

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
MĚŘENÍ ADHEZE TENKÝCH TiO₂ VRSTEV POMOCÍ
NANO VRYPOVÉ ZKOUŠKY

Vedoucí práce: Ing. Jaroslav Lukeš, Ph.D.

Ústav mechaniky, biomechaniky a mechatroniky

Praha, 2015

Veronika Řeháková



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ PRAZE

Fakulta strojní, Ústav mechaniky, biomechaniky a mechatroniky
Technická 4, 166 07 Praha 6 Akademický rok:2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

pro: Veronika Řeháková

program: Teoretický základ strojního inženýrství

obor: bez oboru

Název tématu: Měření adheze tenkých TiO₂ vrstev pomocí nano vrypové zkoušky

Title: Adhesion of TiO₂ thin coating by means of nano-scratch testing

Zásady pro vypracování:

1. Vhodná volba geometrie hrotu v závislosti na použité metodě
2. Tvorba zatěžovacích funkcí a jejich aplikace
3. Analýza adheze tenké vrstvy k podkladu

Rozsah grafických prací: 15 stran

Rozsah průvodní zprávy: 35 stran

Seznam odborné literatury:

1. FISCHER-CRIPPS, A. C. Nanoindentation. Mechanical Engineering Series, Springer Science+Business Media, LLC, 2nd ed., 2004
2. VISAI, L. Titanium oxide antibacterial surfaces in biomedical devices. International Journal of Artificial Organs, vol. 9, pp 929-946, 2011.
3. LUKES, J. Nanoscratch and nanoscale of dental filling composites. Chemické listy. vol. 106, pp s468-s471, 2012

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jaroslav Lukeš, Ph.D.

Datum zadání bakalářské práce: 30. 4. 2015

Datum odevzdání bakalářské práce: 19. 6. 2015

Neodevzdá-li student bakalářskou nebo diplomovou práci v určeném termínu, tuto skutečnost předem písemně zdůvodnil a omluva byla děkanem uznána, stanoví děkan studentovi náhradní termín odevzdání bakalářské nebo diplomové práce. Pokud se však student řádně neomluvil nebo omluva nebyla děkanem uznána, může si student zapsat bakalářskou nebo diplomovou práci podruhé

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.

Zadání diplomové práce převzal dne:

.....
diplomant

.....
prof. Ing. Milan Růžička, CSc.

vedoucí Ú 12 105



.....
prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.

děkan FS ČVUT v Praze

V Praze dne 30. 4. 2015

Poděkování

Chtěla bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Jaroslavu Lukešovi, Ph.D. za rady a odbornou pomoc při psaní této práce. Poděkování patří také panu Ing. Josefu Šepitkovi, Ph.D. za pomoc při měření a zpracování dat.

Prohlášení

Prohlašuji, že bakalářskou práci na téma „Měření adheze tenkých TiO₂ vrstev pomocí nano vrypové zkoušky“ jsem vypracovala samostatně a v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací. Veškerá použitá literatura je uvedena v seznamu zdrojů.

V Praze 10. 6. 2015

.....

Abstrakt

Práce se zabývá testováním TiO₂ vrstvy pomocí nano vrypové zkoušky a nanoindentace. Vrstva TiO₂ byla nanášena na sklo metodou nanášením z plazmatu. Byla změřena kritická síla pro proškrábnutí vrstvy a koeficient tření. Z indentační křivky byla zjištěna indentační tvrdost vrstvy a redukovaný elastický modul.

Klíčová slova

Nano vrypová zkouška, TiO₂ vrstva, zatěžovací funkce, nanoindentace

Abstract

In this work TiO₂ coating is tested by employing methods of nanoindentation and scratch test. The TiO₂ layer on glass was prepared by plasma immersion. A critical force and a coefficient of friction were determined. From indentation curve were determined hardness and reduced modulus of TiO₂ layer.

Key words

Nanoscratch, TiO₂ thin coating, load function, nanoindentation

Obsah

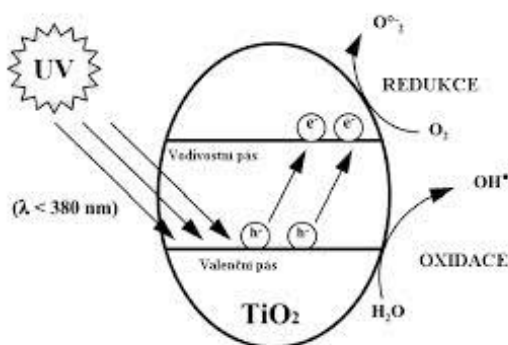
Seznam použitých symbolů	8
1 Úvod.....	9
2 Cíle práce	13
3 Teoretická část	14
3.1 Metoda nanoindentace	14
3.2 Nano vrypová zkouška	16
4 Experiment	19
4.1 Vzorky.....	19
4.2 Indentační zatěžovací funkce pro měření elastického modulu a tvrdosti	20
4.3 Nastavení nano vrypové zkoušky pro měření adheze vrstvy	20
4.4 Nastavení nano vrypové zkoušky pro samostatné měření koeficientu tření	21
5 Výsledky	23
5.1 Výsledky z nano vrypové zkoušky pro samostatné měření koeficientu tření ..	23
5.2 Výsledky z nano vrypové zkoušky pro měření adheze vrstvy	24
5.3 Výsledky z kvazistatické nanoindentace.....	28
6 Diskuze	30
7 Závěr	33
8 Zdroje.....	34

Seznam použitých symbolů

Symbol	Legenda	Jednotka
φ	Úhel	[°]
ν	Poissonova konstanta	[-]
ν_i	Poissonova konstanta indentačního hrotu	[-]
A	Kontaktní plocha	[m ²]
E	Youngův modul pružnosti	[N/m ²]
E_i	Youngův modul pružnosti indentačního hrotu	[N/m ²]
E_r	Redukovaný modul pružnosti	[N/m ²]
f	Koeficient tření	[-]
H	Tvrдость	[N/m ²]
h	Celková hloubka	[m]
h_c	Kontaktní hloubka	[m]
h_f	Finální hloubka vpichu	[m]
$h_{lateral}$	Laterální posuv	[m]
h_{max}	Maximální hloubka vpichu	[m]
h_{normal}	Normálový posuv	[m]
h_s	Hloubka prohloubení povrchu na okraji vpichu	[m]
m	Konstanta geometrie hrotu	[-]
n	Počet průměrovaných hodnot	[-]
P	Síla zatěžování	[N]
P_{max}	Maximální zatížení	[N]
P_{normal}	Normálová síla	[N]
$P_{lateral}$	Laterální síla	[N]
S	Tuhost	[N/m]
s	Směrodatná odchylka	[-]
t	Čas	[s]
x_i	i-tá hodnota	[-]
\bar{x}	Průměrná hodnota	[-]

1 Úvod

Oxid titaničitý TiO_2 je chemická sloučenina kyslíku a titanu. V přírodě se vyskytuje ve třech formách: rutil, anatas a brookit. V průmyslu našel široké spektrum uplatnění. Nejčastěji se používá do nátěrových hmot jako bílý pigment, má však daleko zajímavější vlastnosti než jen bílou barvu. Používá se také jako samočistící a samo sterilizující materiál odolný proti špíně a bakteriím, nebo je přidáván do filtrů jako aktivní složka pro čištění vody i vzduchu.



Obr. 1: Průběh fotokatalýzy [1]

Oxid titaničitý je polovodič a na jeho povrchu probíhá fotokatalýza obr. 1. Je známo, že polovodiče mají valenční pás zcela zaplněn elektrony a další vodivostní pás na vyšší energetické hladině, který je prázdný. Fotokatalýza probíhá, pokud je polovodič ozářen světlem o odpovídající vlnové délce. Energie fotonů musí být větší nebo rovna energii, kterou představuje rozdíl mezi energetickými hladinami valenčního a vodivostního pásu. Jsou-li tyto podmínky splněny, foton je pohlcen molekulou TiO_2 a elektron přeskočí z valenčního do vodivostního pásu a vzniká tak elektronový pár, elektron a díra. Elektronový pár podléhá rychlé rekombinaci. Pokud je ale přítomen kyslík nebo voda, vzniknou volné radikály. Molekula vody H_2O a díra h^+ společně vytvoří hydroxylový radikál $\cdot\text{OH}$. Molekula kyslíku O_2 a elektron e^- vytvoří superoxid $\text{O}_2^{\cdot-}$. Tyto radikály pak hrají důležitou roli v rozkladu nežádoucích bakterií.[1] Na základě mnoha experimentů Sunada a spol.[2] navrhl třístupňový mechanismus ničení bakterií na osvětleném povrchu TiO_2 . V první fázi reagují volné radikály s vnější buněčnou membránou, ta se stává propustnější. Nastává druhá fáze a radikály pronikají skrz poškozenou membránu do buňky a napadají vnitřní cytoplazmatickou membránu. Proběhne peroxidace lipidů v cytoplazmatické membráně, kdy radikály pohltnou elektrony

lipidů a tím je degradují. Nastává buněčná smrt. V třetí fázi dochází k rozkladu toxických zbytků bakterie na oxid uhličitý CO_2 a vodu H_2O .

Právě tato vlastnost oxidu titaničitého je velmi atraktivní v oblasti moderní medicíny. Zvláště pak v oblasti kloubních náhrad a dalších implantátů, přetrvávajících v těle dlouhodobě. Jedním z hlavních problémů chirurgických zákroků je infekce. Infekce, která vzniká v důsledku osídlení implantovaného materiálu bakteriemi. Bakterie se v těle začnou rychle množit a mají sklon utvářet biofilm a stále bakteriální buňky. Takováto kolonie bakterií vykazuje vysokou odolnost vůči imunitnímu systému. Následuje pak dlouhá léčba antibiotiky a v krajních případech i reoperace. Nabízí se více metod, jak řešit tento problém s infekcí pomocí antibakteriálních povrchů. Jednou skupinou jsou organické a anorganické povrchy nebo polymery a povlaky z polymerů, z kterých se uvolňuje antibakteriální činidlo. Další možností jsou prvky vázané v základním materiálu kovalentní vazbou, které působí antibakteriálně a proti přichycení bakterií. Například ionty stříbra Ag^+ . Poslední skupinou jsou fotokatalytické povlaky TiO_2 , které jsou výjimečné právě svou schopností ničit a rozkládat bakterie na tělu neškodné molekuly CO_2 a H_2O . Každá z těchto metod má své výhody i nevýhody. Další výhodou TiO_2 povlaků, kromě již zmíněné schopnosti ničit a rozkládat bakterie pouze za přítomnosti světla vody a kyslíku, je jejich stabilita, jsou koroziivzdorné, nejsou reaktivní ani toxické. Jejich schopnost ničit a rozkládat bakterie byla dokonce prokázána i v naprosté tmě několik hodin po osvětlení. Tento fakt prokázal ve svých experimentech například Chongxia Yue a spol. [3] TiO_2 povlaky mají ale i nevýhody. Oproti iontům stříbra, které jsou k matici vázány silnou kovalentní vazbou, je třeba se zabývat adhezí tenké TiO_2 vrstvy k podkladu. Základním materiálem je nejčastěji titan, ten se již běžně v chirurgii používá, ale mohou to být i jiné materiály.[4]

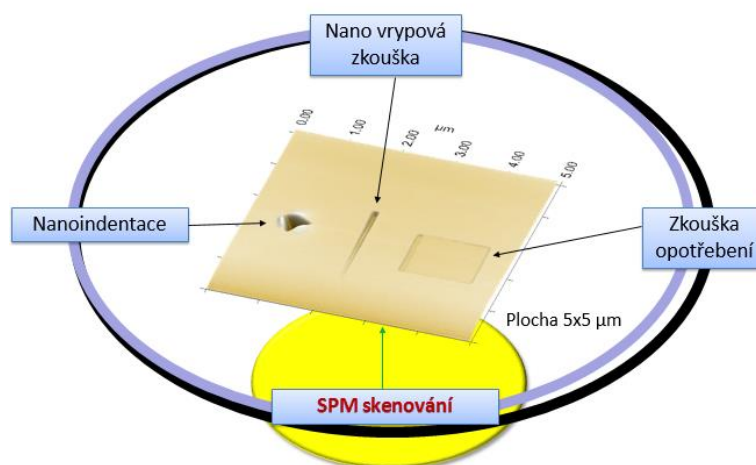
Adheze vrstvy nezáleží jen na základním materiálu, ale i na způsobu výroby tenké vrstvy. Tloušťka vrstvy se v oblasti kloubních náhrad pohybuje kolem stovek nanometrů. V řádu nanometrů se již nepohybujeme v klasickém makrosvětě a mohou se tak projevit jiné vlastnosti materiálu, z toho důvodu se vrstvy vyrábí tak tenké.[5]

Tenkou fotoaktivní vrstvu lze vytvořit metodami, které se podle [4] dělí do tří skupin:

- chemické metody: metoda sol-gel
- elektrochemické metody: anodická oxidace, elektroforetická depozice, chemická depozice z plynné fáze (CVD)
- fyzikální metody: např. metoda nanášení vrstvy z plazmatu

Pro zjištění mechanických vlastností a adheze takto vyrobených tenkých vrstev je třeba použít velmi přesný nástroj. V tak malém měřítku (v řádu nanometrů) již nelze použít klasické mechanické zkoušky. Proto se používá nanoindentor viz obr. 3. Nanoindentor je přístroj, který využívá principu vlačování velmi malé sondy do vzorku se současným měřením sil a posuvů v nano- či mikro- měřítku. Skládá se z tuhého rámu, motorizovaného stolu s velmi přesným posuvem a měřicího snímače připevněného na rám, do kterého se upíná indentační hrot. Nedílnou součástí přístroje je také světelný mikroskop, který umožňuje zacílení oblasti zájmu.[5]

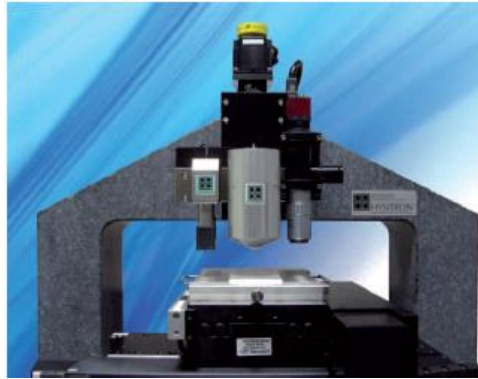
Základní funkce nanoindentoru



Obr. 2: Základní funkce nanoindentoru jsou: nanoindentace, nano vrypová zkouška, zkouška opotřebení a SPM skenování

Na nanoindentoru je možné provádět různé zkoušky obr. 2. Pro zjištění tvrdosti a redukovaného modulu pružnosti se používá kvazistatická nanoindentace. Pomocí nano vrypové zkoušky (scratch testu) se zjišťuje odolnost vrstvy proti poškrábání, dále kritické zatížení, při kterém dojde k odtržení vrstvy a také tření ve vrstvě. Velkou výhodou nanoindentoru je skutečnost, že stejným hrotem, kterým jsou prováděny nanomechanické zkoušky, lze i nasnímat topografii vzorku přímo před i po provedení zkoušky. Z těchto

skenu pak získáme přesnou představu o povrchu vzorku i o případných poškozeních způsobených nanomechanickou zkouškou. Na nanoindentoru lze provádět ještě mnoho dalších zkoušek povrchu, jako je třeba zkouška opotřebení, dynamicko-mechanická analýza, kvazistatické zkoušky a další. [6]



Obr. 3: Nanoindentor s žulovým rámem, motorizovaným stolcem, optickým mikroskopem a dvěma měřicími snímači [5]

2 Cíle práce

1. Vhodná volba geometrie hrotu v závislosti na použité metodě.
2. Tvorba zatěžovací funkce a její aplikace.
3. Analýza adheze tenké vrstvy k podkladu.

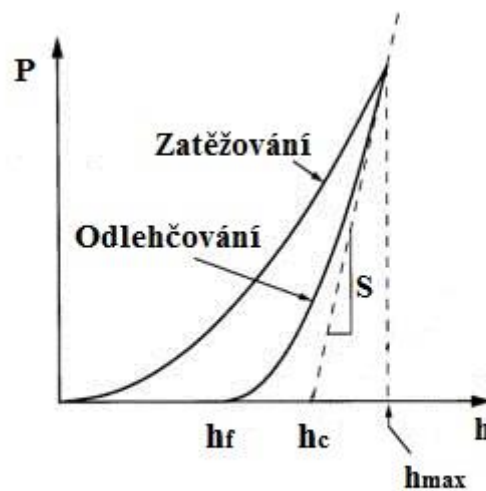
V této práci se zaměřím pouze na zkoušku nano vrypovou a nanoindentaci, protože budu zjišťovat vlastnosti tenké TiO_2 vrstvy. TiO_2 vrstva na vzorcích byla nanášena na základní materiál fyzikální metodou nanášením z plazmatu. Experiment budu provádět na přístroji Hysitron TI 950 TriboIndenter. Data, která získám z nano vrypové zkoušky a nanoindentace, budu vyhodnocovat pomocí programu Hysitron TriboScan. Zjišťovat budu kritickou sílu, při které dojde k delaminaci vrstvy. Dále pak v jaké normálové hloubce došlo k proškrábnutí vrstvy. Pomocí nanoindentace zjistím tvrdost vrstvy a redukovaný elastický modul.

3 Teoretická část

3.1 Metoda nanoindentace

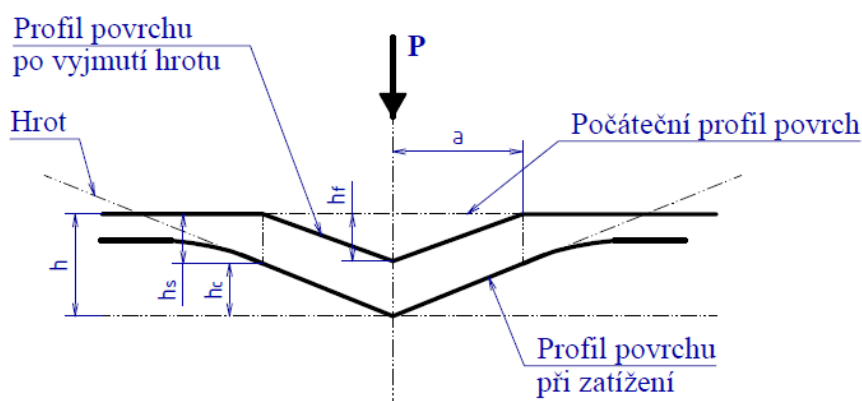
Nanoindentace je v současné době nejpoužívanější metodou pro zjišťování lokálních mechanických vlastností různých materiálů. Je vhodná také pro testování tenkých vrstev a všude tam, kde nelze využít klasické mechanické zkoušky kvůli malým rozměrům vzorků. Při nanoindentaci se rozsah sil pohybuje v řádu μN až mN . Hloubka vpichu je v řádu nanometrů. [6]

Jako testovací sonda se používá diamantový hrot. Hroty se dělí podle geometrie. Základní tvary hrotů jsou: kulovitý, kuželovitý, Vickersův, Berkovichův a tvar hrany krychle. Kulovitý hrot je vhodný pro měření měkkých materiálů, protože zaručuje hladký přechod z elastické do elasticko-plastické deformace. Vickersův hrot má tvar čtyřbokého jehlanu s polovičním úhlem $\varphi=68^\circ$. Berkovichův hrot je trojboký jehlan s čelním úhlem $\varphi=65,27^\circ$. Berkovichův hrot se používá pro indentaci v menších hloubkách. Jeho výroba je snazší než výroba čtyřbokého Vickersova jehlanu, kde se musí v jednom bodě setkat čtyři stěny. Kuželovitý hrot má jednu velkou výhodu oproti jehlanům, je osově symetrický. Je tedy vhodné ho použít i při nano vrypové zkoušce.[6]



Obr. 4: Indentační křivka, vyhodnocování zkoušky se provádí z křivky odlehčování.[7]

Princip nanoindentace je založen na vtláčování hrotu do zkoumaného materiálu. Během vtláčování hrotu se průběžně zaznamenává působící síla P a hloubka vpichu h . Získaná závislost působící síly na hloubce vpichu se nazývá indentační křivka obr. 4.



Obr. 5: Indentační hloubky, v každém okamžiku nanoindentace je celková hloubka $h=h_c+h_s$ [7]

Na obr. 5 je schematicky naznačen průběh nanoindentace. V každém čase nanoindentace je celková hloubka $h = h_c + h_s$ kde h_c je kontaktní hloubka a h_s je prohloubení povrchu na okrajích vpichu. Při maximálním zatížení P_{max} je hloubka $h=h_{max}$. Po úplném odlehčení a vyzvednutí indentačního hrotu zůstane vpich, který má finální hloubku h_f .

Z indentační křivky obr. 4 se zjistí redukovaný modul pružnosti E_r a tvrdost testovaného materiálu H . Redukovaný modul E_r je definován rovnicí (1) kde S je tuhost a A je kontaktní plocha.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \sqrt{A}} \quad (1)$$

Vztah mezi Youngovým modulem pružnosti E a redukovaným modulem pružnosti E_r je popsán rovnicí (2). E_i je známy modul pružnosti indentačního hrotu a ν_i je Poissonova konstanta indentačního hrotu. Pro diamant je $E_i=1140\text{N/mm}^2$ a $\nu_i=0,07$. [6]

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

Při vyhodnocování indentační křivky se podle Olivera a Pharra [7] sleduje hlavně křivka odlehčování. Křivka odlehčování má jiný sklon než křivka zatěžování, protože při odlehčování již odezní časově závislé deformace. Křivka odlehčování je popsána rovnicí(3).

$$P = A(h - h_f)^m \quad (3)$$

A je kontaktní plocha a závisí na geometrii hrotu a hloubce h_f . h_f je finální hloubka vpichu po odlehčení hrotu. m je konstanta geometrie hrotu.

Tuhost při odlehčování S představuje elastickou reakci materiálu. Určí se derivací odlehčovací křivky v bodě maxima (4).

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (4)$$

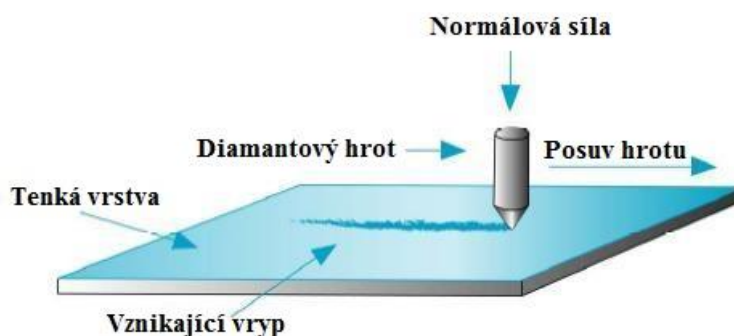
Tvrдост H je definována jako poměr maximálního zatížení P_{max} a kontaktní plochy A .

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (5)$$

3.2 Nano vrypová zkouška

Nano vrypová zkouška (scratch test) je relativně rychlá a efektivní metoda, která se používá pro hodnocení adheze tenkých filmů a vrstev k základnímu materiálu. Zkoušku lze provádět na stejném přístroji jako nanoindentaci. Stačí vyměnit pouze měřící snímač a zvolit správný hrot, který se do snímače upne.

Nano vrypová zkouška vychází z nanoindentace. Na hrot působí normálová síla P_{normal} , k síle se však ještě přidá posuv hrotu ve směru osy x . Hrot škrábe do materiálu podle předepsané zatěžovací funkce, která definuje normálovou sílu a laterální posuv jako funkci času. Průběh zkoušky je schematicky znázorněn na obr. 6.

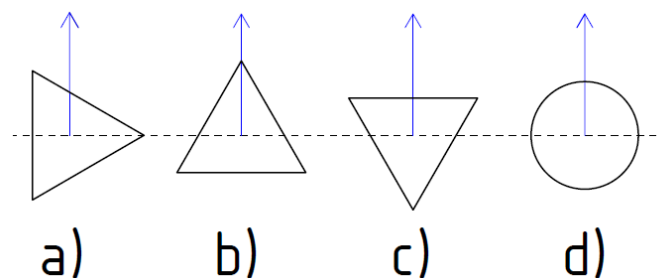


Obr. 6: Schéma nano vrypové zkoušky

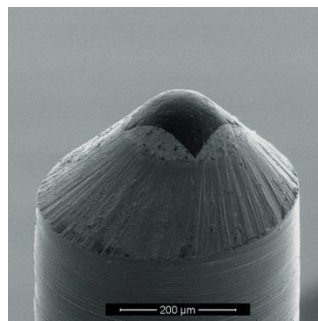
V průběhu zkoušky se sledují čtyři parametry: normálová síla P_{normal} , laterální síla $P_{lateral}$, normálový posuv h_{normal} a laterální posuv $h_{lateral}$. Tyto parametry jsou zaznamenávány do jednotlivých grafů jako závislosti měřené veličiny na čase. Z grafů získáme informaci o zkoumané vrstvě. Nejčastěji je to koeficient tření a kritická síla, při které dojde k poškození vrstvy. Dále lze posoudit i odolnost materiálu vůči poškrábání nebo zjistit tloušťku vrstvy pokud není předem známa. K poškození vrstvy může dojít různými mechanismy. Podle způsobu poškození vrstvy lze také posuzovat, zda je testovaný materiál křehký či houževnatý. Náhlá změna sklonu v průběhu laterální síly a normálového posuvu ve výstupních grafech indikuje poškození vrstvy nebo poškrábnutí

se vrstvou na základní materiál. Kritická síla je definována jako velikost normálové síly P_{normal} v čase, kdy došlo k poškození vrstvy. Pomocí kritické síly lze získat představu o adhezi vrstvy k podkladu. Čím větší je kritická síla, tím lepší je adheze vrstvy. Přesný vztah však není definován a může být ovlivněn mnoha faktory, jako jsou například materiálové vlastnosti podkladu, tloušťka vrstvy nebo zvolené parametry nano vrypové zkoušky.

Pro nano vrypovou zkoušku je nejvhodnější použít kuželovitý hrot, protože je osově symetrický a nezáleží tak na tom, jak je do snímače upnut. Na obr. 7 a) b) c) jsou vidět normálové průměty hrotů ve tvaru trojbokého jehlanu. Modrá šipka představuje směr pohybu hrotu. Na první pohled je vidět, že každý z těchto tří hrotů by udělal jiný vryp a takto získaná data by nebylo možné mezi sebou porovnávat. Proto se volí hrot kuželovitý, jehož normálový průmět je na obr. 7 d). Z průmětu kuželovitého hrotu je patrné, že vryp bude při jakémkoli upnutí hrotu vždy stejný. Na obr. 8 je snímek z mikroskopu, na kterém je kuželovitý hrot s vrcholovým úhlem 90° a poloměrem zaoblení $100\mu\text{m}$. Kuželovité hroty se vyrábějí ještě s vrcholovým úhlem 60° a různými poloměry zaoblení.

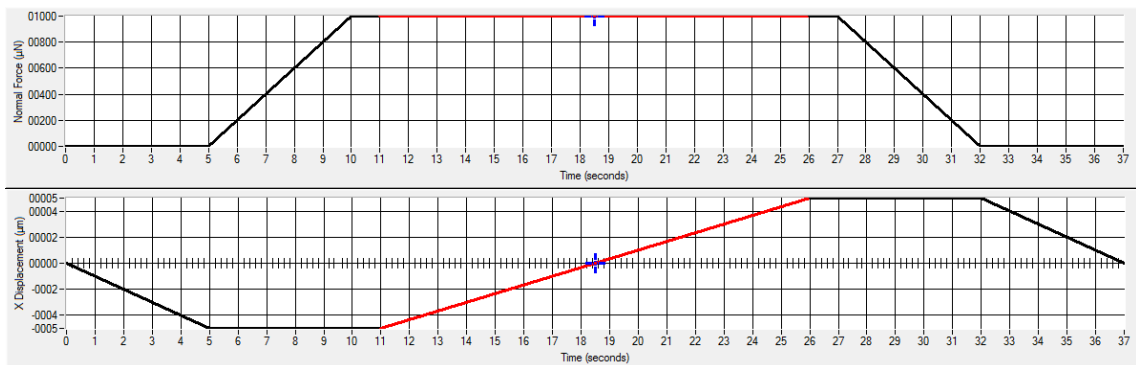


Obr. 7: a) b) c) Normálové průměty různě upnutých jehlanovitých hrotů d) Normálový průmět kuželovitého hrotu



Obr. 8: Kuželovitý diamantový hrot s vrcholovým úhlem 90° a poloměrem zaoblení $100\mu\text{m}$

Při nastavení nano vrypové zkoušky se volí průběh zatěžovací funkce. Zatěžovací funkce se skládá z několika segmentů. Je možné volit z již přednastavených standardních zatěžovacích funkcí a pouze nastavit požadované hodnoty zatěžovací síly a délky časových úseků. Na obr. 9 je příklad standardní zatěžovací funkce, konkrétně je to funkce s konstantní zatěžovací silou. V horní části grafu je znázorněn průběh normálové síly v závislosti na čase. V dolní části je znázorněn posuv hrotu ve směru osy x v závislosti na čase. Segment, který je zvýrazněn červeně, představuje škrábání hrotu do vzorku. Síla je konstantní $P_{\text{normal}}=1000\mu\text{N}$, délka vrypu je $10\mu\text{m}$ a doba škrábání je 15s.



Obr. 9: Standardní zatěžovací funkce s konstantní zatěžovací silou

V programu Hysitron TriboScan, který byl použit pro nastavení experimentu, je možné volit z následujících standardních funkcí pro nano vrypovou zkoušku:

- Funkce s konstantní zatěžovací silou (viz obr. 9)
- Funkce s konstantní zatěžovací silou a segmentem pro snímání sklonu vzorku
- Funkce s konstantní zatěžovací silou, segmentem pro snímání sklonu vzorku a segmentem pro zpětné nasnímání vrypu
- Funkce pro snímání koeficientu tření
- Funkce s lineárně rostoucí silou a segmentem pro snímání sklonu vzorku
- Funkce s lineárně rostoucí silou, segmentem pro snímání sklonu vzorku a segmentem pro zpětné nasnímání vrypu

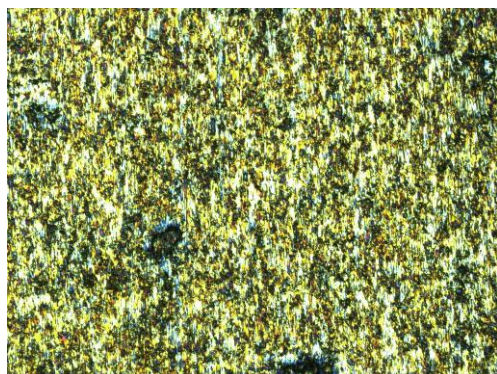
Funkce se liší průběhem zatěžovací síly a přidávanými segmenty. Standardní funkce nejsou omezující, lze je jednoduše měnit přidáváním nebo odebráním jednotlivých segmentů. Je tedy možné vytvořit téměř libovolnou zatěžovací funkci. [8]

4 Experiment

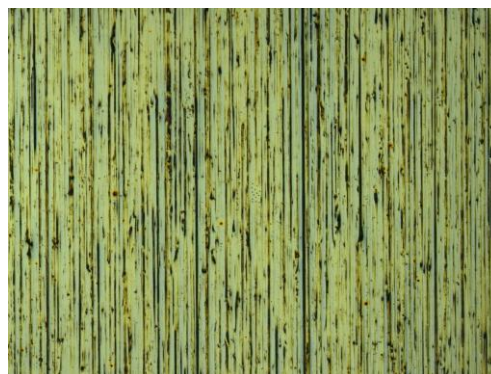
Pro analýzu adheze TiO_2 vrstvy byl použit přístroj pro nanomechanické testování Hysitron TI 950 TriboIndenterTM, pomocí kterého byla provedena nano vrypová zkouška.

4.1 Vzorky

Prvním vzorkem byla vrstva TiO_2 nanesená na titanovém plechu. Plech byl testován ze dvou stran. Jedna strana plechu byla leštěná a druhá neleštěná, na obou těchto stranách byla nanesená vrstva TiO_2 . Obrázky obr. 10 a obr. 11 byly pořízeny pomocí světelného mikroskopu, zabudovaného v nanoindentoru. Z obr. 10 je patrné, že povrch neleštěné strany je drsný a nestejnorodý, naopak na obr. 11 vidíme velmi výrazné stopy po povrchové úpravě plechu. Bylo velmi těžké najít vhodné místo pro nano vrypovou zkoušku. Výsledky těchto zkoušek nevypovídali o vlastnostech vrstvy. Nebylo jasné, zda dochází k proškrábnutí vrstvy nebo jen k poskakování testovacího hrotu na velmi nerovném povrchu. Také nebylo zřejmé, jestli je vrstva přítomna po celém povrchu vzorku. Proto byl připraven druhý vzorek vrstvy.



Obr. 10: TiO_2 vrstva na neleštěné straně titanového plechu



Obr. 11: TiO_2 vrstva na leštěné straně titanového plechu



Obr. 12: TiO_2 vrstva na skle

Druhým vzorkem byla vrstva TiO₂ nanesená na skle z obou stran. Na Obr. 12 ze světelného mikroskopu již vidíme rovný a homogenní povrch skleněné destičky. Jsou zde vidět i malé nečistoty v podobě černých teček. Těm je však snadné se při testování vyhnout. Na tomto vzorku byla provedena analýza adheze vrstvy pomocí nano vrypové zkoušky. Vzorek byl testován z obou stran, na každé straně byly zvoleny tři pozice. V každé pozici byly provedeny tři vrypy se stejným nastavením zatěžovací funkce. Celkem se tedy provedlo 18 vrypů, které byly následně hodnoceny.

4.2 Indentační zatěžovací funkce pro měření elastického modulu a tvrdosti

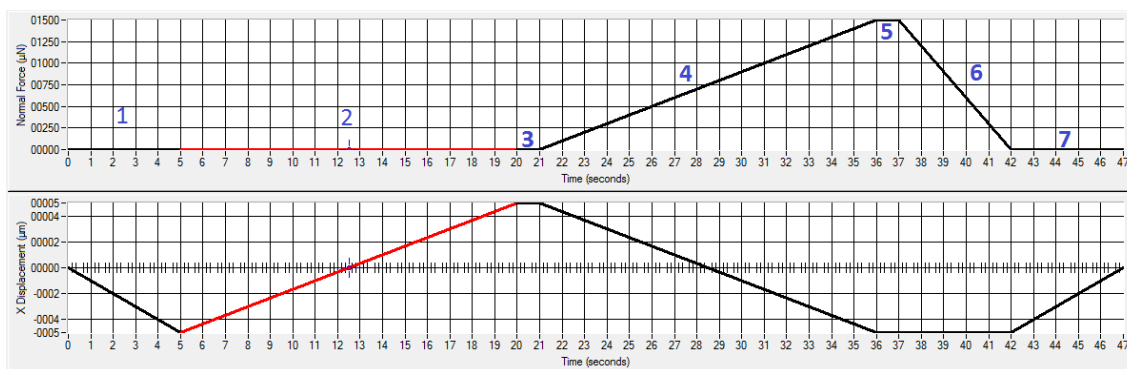
Pro nanoindentaci byl zvolen Berkovichův hrot. Indentační zatěžovací funkce byla zvolena tak, aby získané mechanické vlastnosti byly měřeny přibližně ve stejných hloubkách jako byla maximální hloubka vrypové zkoušky z kapitoly 4.3. Indentační zatěžovací funkce řízená posuvem byla složena ze tří časových segmentů:

1. dosažení maximální hloubky 200nm během 5s
2. výdrž na konstantní hloubce 200nm po dobu 2s
3. odlehčení během 5s

Odlehčovací segment byl použit k analýze redukovaného elastického modulu a indentační tvrdosti dle kapitoly 3.1.

4.3 Nastavení nano vrypové zkoušky pro měření adheze vrstvy

Pro nano vrypové testování vrstvy byl použit diamantový hrot ve tvaru kužele s vrcholovým úhlem 60° a poloměrem zaoblení vrcholu menším než 1μm. Zvolena byla standartní zatěžovací funkce s rostoucí normálovou silou a snímáním sklonu vzorku. Maximální normálová síla, která byla pro zkoušku stanovena, se určila z počátečních testovacích vrypů. Testovací vrypy nejsou zahrnuty do vyhodnocování. Pro testovací vrypy se zvolil stejný průběh normálové síly, ale maximální normálová síla byla zvolena poměrně velká $P_{normal}=4000\mu N$. Z výsledků bylo patrné, že k proškrábnutí vrstvy došlo při mnohem menším zatížení, proto byla pro následné testování zvolena maximální normálová síla $P_{normal}=1500\mu N$. Při takto velké síle již došlo bezpečně k proškrábnutí vrstvy. Průběh zvolené zatěžovací funkce je zobrazen na obr. 13. V horní části grafu je znázorněn průběh normálové síly v závislosti na čase. V dolní části je znázorněn posuv hrotu ve směru osy x v závislosti na čase. Pro lepší orientaci v průběhu zatěžovací funkce byly jednotlivé segmenty očíslovány od jedné do sedmi.



Obr. 13: Průběh použité zatěžovací funkce s rostoucí normálovou silou a snímáním sklonu vzorku

1. Posuv hrotu s nulovou normálovou silou z nulové polohy do koncové polohy vrypu.
2. Posuv hrotu z koncové polohy do počáteční polohy vrypu pro zjištění sklonu vzorku.
3. Výdrž 1s pro ustálení.
4. Hrot škrábe do materiálu, normálová síla roste lineárně z $0\mu\text{N}$ do $1500\mu\text{N}$.
5. Výdrž 1s na místě při maximálním zatížení.
6. Odlehčení
7. Posuv hrotu zpět do nulové polohy.

Pro provedení nano vrypové zkoušky na osmnácti místech testovaného vzorku TiO_2 vrstvy na skle byla zvolena konfigurace systému popsána v tab. 1.

Tab. 1: Konfigurace systému nano vrypové zkoušky vrstvy TiO_2 nanosené na skle pro analýzu její adheze

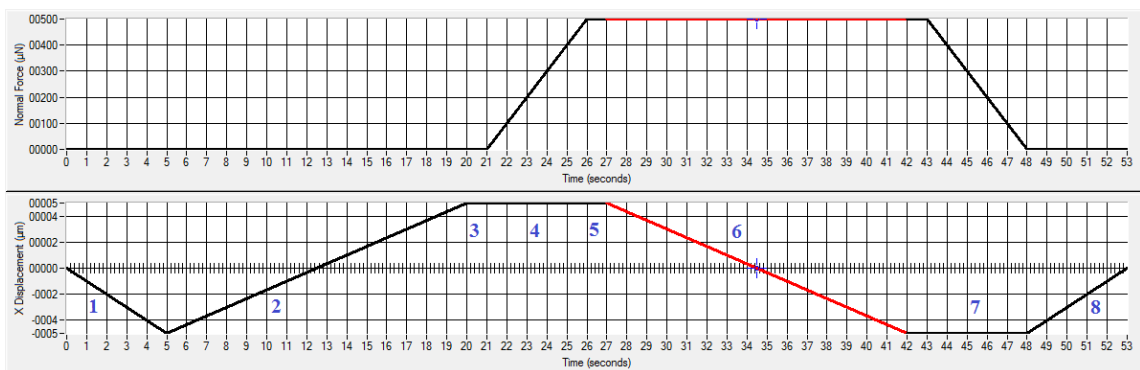
Základní přístroj:	TI 950 TriboIndenter™
Vybavení přístroje:	2D snímač
Použitá sonda:	Kuželovitý hrot, $\text{rádius} < 1\ \mu\text{m}$, vrcholový úhel 60°
Maximální normálová síla:	$1500\mu\text{N}$
Délka vrypu:	$10\mu\text{m}$

4.4 Nastavení nano vrypové zkoušky pro samostatné měření koeficientu tření

Přestože při výše uvedené nano vrypové zkoušce také probíhá měření koeficientu tření, bylo provedeno ještě samostatné měření. Cílem tohoto měření bylo zjistit koeficient tření v nanosené vrstvě. Takto naměřený koeficient tření lze pak porovnat s koeficienty naměřenými při hlavní nano vrypové zkoušce a ulehčí tak vyhodnocování zkoušky.

Nastavení nano vrypové zkoušky pro měření koeficientu tření je popsáno v tab. 2. Pro toto měření byla zvolena zatěžovací funkce s konstantní normálovou silou a snímáním sklonu vzorku. Zvoleny byly dvě hodnoty normálové síly $P_{normal1} = 500\mu\text{N}$ a $P_{normal2} = 5000\mu\text{N}$. Průběh zatěžovací funkce se silou $P_{normal1} = 500\mu\text{N}$ je zobrazen na obr. 14. Funkce se liší pouze hodnotou maximální normálové síly. Segmenty očíslované od jedné do osmi představují tyto děje:

1. Posuv hrotu s nulovou normálovou silou z nulové polohy do koncové polohy vrypu.
2. Posuv hrotu z koncové polohy do počáteční polohy vrypu pro zjištění sklonu vzorku.
3. Výdrž 1s pro ustálení.
4. Zatížení na maximální předepsanou normálovou sílu.
5. Výdrž 1s pro ustálení.
6. Hrot škrábe do materiálu, normálová síla je konstantní.
7. Odlehčení.
8. Posuv hrotu zpět do nulové polohy.



Obr. 14: Zatěžovací funkce pro samostatné měření koeficientu tření s konstantní normálovou silou $P_{normal1} = 500\mu\text{N}$

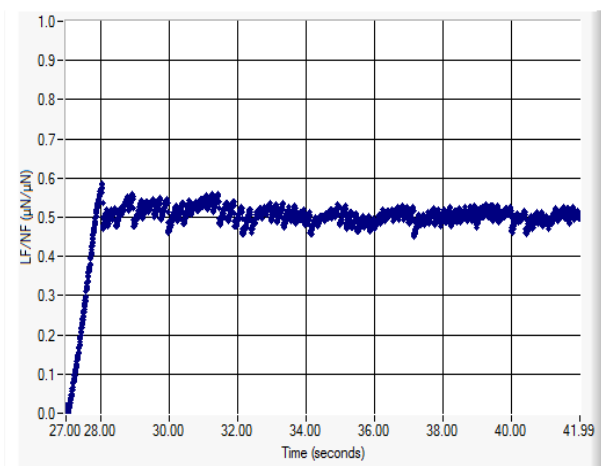
Pro samostatné měření koeficientu tření ve vrstvě pomocí nano vrypové zkoušky byla zvolena konfigurace systému popsaná v tab. 2.

Tab. 2: Konfigurace systému nano vrypové zkoušky pro samostatné měření koeficientu tření při normálové síle $P_{normal1} = 500\mu\text{N}$ a $P_{normal2} = 5000\mu\text{N}$

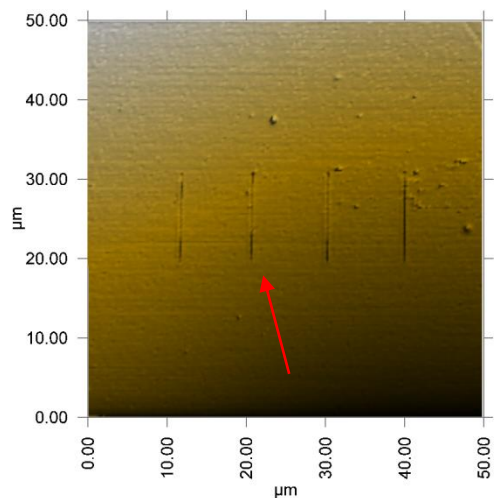
Základní přístroj:	TI 950 TriboIndenter™	
Vybavení přístroje:	2D snímač	
Použitá sonda:	Kuželovitý hrot, $r < 1\mu\text{m}$, 60°	
Maximální normálová síla:	$P_{normal1} = 500\mu\text{N}$	$P_{normal2} = 5000\mu\text{N}$
Délka vrypu:	10µm	

5 Výsledky

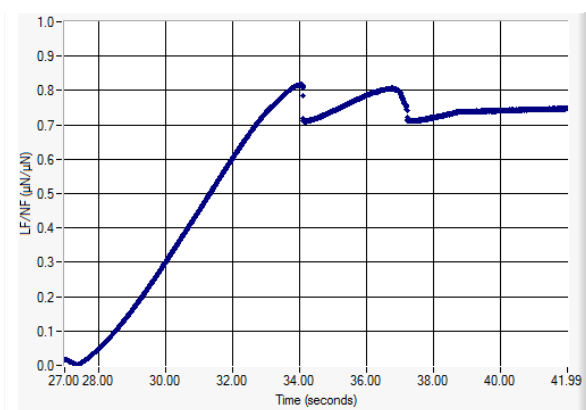
5.1 Výsledky z nano vrypové zkoušky pro samostatné měření koeficientu tření



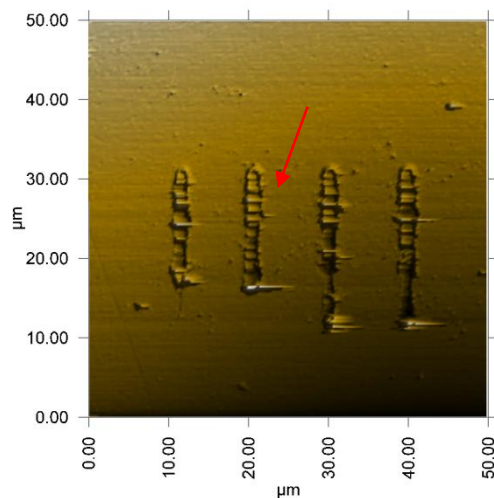
Obr. 15: Koeficient tření vrstvy TiO_2 na skle při normálové síle $P_{\text{normal1}}=500\mu\text{N}$



Obr. 16: Sken topografie povrchu po nano vrypové zkoušce s konstantní normálovou silou $P_{\text{normal1}}=500\mu\text{N}$



Obr. 17: Koeficient tření po proškrábnutí se vrstvou TiO_2 při normálové síle $P_{\text{normal2}}=5000\mu\text{N}$



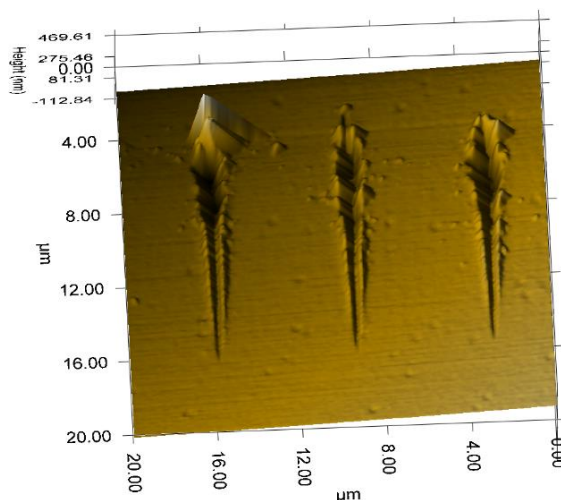
Obr. 18: Sken topografie povrchu po nano vrypové zkoušce s konstantní normálovou silou $P_{\text{normal2}}=5000\mu\text{N}$

Při samostatném měření koeficientu tření ve vrstvě TiO_2 byly provedeny čtyři vrypy s konstantní normálovou silou $P_{\text{normal1}}=500\mu\text{N}$. Sken topografie povrchu pořízený po provedení nano vrypové zkoušky je na obr. 16. Šipkou je označen vryp, jehož koeficient tření je vyneseno do grafu na obr. 15. Z tohoto grafu lze určit přibližnou hodnotu koeficientu tření ve vrstvě $f_1 = 0,5$. Koeficient tření f_1 byl naměřen v normálové hloubce $h_{\text{normal}} \approx 82\text{nm}$. Pro zbylé tři vrypy, provedené s konstantní normálovou silou

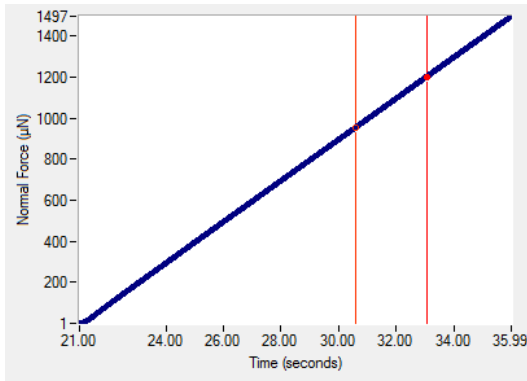
$P_{normal1}=500\mu\text{N}$, vyšel koeficient tření stejný a není třeba zde ostatní grafy uvádět. Dále byly provedeny čtyři vrypy s konstantní normálovou silou $P_{normal2}=5000\mu\text{N}$ pro změření koeficientu tření po proškrábnutí se vrstvou TiO_2 . Koeficient tření f_2 byl měřen v hloubce $h_{normal}\approx 550\text{nm}$ a mělo by se tak jednat o základní materiál, tedy sklo. Sken topografie povrchu pořízený po provedení nano vrypové zkoušky je na obr. 18. Šipkou je označen vryp, jehož průběh koeficientu tření je vyneseno do grafu na obr. 17. Z tohoto grafu lze určit přibližnou hodnotu koeficientu tření po proškrábnutí se vrstvou $f_2 = 0,75$. Pro zbylé tři vrypy, provedené s konstantní normálovou silou $P_{normal2}=5000\mu\text{N}$, vyšel průběh koeficientu tření velmi podobný a není třeba zde ostatní grafy uvádět.

5.2 Výsledky z nano vrypové zkoušky pro měření adheze vrstvy

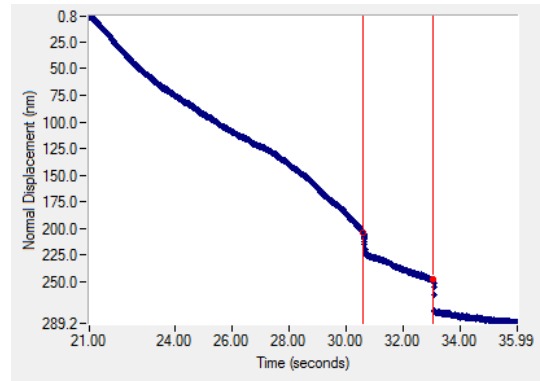
Pro analýzu adheze tenké TiO_2 vrstvy k podkladu byla použita nano vrypová zkouška, jejíž nastavení je popsáno v kapitole 4.3. Na vzorku bylo provedeno 18 vrypů. Každý vryp byl označen ve výstupních datech podle své polohy. Označení vrypu $\text{TiO}_2\text{_I_02_03}$ znamená polohu vrypu na straně I v pozici 02 vryp číslo 03. Z každého vrypu se zaznamenaly měřené veličiny do čtyř grafů, ze kterých byly následně odečteny kritické hodnoty veličin. Na obr. 19 je 3D model topografie povrchu naskenovaného na straně I v pozici 01. První vryp zprava na obr. 19 má označení $\text{TiO}_2\text{_I_01_01}$, na obr. 25 je označen šipkou. Pro tento vryp jsou výstupní data zaznamenána v grafech na obrázcích obr. 20 až obr. 23. Z těchto grafů byly odečteny hodnoty $P_{normal}=952\mu\text{N}$, $P_{lateral}=582\mu\text{N}$ a $h_{normal}=202\text{nm}$, při kterých došlo k proškrábnutí vrstvy. Poměr síly laterální k síle normálové je koeficient tření $f = \frac{P_{lateral}}{P_{normal}}$ jeho průběh je zaznamenán na obr. 24.



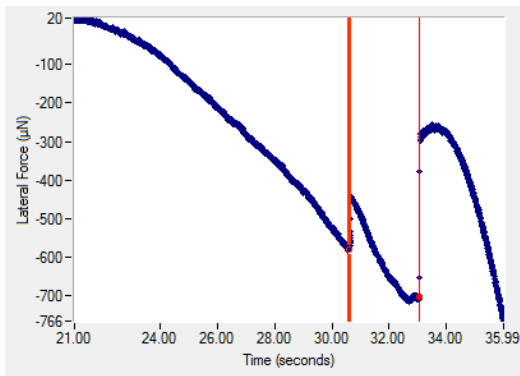
Obr. 19: 3D model topografie povrchu testované vrstvy na straně I v pozici 01



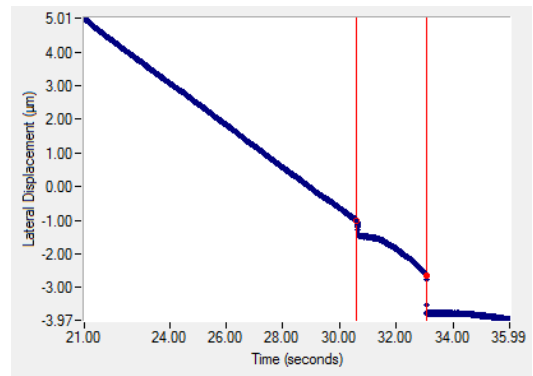
Obr. 20: TiO2_I_01_01 Průběh normálové síly



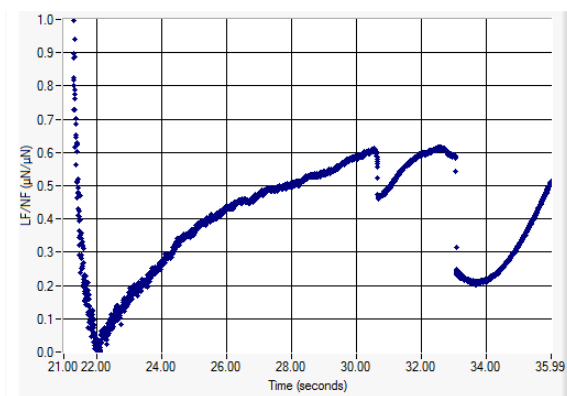
Obr. 21: TiO2_I_01_01 Normálový posuv



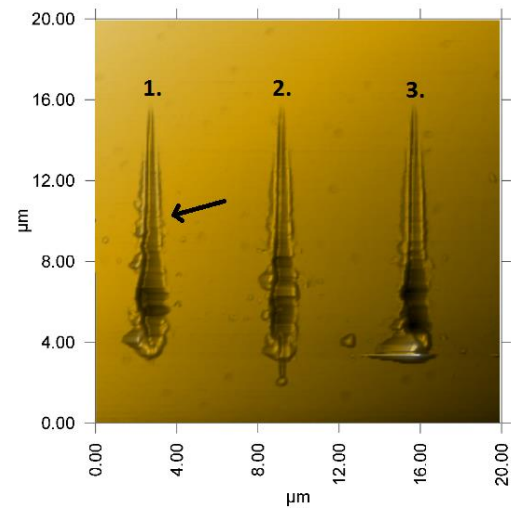
Obr. 22: TiO2_I_01_01 Průběh laterální síly



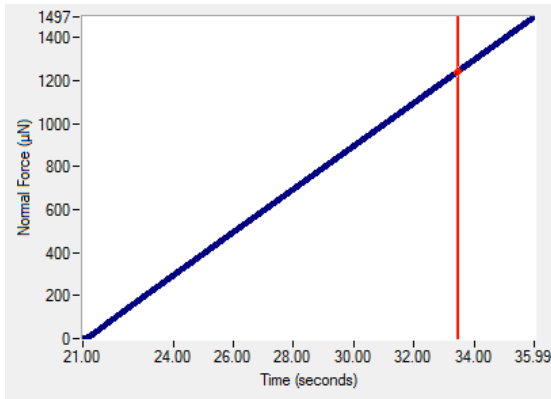
Obr. 23: TiO2_I_01_01 Laterální posuv



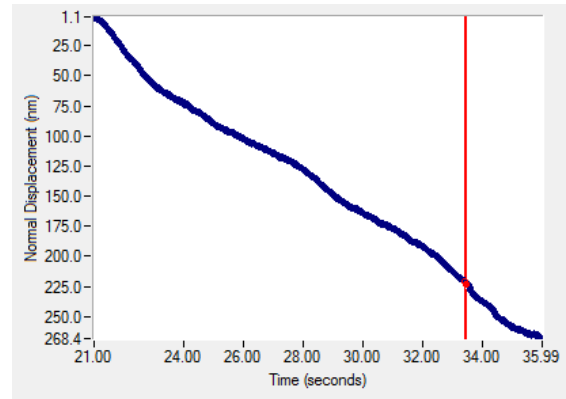
Obr. 24: TiO2_I_01_01 Průběh tření



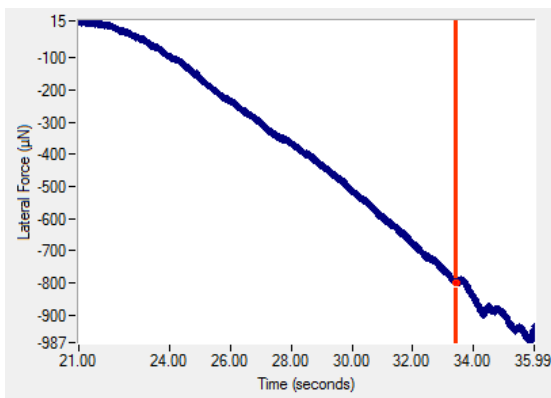
Obr. 25: Průmět topografie povrchu do roviny xy, šipkou je označen vryp TiO2_I_01_01



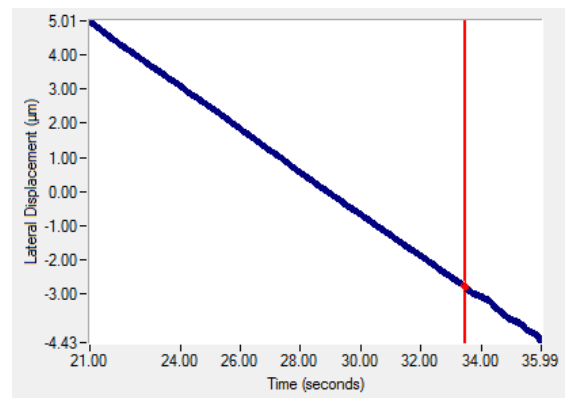
Obr. 26: TiO2_II_03_01 Průběh normálové síly



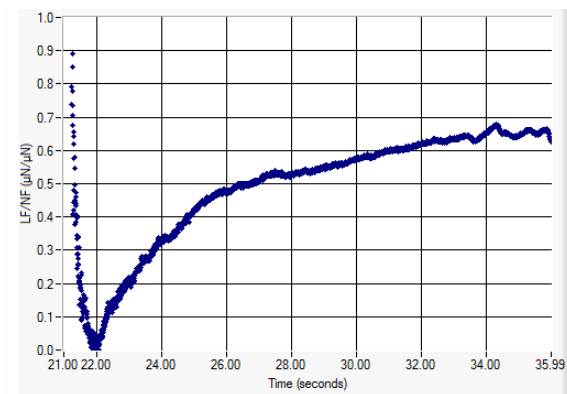
Obr. 27: TiO2_II_03_01 Normálový posuv



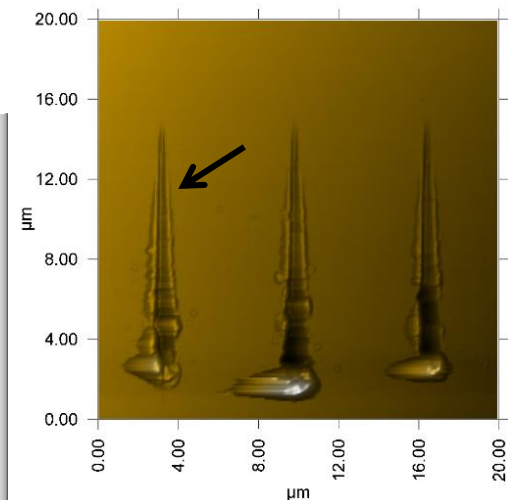
Obr. 28: TiO2_II_03_01 Průběh laterální síly



Obr. 29: TiO2_II_03_01 Laterální posuv



Obr. 30: TiO2_II_03_01 Průběh koeficientu tření



Obr. 31: Průmět topografie povrchu do roviny xy, šipkou je označen vryp TiO2_II_03_01

Vyhodnocování dat získaných z vrypu TiO2_I_01_01 bylo snadné a jednoznačné. Nebylo tomu tak u všech vrypů. Vryp s označením TiO2_II_03_01 je na obr. 31 označen šipkou.

Průběhy sledovaných veličin vrypu TiO₂_II_03_01 jsou na obrázcích obr. 26 až obr. 29. Z těchto grafů byli odečteny hodnoty $P_{normal}=1240\mu\text{N}$, $P_{lateral}=800\mu\text{N}$ a $h_{normal}=222\text{nm}$, při kterých mohlo dojít k proškrábnutí vrstvy. Kritický bod však není jednoznačně vidět jako u vrypu TiO₂_I_01_01. Naznačuje to i průběh tření, který je zaznamenán na obr. 30. V tab. 3 jsou pro každý vryp vypsány hodnoty normálové síly laterální síly a normálové hloubky, při kterých došlo k proškrábnutí vrstvy. Vrypy, u kterých nebylo možné jednoznačně určit, zda došlo k proškrábnutí vrstvy, jsou v tabulce vyznačeny červeně. Červeně jsou vyznačeny i hodnoty získané z vrypu TiO₂_II_03_01.

Tab. 3: Hodnoty sil a hloubek, při kterých došlo k proškrábnutí vrstvy TiO₂ nanesené na skle: $P_{lateral}$ - laterální síla, P_{normal} - normálová síla a h_{normal} - normálová hloubka. Červeně označená data se týkají měření, kdy nešlo jednoznačně určit, zda došlo k proškrábnutí vrstvy.

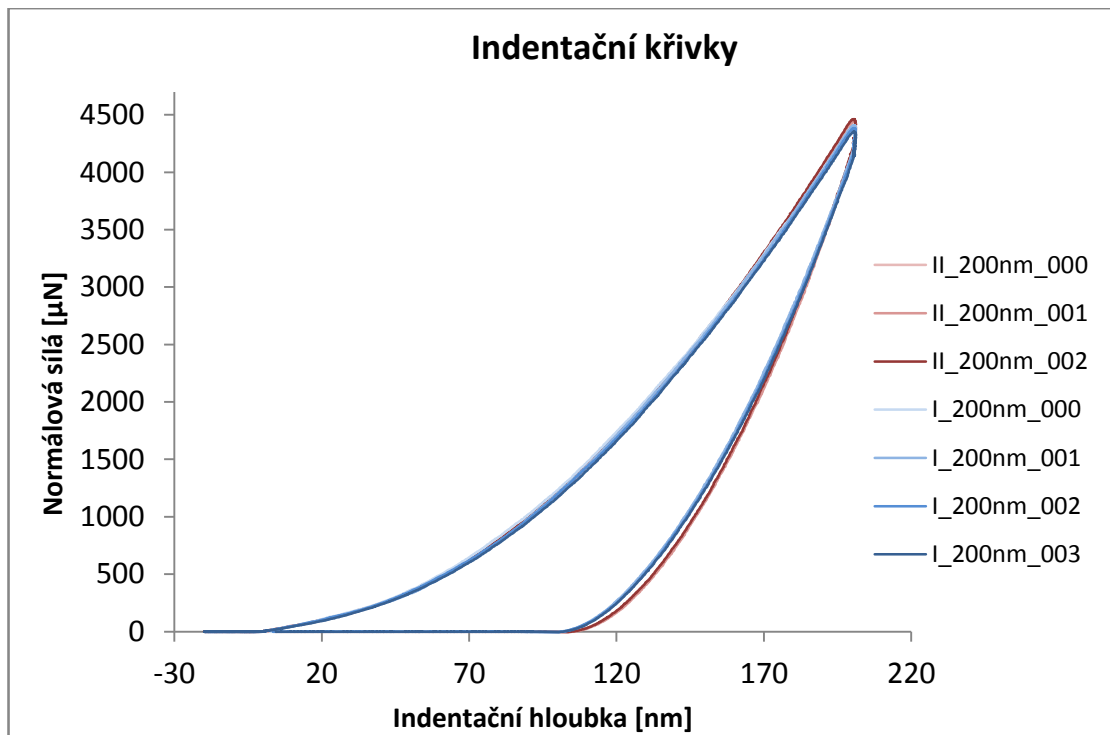
		Vryp	$P_{lateral}$ [μN]	P_{normal} [μN]	h_{normal} [nm]
Strana I	Pozice1	1	582	952	202
		2	658	1084	210
		3	728	1179	217
	Pozice2	1	593	1018	214
		2	737	1174	208
		3	819	1324	232
	Pozice3	1	716	1150	229
		2	655	1081	218
		3	780	1309	228
celková průměrná hodnota			696,43±80,43	1141,30±123,73	217,58±10,26
průměrná hodnota (bez červených čísel)			681,13±70,60	1118,42±110,06	215,79±9,35
Strana II	Pozice1	1	603	943	217
		2	600	958	215
		3	674	1003	222
	Pozice2	1	588	916	207
		2	803	1214	219
		3	634	982	216
	Pozice3	1	800	1240	222
		2	877	1343	252
		3	788	1211	229
celková průměrná hodnota			707,57±109,68	1090,03±159,93	222,03±12,70
průměrná hodnota (bez červených čísel)			647,98±75,49	1002,24±106,48	217,61±7,37

K proškrábnutí vrstvy TiO₂ nanesené na straně I došlo v rozmezí normálových hloubek $h_{normal}=217,58\pm 10,26\text{nm}$, což odpovídá průměrné normálové síle

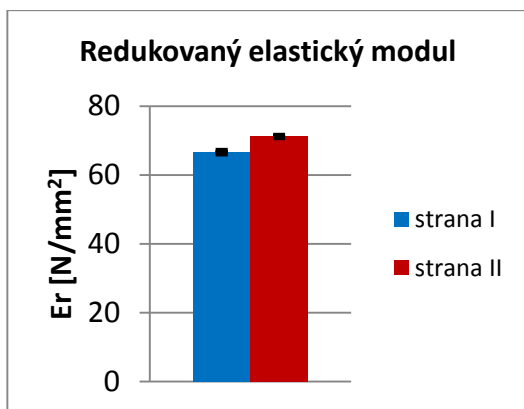
$P_{normal}=1141,30\pm 123,73\mu\text{N}$ a průměrné laterální síle $P_{lateral}=696,43\pm 80,43\mu\text{N}$. Pokud by nebyly zahrnuty červené hodnoty, průměrné hodnoty, při kterých došlo k proškrábnutí, jsou $h_{normal}=215,79\pm 9,35\text{nm}$ $P_{normal}=1118,42\pm 110,06\mu\text{N}$ $P_{lateral}=681,13\pm 70,60\mu\text{N}$. Na straně II došlo k proškrábnutí vrstvy v rozmezí normálových hloubek $h_{normal}=222,03\pm 12,70\text{nm}$, což odpovídá průměrné normálové síle $P_{normal}=1090,03\pm 159,93\mu\text{N}$ a průměrné laterální síle $P_{lateral}=707,57\pm 109,68\mu\text{N}$. Bez červených hodnot je to $h_{normal}=217,61\pm 7,37\text{nm}$ $P_{normal}=1002,24\pm 106,48\mu\text{N}$ a $P_{lateral}=647,98\pm 75,49\mu\text{N}$. Ke každé průměrné hodnotě byla vypočtena směrodatná odchylka jako míra rozptýlení hodnot od průměrné hodnoty podle vzorce (6).

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (6)$$

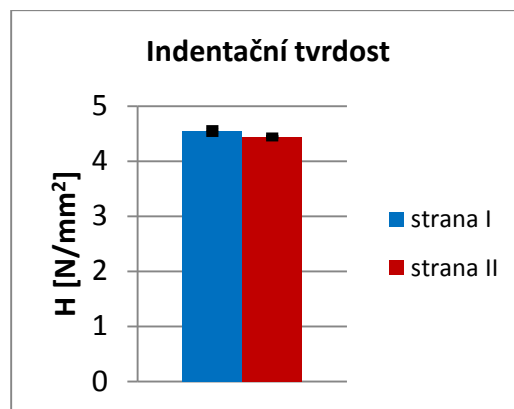
5.3 Výsledky z kvazistatické nanoindentace



Obr. 32: Indentační křivky, modré křivky byly naměřeny na straně I červené křivky na straně II



Obr. 33: Průměrný redukovaný elastický modul na straně I a II



Obr. 34: Průměrná indentační tvrdost na straně I a II

Z indentačních křivek na obr. 32 byly vypočteny hodnoty redukovaného elastického modulu E_r a indentační tvrdosti H . Na straně I byl naměřen průměrný redukovaný modul $E_{rI}=66,62\pm 0,36\text{N/mm}^2$ a průměrná tvrdost $H_I=4,55\pm 0,05\text{N/mm}^2$ při průměrné kontaktní hloubce $h_{cI}=157,18\pm 0,54\text{nm}$. Na straně II byl naměřen průměrný redukovaný modul $E_{rII}=71,18\pm 0,16\text{N/mm}^2$ a průměrná tvrdost $H_{II}=4,44\pm 0,03\text{N/mm}^2$ při průměrné kontaktní hloubce $h_{cII}=160,27\pm 0,19\text{nm}$.

Tab. 4: Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky redukovaného modulu, indentační tvrdosti a kontaktní hloubky naměřené na straně I a II

Strana	h_c [nm]	s [nm]	E_r [N/mm ²]	s [N/mm ²]	H [N/mm ²]	s [N/mm ²]
I.	157,18	0,54	66,62	0,36	4,55	0,05
II.	160,27	0,19	71,18	0,16	4,44	0,03

6 Diskuze

Nejprve bylo provedeno měření koeficientu tření pomocí nano vrypové zkoušky. Koeficient tření byl naměřen ve dvou různých normálových hloubkách. Do hloubky $h_{\text{normal}} \approx 82 \text{ nm}$ se hrot dostal při zatížení konstantní normálovou silou $P_{\text{normal}1} = 500 \mu\text{N}$. Průběh koeficientu tření f_1 je vyneseno do grafu na obr. 15. Křivka nejprve rychle roste, poté se ustálí a pohybuje se kolem konstantní hodnoty $f_1 = 0,5$. Hodnota $f_1 = 0,5$ byla odečtena z grafu a je velmi přibližná. Protože byl koeficient tření mezi diamantovým hrotem a vrstvou TiO_2 měřen hlavně pro účely následného srovnávání, je tato přesnost dostačující. Poté byl koeficient tření měřen v hloubce přibližně $h_{\text{normal}} \approx 550 \text{ nm}$, do této hloubky se hrot dostal při desetkrát větším zatížení konstantní normálovou silou $P_{\text{normal}2} = 5000 \mu\text{N}$. Na obr. 17 je průběh koeficientu tření f_2 . Hodnota nejprve roste a poté osciluje kolem konstantní hodnoty, z grafu jsou patrné jisté nespojitosti a imperfekce. Nespojitosti nejspíše vznikly, když se hrot prodíral vrstvou a odhrnoval ji. V hloubce $h_{\text{normal}} \approx 550 \text{ nm}$ se hrot pohyboval v základním materiálu pod vrstvou a přibližná hodnota koeficientu tření je $f_2 = 0,75$. Na obr. 18 je vidět sken topografie povrchu, okraje vrypů jsou zřetelně zvrásněné a nerovné v porovnání s obr. 16, kde jsou okraje vrypů hladké a nevýrazné. Tím se také vysvětluje rozdíl mezi oběma průběhy koeficientu tření f_2 na obr. 17 a f_1 na obr. 15.

Pro analýzu adheze tenké vrstvy TiO_2 byla provedena nano vrypová zkouška, při níž se provedlo 9 vrypů na každé straně vzorku. Pro nano vrypovou zkoušku byla použita zatěžovací funkce s rostoucí normálovou silou a snímáním sklonu vzorku s maximální normálovou silou $P_{\text{normal}} = 1500 \mu\text{N}$. Segment pro snímání sklonu vzorku byl zařazen do zatěžovací funkce proto, že vzorek nikdy nelze upnout tak, aby byl testovaný povrch dokonale vodorovný. Po nasnímání vzorku je jeho sklon pomocí softwaru eliminován a nepromítne se tak ve výstupních datech, která by mohl zkreslovat.

Po fázi testování nastává fáze zpracování naměřených dat, která jsou ve formě grafů. Vyhodnocují se data získaná ze segmentu číslo 4, kdy dochází ke škrábání hrotu do materiálu. Závislost normálové síly na čase pro vryp s označením $\text{TiO}_2\text{-I-01-01}$ je zobrazena na obr. 20. Normálová síla roste lineárně z hodnoty $P_{\text{normal}} = 0 \mu\text{N}$ na maximální hodnotu $P_{\text{normal}} = 1500 \mu\text{N}$. Tento průběh je stejný pro všechny vrypy, protože normálová síla byla předepsána pomocí segmentu 4 zatěžovací funkce popsané v kapitole 4.3. Grafy normálového posuvu, laterálního posuvu a laterální síly jsou pro každý další vryp různé.

V průběhu laterální síly obr. 22 je zjištěna náhlá skoková změna sklonu křivky. Hodnota laterální síly v tomto bodě je $P_{lateral}=800\mu\text{N}$ a odpovídá času $t=30,5\text{s}$. Ve stejném čase se projevila skoková změna i v průběhu laterálního posuvu obr. 23 a normálového posuvu obr. 21. Odečtené hodnoty pro vryp TiO₂_I_01_01 v čase $t=30,5\text{s}$ $P_{normal}=1240\mu\text{N}$, $P_{lateral}=800\mu\text{N}$ a $h_{normal}=222\text{nm}$ jsou zapsány do tab. 3. Skoková změna v grafech indikuje proškrábnutí vrstvy TiO₂. Místo, kde dochází k proškrábnutí vrstvy, vidíme i na skenu topografie povrchu obr. 25, je to přibližně 6 μm od začátku vrypu. Vzdálenost 6 μm odpovídá i hodnotě laterálního posuvu v čase $t=30,5\text{s}$ na obr. 23. Na obr. 25 je vidět, že stopa po hrotu již není dokonale rovná a začíná se mírně vlnit. Změnu prozrazují i okraje vrypu. Tímto postupem byl vyhodnocen každý vryp a odečtené hodnoty byly zapsány do tab. 3. V tabulce jsou hodnoty pro pět vrypů vyznačeny červeně, protože jejich vyhodnocování nebylo jednoznačné. Mezi červené hodnoty patří i vryp TiO₂_II_03_01. Na grafech obr. 26 až obr. 29 není tak výrazná změna sklonu křivky jako u vrypu TiO₂_I_01_01, která by jednoznačně indikovala proškrábnutí vrstvy. V grafu průběhu koeficientu tření obr. 30 také není vidět výrazná skoková změna, ale v porovnání s průběhem koeficientu tření obr. 15 je patrný rozdíl, křivka není konstantní a stále roste nad hodnotu $f_1 = 0,5$. Je možné tedy tvrdit, že k proškrábnutí vrstvy došlo.

V tab. 3 byla pro obě strany vzorku vypočtena průměrná hodnota laterální síly, normálové síly a normálové hloubky, při které došlo k proškrábnutí vrstvy TiO₂ nanesené na skle. Průměrná hodnota vypočtená z hodnot bez červených čísel je pravděpodobně přesnější a její směrodatná odchylka je menší. K proškrábnutí vrstvy na straně I došlo v hloubce $h_{normal}=215,79\pm 9,35\text{nm}$, která odpovídá zatížení: $P_{normal}=1118,42\pm 110,06\mu\text{N}$ $P_{lateral}=681,13\pm 70,60\mu\text{N}$. Na straně II došlo k proškrábnutí vrstvy v hloubce $h_{normal}=217,61\pm 7,37\text{nm}$, která odpovídá zatížení: $P_{normal}=1002,24\pm 106,48\mu\text{N}$ a $P_{lateral}=647,98\pm 75,49\mu\text{N}$. Jelikož přesná tloušťka vrstvy TiO₂ nebyla předem známa, z výsledků nano vrypové zkoušky vyplývá, že tloušťka vrstvy odpovídá normálové hloubce, ve které došlo k proškrábnutí vrstvy. Tloušťka vrstvy na straně I je $h_I=h_{normal}=215,79\pm 9,35\text{nm}$ a tloušťka vrstvy na straně II je $h_{II}=h_{normal}=217,61\pm 7,37\text{nm}$.

Kritická síla pro proškrábnutí vrstvy TiO₂ na skle je pro stranu I $P_{normal}=1118,42\pm 110,06\mu\text{N}$ a pro stranu II $P_{normal}=1002,24\pm 106,48\mu\text{N}$. V průběhu testu, ani na skenech se nezaznamenala žádná delaminace ani šíření trhlin, vrstva se pouze deformovala. Z toho vyplývá, že adheze vrstvy TiO₂ ke sklu je velmi dobrá. Z kvazistatické nanoindentace vyšla průměrná tvrdost vrstvy na straně I větší než na

straně II, jak je vidět na obr. 34, proto také vyšla kritická síla na straně I větší než na straně II. Elastický modul pružnosti však vyšel na straně I menší než na straně II obr. 33.

Důležitým aspektem při provádění nano vrypové zkoušky je také drsnost povrchu základního materiálu. První vzorek vrstvy TiO₂ nanesené na titanovém plechu nebylo možné kvalitně testovat, právě kvůli příliš velké drsnosti plechu. Tloušťka vrstvy se pohybuje v řádu stovek nanometrů, je-li drsnost povrchu srovnatelná, při testování se stává velkým problémem najít vhodné místo pro provedení vrypu. Výsledná data jsou poté ovlivněna drsností, protože hrot v průběhu zkoušky naráží na nerovnosti srovnatelně velké s hrotem. Pro provedení vypovídající nano vrypové zkoušky je tedy důležité vnímat testovaný vzorek jako celek, skládající se ze základního materiálu a nanesené vrstvy a dbát na tento fakt již při jeho přípravě.

7 Závěr

Nano vrypová zkouška byla provedena pomocí nanoindentoru Hysitron TI 950 TriboIndenterTM s 2D snímačem. Do snímače byl upnut kuželovitý hrot s vrcholovým úhlem 60° a poloměrem zaoblení vrcholu menším než 1 μm. Kuželovitý hrot byl zvolen proto, že je osově symetrický a jeho stopa je vždy stejná a nezáleží na tom, jak je hrot do snímače upnut. Pro nanoindentaci byl použit Berkovichův hrot.

Průběh nano vrypové zkoušky byl definována pomocí zatěžovací funkce, která je zobrazena na obr. 13. Je to standartní zatěžovací funkce s lineárně rostoucí silou a segmentem pro snímání sklonu vzorku. Lineárně rostoucí síla byl zvolena z toho důvodu, aby byla vrstva postupně zatěžována a hrot pronikal hlouběji do vrstvy, dokud nedojde k jejímu selhání. Segment pro snímání sklonu vzorku byl zařazen proto, aby naměřená data nebyla ovlivněna nedokonalým upnutím vzorku.

Po provedení zkoušky proběhlo vyhodnocování naměřených dat. Vrstva byla postupně zatěžována, ale z naměřených dat je patrné, že dříve došlo k proškrábnutí se vrstvou na základní materiál nežli k delaminaci. Adheze vrstvy TiO₂ ke sklu je tedy velmi dobrá. Síly a hloubky, při kterých došlo k proškrábnutí se vrstvou, jsou v kapitole 5.2. Z nanoindentace byla stanovena tvrdost vrstvy a redukovaný elastický modul.

Cíle práce byly splněny, ale bylo by vhodné pokračovat v experimentu a provést další zkoušky. Další nano vrypová zkouška by mohla být provedena na stejném vzorku s pomaleji rostoucí zatěžovací silou. Zjistilo by se tak, zda nedojde k delaminaci dříve než k proškrábnutí vrstvy. Také by bylo možné provést experiment se stejnou zatěžovací funkcí, jaká byla použita, ale na vzorku s jiným základním materiálem. Vrstva TiO₂ by mohla být nanášena na titanu. Povrch titanu by však musel být upraven tak dobře, aby nedošlo ke stejným problémům jako s prvními vzorky vrstvy nanášené na titanovém plechu.

8 Zdroje

- [1] FUJISHIMA, Akira, Toshiya WATANABE a Kazuhito HASHIMOTO. *TiO₂ fotokatalýza, základy a aplikace: základy a aplikace*. 1. vyd. Praha: Silikátový svaz, 2002, 111 s., [16] s. barev. obr. příl. ISBN 80-903-1133-4.
- [2] SUNADA, Kayano, Toshiya WATANABE a Kazuhito HASHIMOTO. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2003, **156**(1-3): 227-233 [cit. 2015-06-03]. DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00434-3. ISSN 10106030. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603002004343>
- [3] YUE, Chongxia, Roel KUIJER, Hans J. KAPER, Henny C. VAN DER MEI a Henk J. BUSSCHER. Simultaneous interaction of bacteria and tissue cells with photocatalytically activated, anodized titanium surfaces. *Biomaterials* [online]. 2014, **35**(9): 2580-2587 [cit. 2015-06-03]. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2013.12.036. ISSN 01429612. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961213015202>
- [4] VISAI, Livia, Luigi DE NARDO, Carlo PUNTA, Lucio MELONE, Alberto CIGADA, Marcello IMBRIANI a Carla Renata ARCIOLA. Titanium oxide antibacterial surfaces in biomedical devices. *The International Journal of Artificial Organs* [online]. 2011, **34**(9): 929-946 [cit. 2015-06-03]. DOI: 10.5301/ijao.5000050. ISSN 0391-3988. Dostupné z: <http://www.artificial-organs.com/Navigator.action?cmd=navigate>
- [5] MUNZAR, Martin a ČERNOHORSKÝ, Tomáš. Testování mechanických vlastností nanomateriálů. *CHEMagaZín* [online]. 2009, **roč.19**(č.4) [cit. 2015-06-07].
- [6] FISCHER-CRIPPS, Anthony C. *Nanoindentation*. 2nd ed. New York: Springer, 2004, 263 s. ISBN 03-872-2045-3.

- [7] OLIVER, W.C. a G.M. PHARR. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* [online]. 1992, **7**(06): 1564-1583 [cit. 2015-06-03]. DOI: 10.1557/JMR.1992.1564. ISSN 0884-2914. Dostupné z: http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0884291400017039
- [8] HYSITRON. *TI 950 TriboIndenter User Manual*. 262 s. Revision 9.2.1211.