online]. In: . Praha, 1977 [cit. 2019-07-21].
- [42] *He microstructure and surface hardness of Ti6Al4V alloy implanted with nitrogen ions at an elevated temperature*. b.r.
- [43] VLČÁK, Petr, Tomáš HORAŽDOVSKÝ, Richard VALENTA a Janez KOVÁČ. Evolution of the nitrogen depth distribution in an implanted titanium alloy with a surface carbon nanolayer. *Chemical Physics Letters*. Elsevier, 2017, (679), 25-30.
- [44] VLČÁK, Petr. *Iontová implementace dusíku do titanových materiálů*. ČVUT fakulta strojní ústav fyziky, b.r.
- [45] VLČÁK, Petr, Josef SEPITKA, Jan DRAHOKOUPIL, Tmas HORAZDOVSKY a Zdenek TOLDE. Structural Characterization and Mechanical Properties of a Titanium Nitride-Based Nanolayer Prepared by Nitrogen Ion Implantation on a Titanium Alloy. *Journal of nanomaterials*. Hindawi Publishing Coporation, b.r., 2016.
- [46] BUDZYNSKI, P., J. SIELANKO a A.A. YOUSSEF. *Surface modification of Ti-6Al-4V alloy by nitrogen ion implantion*. [online]. 2006, (6), 261 [cit. 2018-01-02]. Dostupné z:

www.elsevier.com/locate/wear

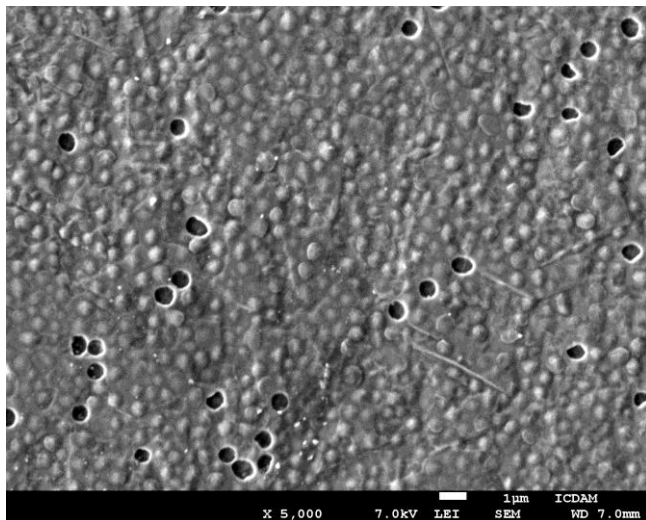
- [47] VLČÁK, Petr, František ČERNÝ, Jan DRAHOKOUPIL, Josef SEPITKA a Zdenek TOLDE. *The microstructure and surface hardness of Ti6Al4V alloy implanted with nitrogen ions at an elevated temperature* [online]. 2014, (7), 620 [cit. 2018-01-02].
- [48] S., Fukumoto, Tsubakino H., Inoube S. a Liu L. Surface modification of titanium by nitrogen ion implantation. *Materials Science and Engineering: A*. 1999, 263(2), 205-209. DOI: S0921-5093(98)01166-6.
- [49] YONG, Luo a Ge SHIRONG. Fretting wear behavior of nitrogen ion implanted titanium alloys in bovine serum lubrication. *Tribology international*. 2009, 42(9), 1373-1379.
- [50] UEDA, M., M. SILVA, C. OTANI a H. REUTHER. Improvement of tribological properties of Ti6Al4V by nitrogen plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*. 2003, 169-170, 408-410. DOI: S0257-8972(03)00137-3.
- [51] VLČÁK, P. a I. JIRKA. Protective Sliding Carbon-Based Nanolayers Prepared by Argon or Nitrogen Ion-Beam Assisted Deposition on Ti6Al4V Alloy. *Journal of Nanomaterials*. Hindawi Publishing Corporation, 2016. DOI: 1697090.
- [52] ZHOU, Welie a Zhong WANG. *Scanning microscopy for nanotechnology - techniques and applications*. New York: Springer-Verlag New York, 2007. ISBN 978-0-387-39620-0.
- [53] *EBSD Electron Backscatter Diffraction Analysis* [online]. Oxford instruments, 2016 [cit. 2019-01-01]. Dostupné z: <http://www.ebsd.com/ebsd-for-beginners/12-ebsd-for-beginners/54-grain-boundaries>
- [54] VODÁREK, Vlastimil. Metoda EBSD v řádkovací elektronové mikroskopii. In: NITSH, K a M RODOVÁ. *Škola růstu krystalů 2010*. Bořetice, Kraví Hora: Czechoslovak Association for Crystal Growth (CSACG), 2010, s. 39-47. ISBN 978-80-254-7238-5.
- [55] CHEN, Zhongwei, Yanqing YANG a Huisheng JIAO. Some Applications of Electron Back Scattering Diffraction (EBSD) in Materials Research. *Scanning Electron Microscopy* [online]. InTech, 2012 [cit. 2019-02-22]. DOI: 10.5772/35267. ISBN 978-953-51-0092-8. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/scanning-electron-microscopy/some-applications-of-electron-back-scattering-diffraction-ebsd-in-materials-research>
- [56] SWAPP, Susan. Electron Backscatter Diffraction (EBSD). *The Science Education Resource Center at Carleton College* [online]. b.r. [cit. 2019-01-01]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/ebsd.html
- [57] GONZALES, Rafael, Richard WOODS a Steven EDDINS. *Digital image processing using MATLAB*. 2nd ed. Maidenhead (Berkshire, England): McGraw-Hill publishing company, 2012. ISBN 9780077138615.
- [58] SONKA, Milan, Václav HLAVÁČ a Roger BOYLE. *Image processing, analysis and machine vision*. 3rd ed. Australia: Cengage Learning, 2015. ISBN 978-0-495-08252-1.
- [59] SOJKA, Eduard. *Digitální zpracování a analýza obrazu*. Ostrava, 2000. ISBN 80-7078-746-5.
- [60] HOS, Jiří. *Určování orientace vláken v krátkovláknových kompozitech analýzou dat*.

Praha, 2015. Bakalářská práce. ČVUT v Praze fakulta dopravní.

- [61] *Advanced microscopy: Electrom microscopy tutorial* [online]. The University of Utah, 2011 [cit. 2019-06-30]. Dostupné z: <https://advanced-microscopy.utah.edu/education/electron-micro/>
- [62] *Ústav Materiálového Inženýrství: Fakulta Strojní* [online]. Praha, 2019 [cit. 2019-06-30]. Dostupné z: <http://umi.fs.cvut.cz/veda-a-vyzkum/laboratore/elektronova-mikroskopie/>
- [63] *JEOL* [online]. Tokyo, 2019 [cit. 2019-06-30]. Dostupné z: <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JSM-7600F.html>
- [64] *NIS-Elements: Imaging Software* [online]. 2019 [cit. 2019-06-30]. Dostupné z: https://www.microscope.healthcare.nikon.com/en_EU/products/software/ni

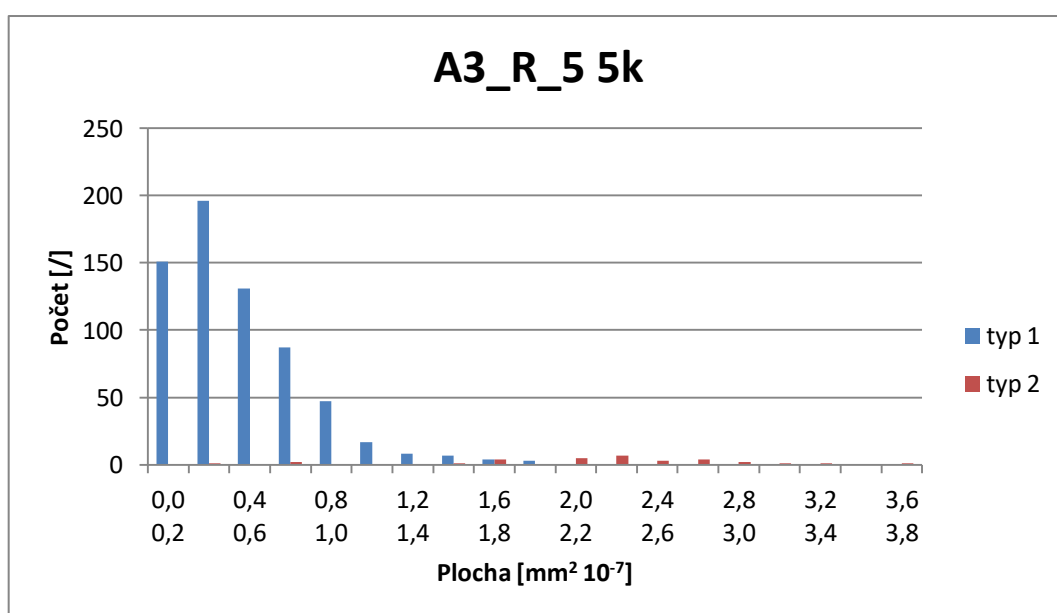
12 Přílohy

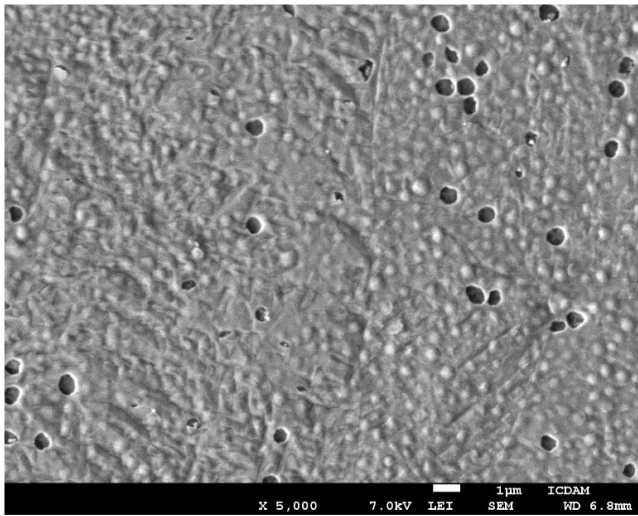
Kvantitativní vyhodnocení jednotlivých snímků:



A3_R_5 5k		
	Typ 2	Typ 1
	Počet [/]	Počet [/]
Třída [$\text{mm}^2 \cdot 10^{-6}$]		
0,00 - 0,02	155	0
0,02 - 0,04	196	1
0,04 - 0,06	131	0
0,06 - 0,08	87	2
0,08 - 0,10	47	0
0,10 - 0,12	17	0
0,12 - 0,14	8	0
0,14 - 0,16	7	1
0,16 - 0,18	4	4
0,18 - 0,20	3	0
0,20 - 0,22	0	5
0,22 - 0,24	0	7
0,24 - 0,26	0	3
0,26 - 0,28	0	4
0,28 - 0,30	0	2
0,30 - 0,32	0	1
0,32 - 0,34	0	1
0,34 - 0,36	0	0
0,36 - 0,38	0	1
SUMA	655	31

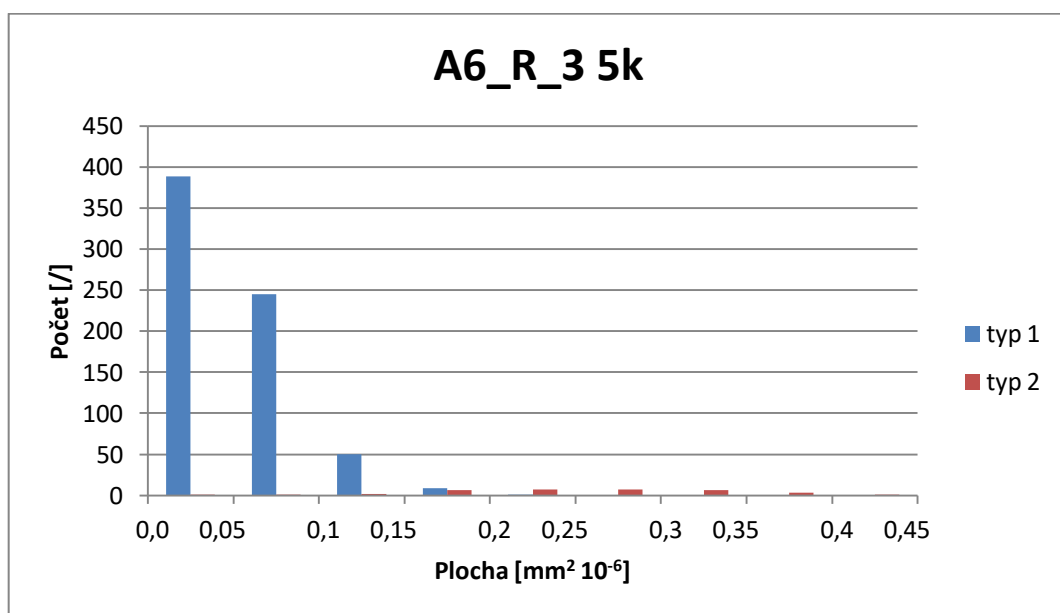
	Typ 1	Typ 2
Průměrná velikost defektů [μm^2]	0,22	0,045
Směr. Odchylka [μm^2]	0,071	0,032
Defekt na plochu [$\text{ks } \mu\text{m}^{-2}$]	0,072	1,47

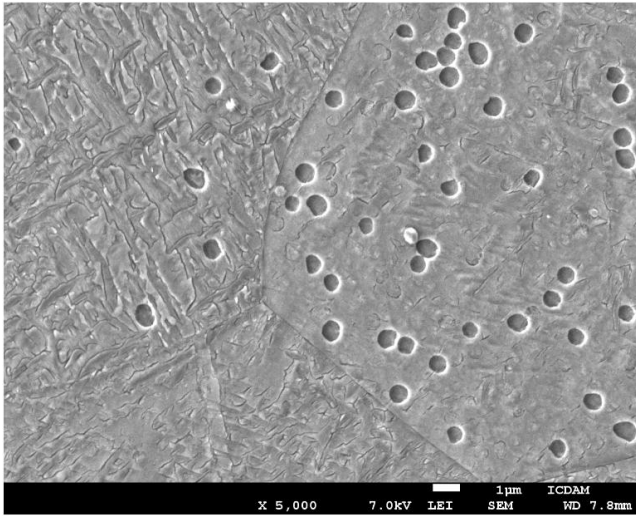




A6_R_3 5k		
	Typ 2	Typ 1
Třída [$\text{mm}^2 \cdot 10^{-6}$]	Počet [/]	Počet [/]
0,0 - 0,05	389	1
0,05 - 0,1	245	1
0,1 - 0,15	50	2
0,15 - 0,2	9	6
0,2 - 0,25	1	7
0,25 - 0,3	0	7
0,3 - 0,35	0	6
0,35 - 0,4	0	3
0,4 - 0,45	0	1
SUMA	694	34

	Typ 1	Typ 2
Průměrná velikost defektů [μm^2]	0,25	0,058
Směr. Odchylka [μm^2]	0,082	0,032
Defekt na plochu [$\text{ks } \mu\text{m}^{-2}$]	0,078	1,6

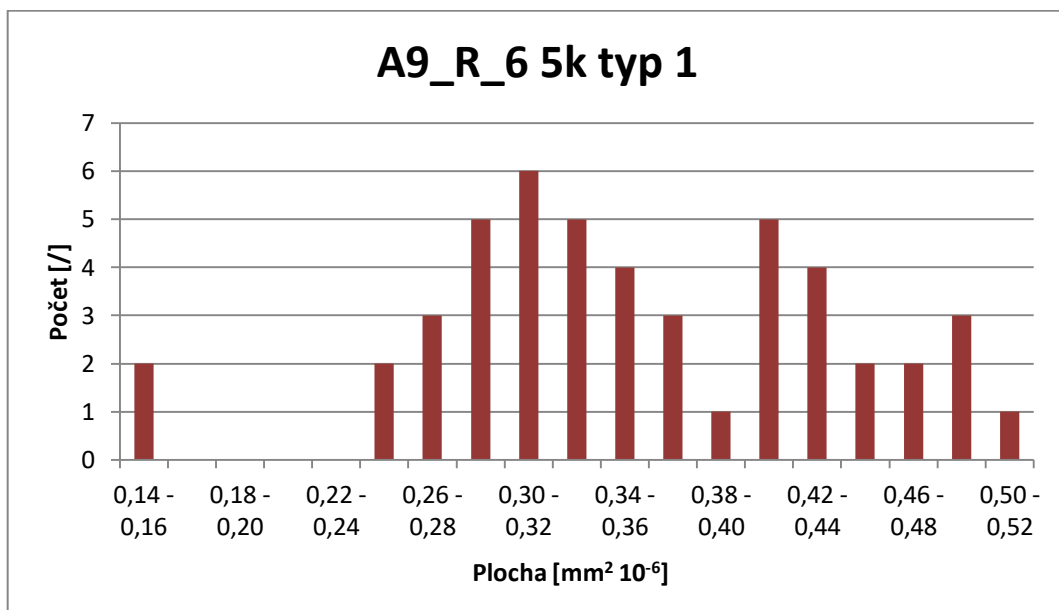


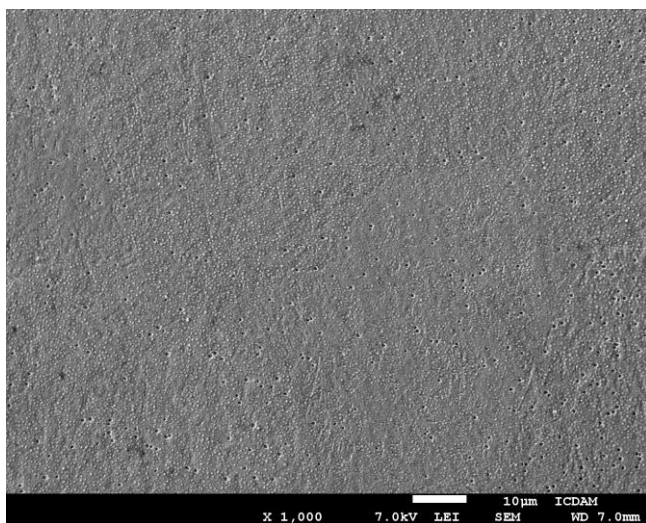


A9_R_6 5k TYP 1		
Třída [$\text{mm}^2 \cdot 10^{-6}$]	Počet [/]	Počet [%]
0,14 - 0,16	2	4,17
0,16 - 0,18	0	0
0,18 - 0,20	0	0
0,20 - 0,22	0	0
0,22 - 0,24	0	0
0,24 - 0,26	2	4,17
0,26 - 0,28	3	6,25
0,28 - 0,30	5	10,42
0,30 - 0,32	6	12,5
0,32 - 0,34	5	10,42
0,34 - 0,36	4	8,33
0,36 - 0,38	3	6,25
0,38 - 0,40	1	2,08
0,40 - 0,42	5	10,42
0,42 - 0,44	4	8,33
0,44 - 0,46	2	4,17
0,46 - 0,48	2	4,17
0,48 - 0,50	3	6,25
0,50 - 0,52	1	2,08

SUMA 48

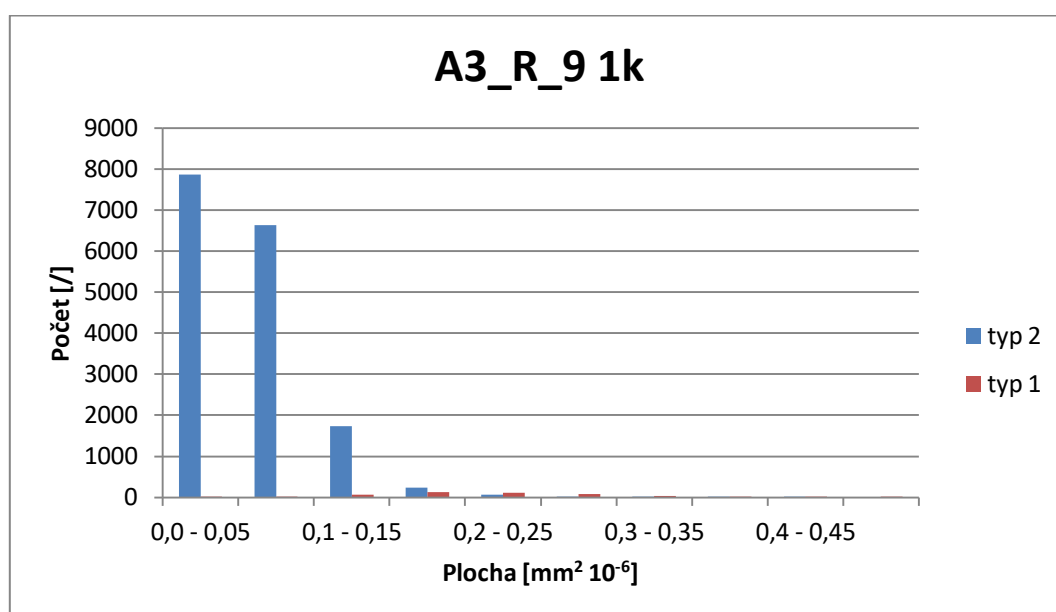
	Typ 1	Typ 2
Průměrná velikost defektů [μm^2]	0,35	/
Směr. Odchylka [μm^2]	0,082	/
Defekt na plochu [$\text{ks } \mu\text{m}^{-2}$]	0,109	/

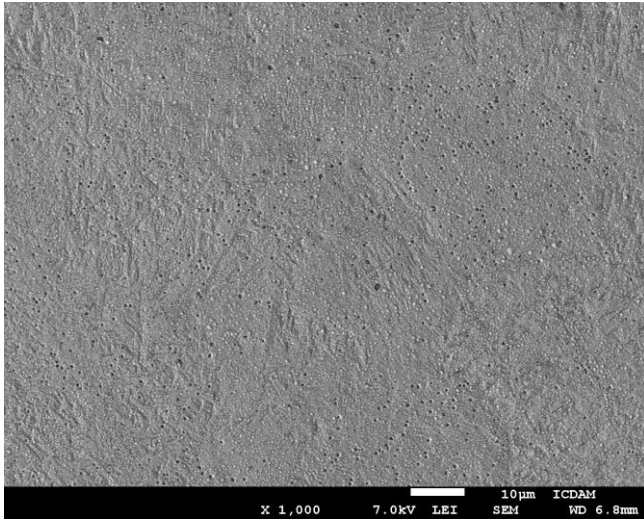




A3_R_9 1k		
	Typ 2	Typ 1
Třída [$\text{mm}^2 \cdot 10^{-6}$]	Počet [/]	Počet [/]
0,0 - 0,05	7861	6
0,05 - 0,1	6638	15
0,1 - 0,15	1740	67
0,15 - 0,2	236	122
0,2 - 0,25	66	112
0,25 - 0,3	17	79
0,3 - 0,35	6	26
0,35 - 0,4	2	7
0,4 - 0,45	2	2
0,45 - 0,5	0	1
SUMA	16568	437

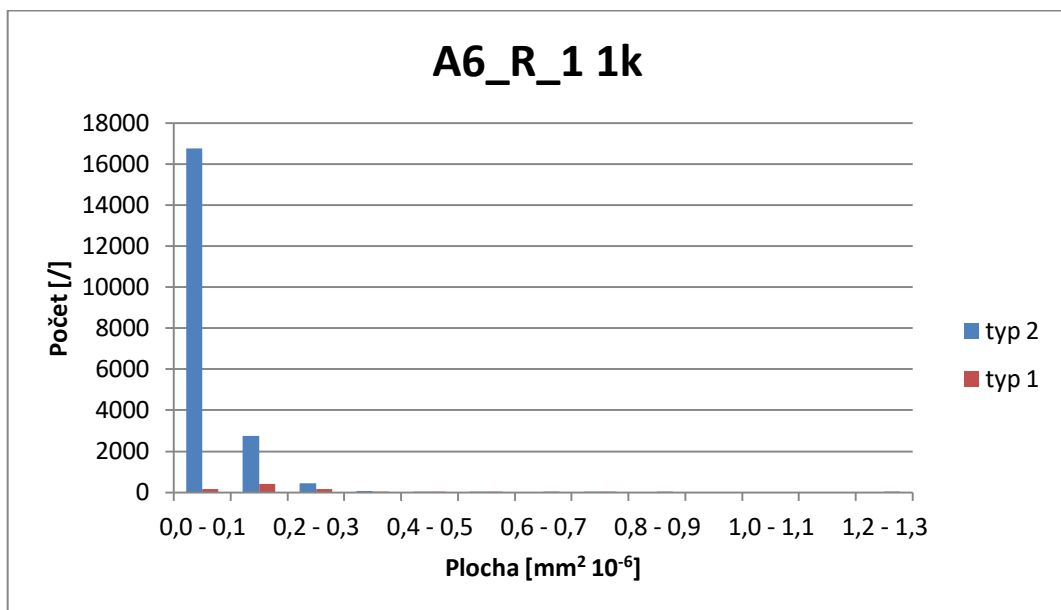
	Typ 1	Typ 2
Průměrná velikost defektů [μm^2]	0,209	0,085
Směr. Odchylka [μm^2]	0,065	0,034
Defekt na plochu [ks μm^{-2}]	0,0408	1,54

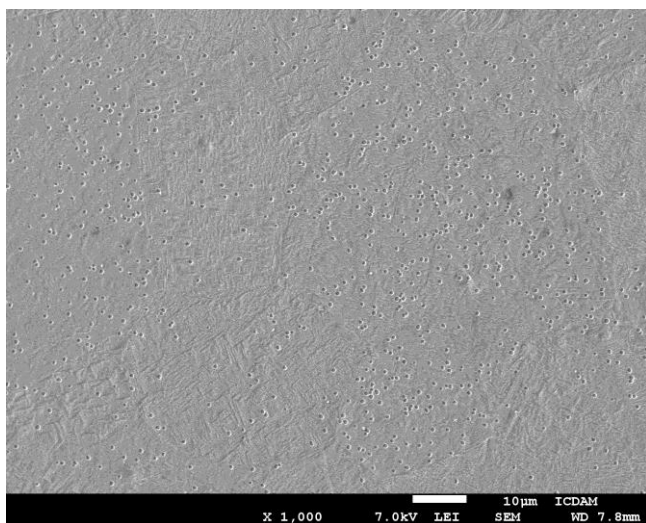




A6_R_1 1k		
	Typ 2	Typ 1
Třída [mm ² 10 ⁻⁶]	Počet [/]	Počet [/]
0,0 - 0,1	16776	166
0,1 - 0,2	2741	409
0,2 - 0,3	447	154
0,3 - 0,4	78	33
0,4 - 0,5	25	13
0,5 - 0,6	1	5
0,6 - 0,7	0	2
0,7 - 0,8	2	1
0,8 - 0,9	0	2
0,9 - 1,0	0	0
1,0 - 1,1	0	0
1,1 - 1,2	0	0
1,2 - 1,3	0	1
SUMA	20070	786

	Typ 1	Typ 2
Průměrná velikost defektů [µm ²]	0,17	0,099
Směr. Odchylka [µm ²]	0,103	0,054
Defekt na plochu [ks µm ⁻²]	0,078	1,88

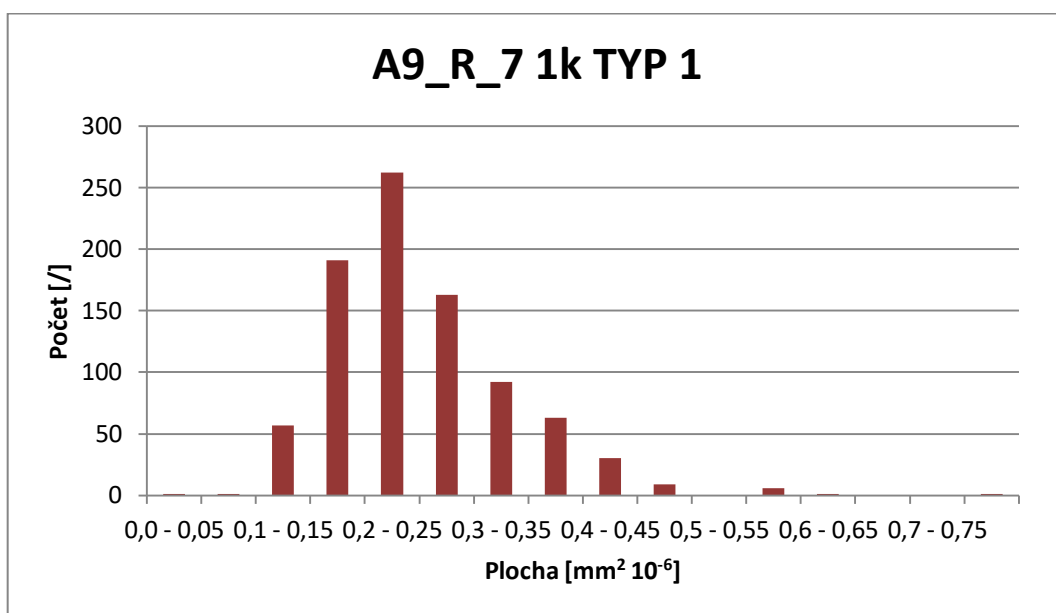


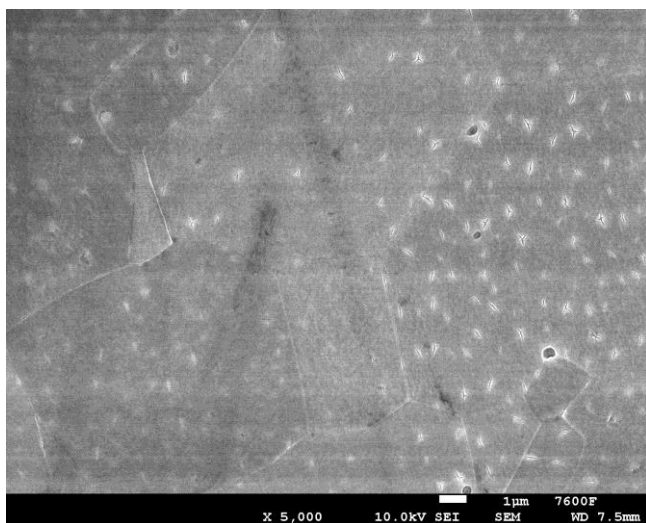


A9_R_7 1k TYP 1		
Třída [$\text{mm}^2 \cdot 10^{-6}$]	Počet [/]	Počet [%]
0,0 - 0,05	1	0,11
0,05 - 0,1	1	0,11
0,1 - 0,15	57	6,5
0,15 - 0,2	191	21,78
0,2 - 0,25	262	29,87
0,25 - 0,3	163	18,59
0,3 - 0,35	92	10,49
0,35 - 0,4	63	7,18
0,4 - 0,45	30	3,42
0,45 - 0,5	9	1,03
0,5 - 0,55	0	0
0,55 - 0,6	6	0,68
0,6 - 0,65	1	0,11
0,65 - 0,7	0	0
0,7 - 0,75	0	0
0,75 - 0,8	1	0,11

SUMA 877

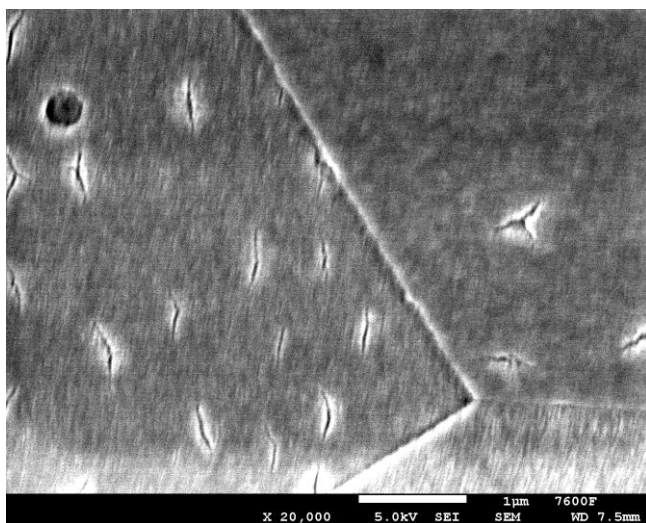
	Typ 1	Typ 2
Průměrná velikost defektů [μm^2]	0,25	/
Směr. Odchylka [μm^2]	0,082	/
Defekt na plochu [$\text{ks } \mu\text{m}^{-2}$]	0,083	/





A9_4_11 5k TRHLINY		
Třída [mm ² 10 ⁻⁶]	Počet [/]	Počet [%]
0.002 - 0.004	12	7,45
0.004 - 0.006	23	14,29
0.006 - 0.008	19	11,8
0.008 - 0.010	17	10,56
0.010 - 0.012	18	11,18
0.012 - 0.014	11	6,83
0.014 - 0.016	13	8,07
0.016 - 0.018	9	5,59
0.018 - 0.020	8	4,97
0.020 - 0.022	11	6,83
0.022 - 0.024	6	3,73
0.024 - 0.026	4	2,48
0.026 - 0.028	2	1,24
0.028 - 0.030	2	1,24
0.030 - 0.032	4	2,48
0.032 - 0.034	0	0
0.034 - 0.036	1	0,62
0.036 - 0.038	1	0,62

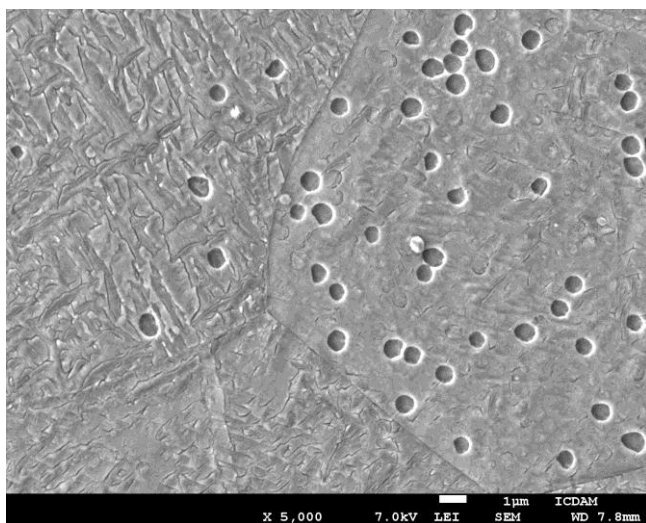
SUMA 155



A9_4_2 20k TRHLINY		
Třída [mm ² 10 ⁻⁶]	Počet [/]	Počet [%]
0,003 - 0,004	1	5,56
0,004 - 0,005	0	0
0,005 - 0,006	0	0
0,006 - 0,007	2	11,11
0,007 - 0,008	1	5,56
0,008 - 0,009	2	11,11
0,009 - 0,010	2	11,11
0,010 - 0,011	2	11,11
0,011 - 0,012	1	5,56
0,012 - 0,013	1	5,56
0,013 - 0,014	2	11,11
0,014 - 0,015	2	11,11
0,015 - 0,016	1	5,56
0,016 - 0,017	1	5,56

SUMA

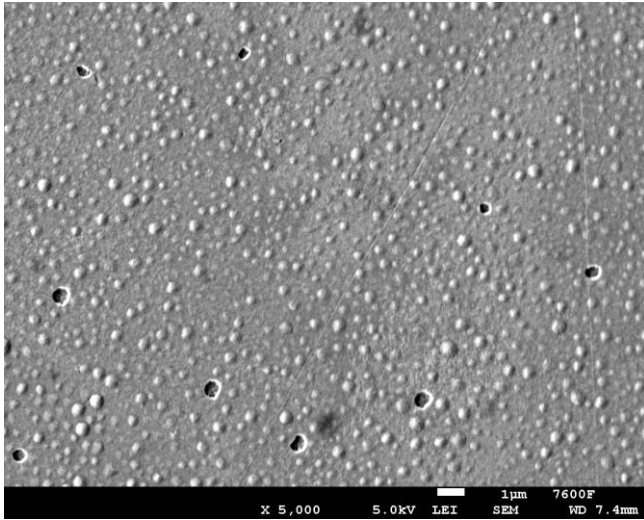
18



A9_R_6 5k TRHLINY		
Třída [mm ² 10 ⁻⁶]	Počet [/]	Počet [%]
0,0 - 0,05	1257	88,27
0,05 - 0,1	1210	8,53
0,1 - 0,15	245	1,73
0,15 - 0,2	89	0,63
0,2 - 0,25	45	0,32
0,25 - 0,3	26	0,18
0,3 - 0,35	19	0,13
0,35 - 0,4	10	0,07
0,4 - 0,45	10	0,07
0,45 - 0,5	6	0,04
0,5 - 0,55	3	0,02

SUMA

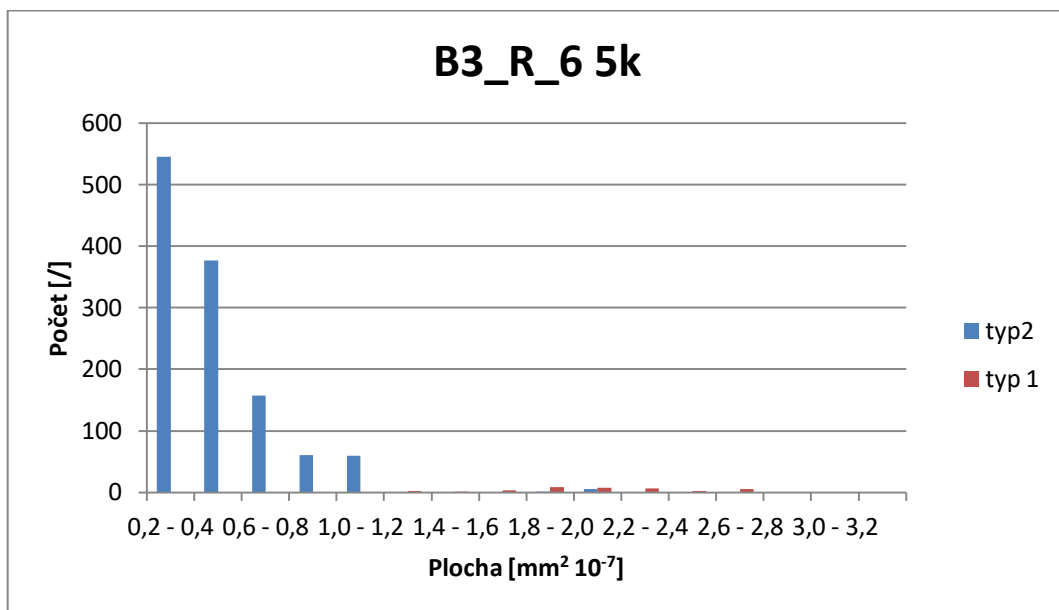
2920

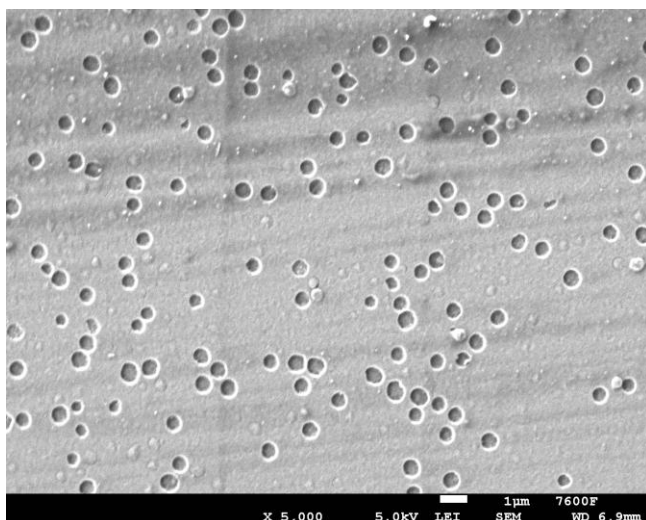


B3_R_6 5k		
	Typ 2	Typ 1
Třída [$\text{mm}^2 \cdot 10^{-7}$]	Počet [/]	Počet [/]
0,2 - 0,4	545	0
0,4 - 0,6	377	0
0,6 - 0,8	157	0
0,8 - 1,0	60	0
1,0 - 1,2	59	0
1,2 - 1,4	0	2
1,4 - 1,6	0	1
1,6 - 1,8	0	3
1,8 - 2,0	1	8
2,0 - 2,2	5	7
2,2 - 2,4	0	6
2,4 - 2,6	0	2
2,6 - 2,8	0	5
2,8 - 3,0	0	0
3,0 - 3,2	0	0
3,2 - 3,4	0	0

SUMA 1204 34

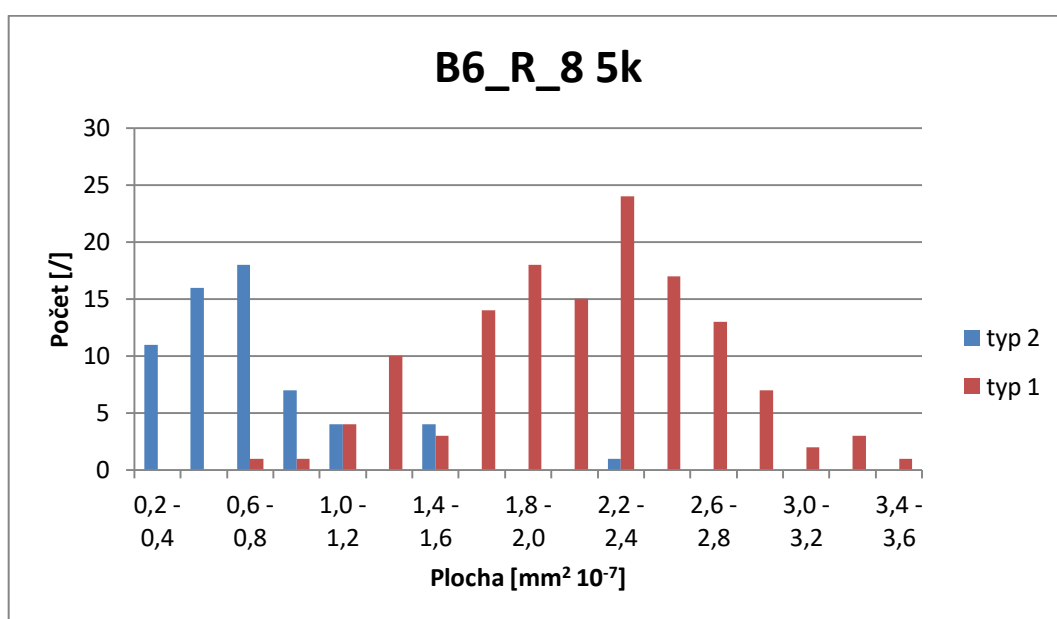
	Typ 1	Typ 2
Průměrná velikost defektů [μm^2]	0,209	0,044
Směr. Odchylka [μm^2]	0,0507	0,025
Defekt na plochu [$\text{ks } \mu\text{m}^{-2}$]	0,082	

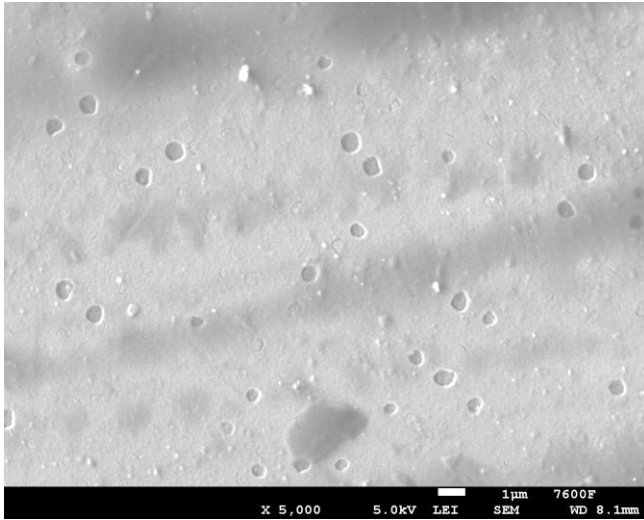




B6_R_8 5k		
	Typ 2	Typ 1
Třída [$\text{mm}^2 \cdot 10^{-7}$]	Počet [/]	Počet [/]
0,2 - 0,4	11	0
0,4 - 0,6	16	0
0,6 - 0,8	18	1
0,8 - 1,0	7	1
1,0 - 1,2	4	4
1,2 - 1,4	0	10
1,4 - 1,6	4	3
1,6 - 1,8	0	14
1,8 - 2,0	0	18
2,0 - 2,2	0	15
2,2 - 2,4	1	24
2,4 - 2,6	0	17
2,6 - 2,8	0	13
2,8 - 3,0	0	7
3,0 - 3,2	0	2
3,2 - 3,4	0	3
3,4 - 3,6	0	1
SUMA	61	133

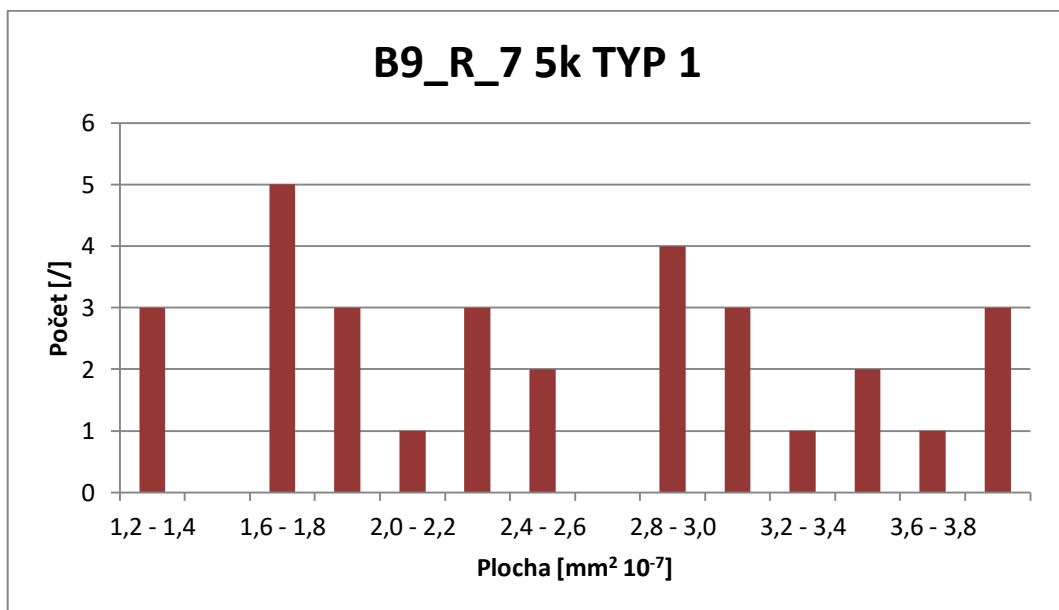
	Typ 1	Typ 2
Průměrná velikost defektů [μm^2]	0,21	0,073
Směr. Odchylka [μm^2]	0,0612	0,044
Defekt na plochu [$\text{ks } \mu\text{m}^{-2}$]	0,307	0,14

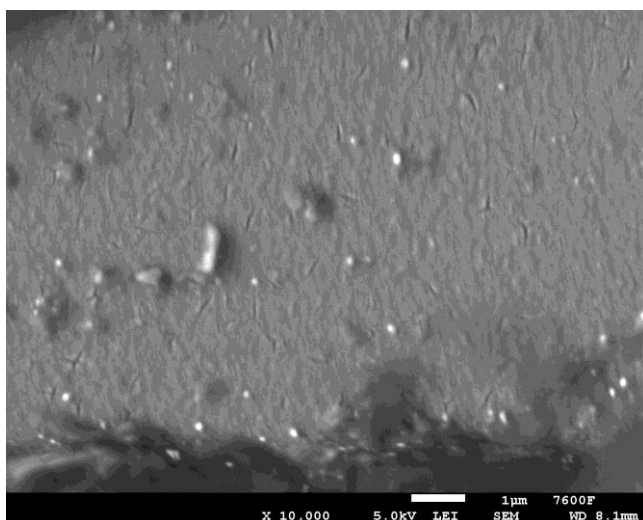




B9_R_7 5k TYP 1		
Třída [$\text{mm}^2 \cdot 10^{-7}$]	Počet	% Počet
1,2 - 1,4	3	9,60
1,4 - 1,6	0	0,00
1,6 - 1,8	5	16,00
1,8 - 2,0	3	9,60
2,0 - 2,2	1	3,20
2,2 - 2,4	3	9,60
2,4 - 2,6	2	6,40
2,6 - 2,8	0	0,00
2,8 - 3,0	4	12,80
3,0 - 3,2	3	9,60
3,2 - 3,4	1	3,20
3,4 - 3,6	2	6,40
3,6 - 3,8	1	3,20
3,8 - 4,0	3	9,60
SUMA	31	99,2

	Typ 1	Typ 2
Průměrná velikost defektů [μm^2]	0,29	/
Směr. Odchylka [μm^2]	0,0907	/
Defekt na plochu [$\text{ks } \mu\text{m}^{-2}$]	0,072	/





B9_R_11 10k TRHLINY		
Třída [$\text{mm}^2 \cdot 10^{-8}$]	Počet	% Počet
0,2 - 0,3	5	10,25
0,3 - 0,4	11	22,55
0,4 - 0,5	8	16,40
0,5 - 0,6	11	22,55
0,6 - 0,7	6	12,30
0,7 - 0,8	2	4,10
0,8 - 0,9	1	2,05
0,9 - 1,0	2	4,10
1,0 - 1,1	1	2,05
1,1 - 1,2	1	2,05
1,2 - 1,3	0	0,00
1,3 - 1,4	0	0,00
1,4 - 1,5	1	2,05
SUMA	49	100,45