

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ

Ústav strojírenské technologie

Ochranné multivrstvé povlaky pro tribologické aplikace

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor: Bc. Michal Němec

Studijní obor: Výrobní a materiálové inženýrství

Vedoucí práce: Ing. Michal Pakosta

Konzultant: Ing. Petr Vlčák, Ph.D.

Praha 2015

Zadání

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, software atd.) uvedené v příloženém seznamu.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu § 60 zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne

.....

podpis

ANOTACE

Autor práce: Bc. Michal Němec

Fakulta a katedra: Fakulta strojní, Ústav strojírenské technologie

Název bakalářské práce: Ochranné multivrstvé povlaky pro tribologické aplikace

Vedoucí práce: Ing. Michal Pakosta, Ph.D.

Počet stran: 61

Klíčová slova: PVD, CVD, IBAD, povlaky, tribologie, nanoindentace, XRD, Raman, GD-OES

Tématem diplomové práce je návrh nového funkčního povlaku, jeho nanesení, vyhodnocení vlastností a jeho struktury. V první části práce je zpracována rešerše témat, která úzce souvisí s povlaky - používané materiály, technologie nanášení a způsoby vyhodnocování vlastností. V druhé části je popsána aplikace konkrétního navrženého povlaku. Třetí část práce obsahuje vyhodnocení mechanických, tribologických, chemických a strukturních vlastností povlaku.

ANNOTATION

The author: Bc. Michal Němec

Faculty and Department: Faculty of Engineering, Department of Engineering
Technology

Title of the thesis: Protective multilayer coatings for tribological applications

Supervisor: Ing. Michal Pakosta, Ph.D.

Number of pages: 61

Keywords: PVD, CVD, IBAD, coatings, tribology, nanoindentation, XRD, Raman,
GD-OES

The theme of my diploma thesis is a design of a new functional coating, its deposition, structures and evaluation of properties. First part of the thesis consists of a research topics that are closely related to thin coatings - used materials, application technologies and methods for the evaluation of properties. The second part describes the application of the proposed coating. The third part contains the evaluation of mechanical, tribological, chemical and structural properties of the coating.

Poděkování

Rád bych touto formou poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Michalu Pakostovi, Ph.D. především za patronát nad touto prací. Dále děkuji Ing. Janu Kudláčkovi, Ph.D. za důvěru, kterou ve mě vložil při určení reprezentanta Ústavu strojírenské technologie vyslaného na Ústav fyziky k vypracování složitého tématu diplomové práce. Výrazné poděkování si zaslouží i Ing. Petr Vlčák, Ph.D., který byl konzultantem při tvorbě této práce, vedl mě a poskytl mi množství rad a odborných informací na poli fyziky a nanášení tenkých povlaků metodou PVD. Velké poděkování patří i Ing. Tomáši Horažďovskému, který mi velmi pomohl při vlastním nanášení zvoleného povlaku. V neposlední řadě bych rád poděkoval všem zaměstnancům Ústavu strojírenské technologie FS ČVUT v Praze, své rodině a přátelům za maximální možnou podporu po celou dobu studia.

Obsah

Zadání

Prohlášení

ANOTACE

ANNOTATION

Poděkování

1	Úvod	10
2	Současný stav problematiky povlaků	11
2.1	Nejčastěji používané materiály povlaků.....	11
2.2	Povlaky I. generace - Jednokomponentní.....	14
2.3	Povlaky II. generace - Multikomponentní a multivrstvé.....	14
2.4	Povlaky III. generace - Gradientní, Supermřížkové, Nanokompozitní	15
2.5	Povlaky IV. generace - Inteligentní.....	16
2.6	Vývojové trendy	17
3	Depozice tenkých vrstev	17
3.1	PVD	18
3.1.1	Napařování.....	19
3.1.2	Naprašování	21
3.2	Iontová implantace	22
3.3	CVD.....	23
4	Charakterizace povlaku	25
4.1	Struktura a chemické složení.....	25
4.1.1	GD-OES - Optická emisní spektroskopie.....	25
4.1.2	XRD - Rentgenová difrakce	26
4.1.3	Ramanova spektroskopie	26
4.2	Tloušťka povlaku.....	27

4.3	Tvrdost povlaku	28
4.4	Adheze povlaku	28
4.4.1	Zkouška vpichem	29
4.4.2	Zkouška vrypem	29
4.5	Koeficient tření	30
4.5.1	Rotační zkouška - Pin on disk	30
4.5.2	Lineární zkouška - Pin on plate	31
5	Experimentální část	31
5.1	Návrh a sestavení experimentálního uspořádání povlaku	31
5.2	Příprava vzorků	32
5.2.1	Odmaštění	33
5.2.2	Odprášení a aktivace povrchu	34
5.3	Depozice povlaku	34
6	Charakterizace povlaků	36
6.1	Snímky povlaku	36
6.1.1	Světelný mikroskop	36
6.1.2	SEM - Skenovací elektronový mikroskop	37
6.2	Struktura a chemické složení	40
6.2.1	GD-OES - Optická emisní spektroskopie	40
6.2.2	XRD - Rentgenová difrakce	41
6.2.3	Ramanova spektroskopie	42
6.3	Tvrdost povlaku	43
6.4	Koeficient tření	45
7	Závěr	48
	Seznam použitých zdrojů	50
	Seznam použitých zkratk	54
	Seznam grafů	55

Seznam tabulek	56
Seznam obrázků	56
Seznam příloh	57

1 Úvod

Zlepšování užitečných vlastností materiálů používaných ve všech odvětvích průmyslu je jedním ze směrů vědy, výzkumu a vývoje nových technologií. Jedním ze zásadních parametrů, které ovlivňují vlastnosti materiálů je bezesporu jejich povrchová úprava. Proto je i tato problematika předmětem neustálého vývoje nových technologických postupů.

Tento vývoj je jednoznačně patrný i v oblasti povlakování materiálů. Povlaky slouží především ke snížení tření, opotřebení a odolnosti povrchu (chemické i fyzikální) výrobku. Zásadní aplikace těchto vlastností je požadována u řezných nástrojů, které jsou svým podílem v praxi nejsilněji zastoupenou skupinou povlakovaných výrobků. Zbývající podíl lze nalézt v celém spektru průmyslového zboží od součástí motoru po čepel nože.

Bez použití povrchových úprav bylo v minulosti jedinou možností, jak snížit tření, použít procesní kapaliny (např. řezné oleje, které slouží k mazání a odvodu tepla od povrchu výrobku). V posledních letech byly za účelem snižování spotřeby mazných kapalin vyvinuty rovněž tuhé mazné prostředky, které se z důvodu snížení i jejich spotřeby začaly nanášet přímo na povrch nástroje.

Získané poznatky v technologii nanášení tenkých povlaků vedly k vývoji vícevrstvých povrchových úprav. Tyto moderní samomazné povlaky rychle zaujímají své místo na trhu. Jsou jednou z možností jak snížit tření a opotřebení samotnou úpravou povrchu. Požadavky na vlastnosti povrchu jsou dány především v co nejmenším koeficientu tření, opotřebení výrobku a maximální životnosti výrobku.

Zásadní snížení tření je významné pro redukci spotřeby energie. Ale v současné době neexistuje mazací prostředek, který by poskytoval snížení tření a ochranu proti opotřebení v široké škále aplikačních podmínek. Vlastnosti povlaků se výrazně liší v závislosti na teplotě, podmínkách aplikace a prostředí, ve kterém pracují. Většina tuhých maziv jsou špatnými vodiči tepla a nedokáží odvádět teplo z prostoru styčných ploch. V závislosti na prostředí může být koeficient tření vysoký, nebo výrazně kolísat. V nejhorším případě dochází k degradaci materiálu, jeho rozpadu a naprosto opačnému efektu, kdy dochází k abrazi uvolněnými částicemi.

Zlepšování vlastností nástrojů a komponent vede ke snižování potřebné energie, zvyšování výkonů, omezování procesních kapalin či jejich absence a nové možnosti výroby,

což má ve svém důsledku klíčový vliv na zachování konkurenceschopnosti podniků. Povlaky z tenkých vrstev představují v dnešní době právě tuto možnost využití materiálů v takových aplikacích, které by bez této technologie nebylo možno použít, nebo by bylo mnohonásobně finančně náročnější.

2 Současný stav problematiky povlaků

Povlak je tvořen vrstvou nebo vrstvami nanášeného materiálu. Tyto základní materiály lze zjednodušenou formou rozdělit na tvrdé a měkké. Dělicí hodnotou je tvrdost 10 GPa. Měkké materiály se nachází pod touto hranicí a u tvrdé nad touto hranicí. [1]

Mezi tvrdé materiály řadíme většinou oxidy, karbidy, nitridy, boridy a některé druhy povlaků na bázi uhlíku.

Měkké materiály jsou většinou polymery, měkké kovy, sulfáty, alkalické kovy a halogenidy.

Výzkumem základních materiálů získáváme informace o možnostech využití různých druhů povlaků. Neexistuje univerzální povlak na všechny aplikace. Většina oxidů poskytuje dobré vlastnosti pro použití za zvýšených teplot. Naproti tomu povlaky na bázi Cs poskytují zajímavé vlastnosti v kombinaci s keramickými komponentami na bázi Si. Při výzkumu Cs_2O ve styku s komponentami Si_3N_4 bylo při teplotě 600 °C naměřeny koeficienty tření v rozmezí 0,02 - 0,1. Při analýze povrchu byla nalezena vrstva směsi Cs_2O a SiO_2 , jejíž přítomnost zajistila tak nízkou hodnotu tření. [1]

2.1 Nejčastěji používané materiály povlaků

TiN - Nitrid titanu - jeden z prvních a zároveň úspěšně využívaných povlaků v průmyslové praxi. Díky své odolnosti vůči abrazi je využíván pro řezné nástroje, pro svou světle zlatou barvu je využíván pro dekorační účely. Tvrdost 24 GPa a pracovní teplota do 600 °C. Dominantní díky univerzálnímu využití. [3, 8]

TiAlN - Nitrid titanu s příměsí hliníku - Tento povlak červenofialového zabarvení vznikl vývojem povlaku TiN. za přítomnosti Al při vysokém teplotním zatížení povrchu vzniká tenká povrchová vrstva tvrdého oxidu Al_2O_3 , která dále zvyšuje odolnost

proti opotřebení. Takto je schopna dosahovat vyšší pracovní teploty o 200 - 300 °C než TiN. Nejčastěji se vyskytuje v provedení multivrstvé nebo gradientní kompozice. Tvrdost 35 GPa a pracovní teplota do 800 °C. [3,8]

TiCN - Karbonitrid titanu - Stejně jako TiAlN vznikl vývojem vrstev TiN. Vyznačuje se šedým zabarvením, které může mít modrý či hnědý nádech. Vlastnostmi je velmi podobný TiN, ale dosahuje vyšší tvrdosti, v mnoha aplikacích nižšího koeficientu tření a menší teplotní odolnosti. Využívá se především díky své vyšší odolnosti vůči abrazi a tepelné stabilitě v procesech vyžadujících vyšší přesnost. Typickými aplikacemi jsou řezné operace frézování, závitování. Tvrdost 32 - 37 GPa a pracovní teplota do 400 °C. [3, 8]

CrN - Nitrid chromu - Barva kovově stříbrná, často také jako náhrada chromování, která dosahuje dvojnásobné tvrdosti. Povlak dosahuje velmi dobré adheze k substrátu. Vlastnostmi velmi podobný TiN, oproti TiN však nabízí lepší korozní odolnost a vyšší teplotní odolnost. Tvrdost 18 GPa a pracovní teplota do 700 °C. Nejčastěji je využíván pro obrábění lehkých kovů a Al slitin. [3, 8]

DLC - uhlík podobný diamantu - název vychází ze zkratky angl. názvu "diamond like carbon". V současné době se používá pro označení metastabilního stavu amorfního uhlíku. Tyto vrstvy vynikají svou chemickou netečností, vysokou tvrdostí převyšující 80 - 90 GPa. Pracovní teplota 300 - 450 °C [2, 3, 5]

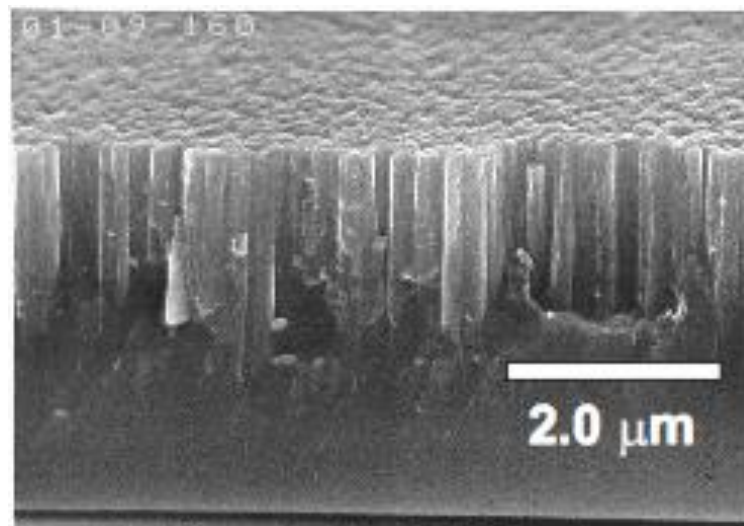
Si₃N₄ - Nitrid křemičitý - Patřící do skupiny neoxidové keramiky je materiál velmi odolný vůči tepelným rázům. Možnost aplikací materiálu v pracovních prostředích až do 1600 °C. Tvrdost vrstvy 20 GPa. [3, 8]

TiC - Karbid titanu - Materiál především využívaný při výrobě cermetu (slinutý karbid na bázi Ti). Povlaky na bázi TiC jsou nanášeny metodou CVD a příkladem využití je úprava ložiskových kuliček. Tvrdost vrstvy 30 GPa. [3, 8]

nACo - (nc-AlTiN)/(a-Si₃N₄) - Nanokompozitní povlak složený z částic AlTiN a nitridu křemičitého. Vyznačuje se výraznou modrofialovou barvou. Vhodný pro náročné aplikace a obrábění za sucha. Tvrdost 45 GPa a pracovní teplota do 1200 °C. [6]

WC/C - Kluzný materiál používaný především pro svou odolnost proti opotřebení a nízký koeficient tření. Nejčastěji se aplikuje na součásti, které jsou ve vzájemném styku a pohybu. Tvrdost 22 GPa a pracovní teplota do 400 °C.[3, 11]

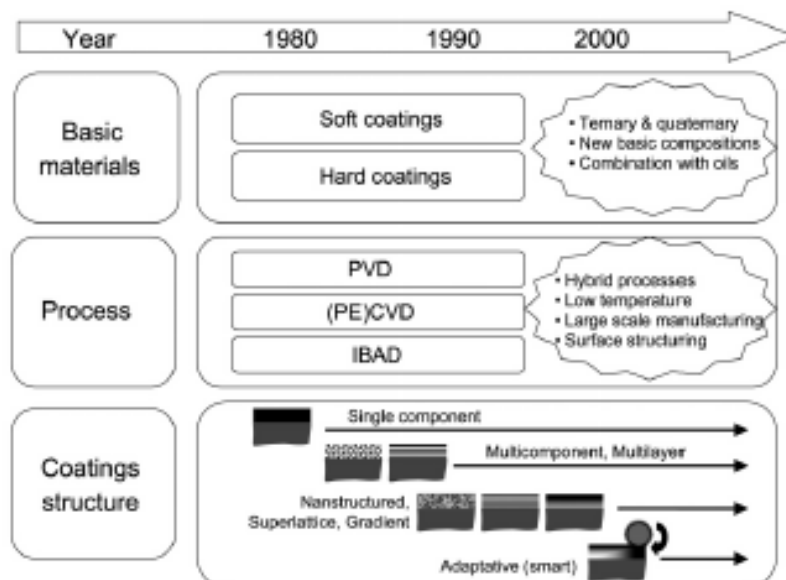
B₄C - Karbid boru - Jeden z nejtvrděších známých materiálů, fyzikálně i chemicky odolný. Používaný jak pro povlakování, tak jako příměs pro keramiku. V kombinaci s SiC je povlak velmi odolnou ochranou proti oxidaci. Nejlepším příkladem je využití povlaku na čelní část raketoplánu NASA, kdy takto povlakované díly vydrží opakovaně až 120 vstupů do atmosféry země. Tvrdost povlaků 38 GPa.[8,13]



Obr. č. 1 - SEM snímek 2,0 μm tlustého povlaku B₄C [Zdroj: lmu.edu]

MoS₂ - Sirník molybdeničitý - Strukturou, vzhledem i vlastnostmi materiál velmi podobný grafitu. Používaný především jako suché mazivo, nebo jako aditivum do olejů a maziv, aplikace především do 200 °C. [9]

Vývoj povlakování probíhá od 60. let minulého století a lze ho rozčlenit do 3. generací.



Obr. č. 2 - Schéma vývoje povlakování [1]

2.2 Povlaky I. generace - Jednokomponentní

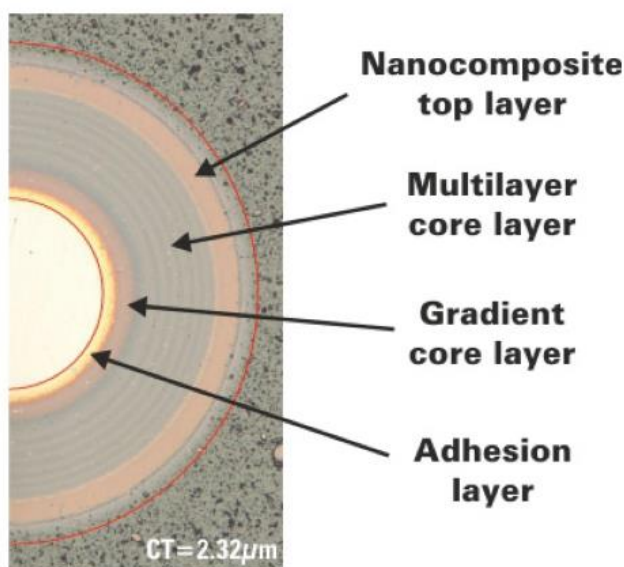
Povlaky této generace stále zastupují největší podíl trhu a průmyslové praxe, především díky své jednoduchosti a ceně. Tyto komerční povlaky vyhovují svým poměrem výkonu a ceny běžným aplikacím a nasazení modernějšího povlaku by nebylo finančně výhodné. Jedná se především o vrstvy tvořené jedinou sloučeninou nanesenou v jedné či více vrstvách.

Jedná se o jednokomponentní povlaky především na bázi TiN později na bázi TiCN. Aplikace těchto povlaků přináší výrazné zlepšení vlastností oproti standartním nepovlakovaným aplikacím RO. Mezi zavedené a nejčastěji používané povlaky se řadí povlaky TiC, TiN, CrN, CrC, Al₂O₃, TiAlN, TiCN, DLC, W₂C, WC/C, MoS₂ a některé polymery. Při aplikaci některých z těchto vrstev může být za potřeby adhezni mezivrstva. [1]

2.3 Povlaky II. generace - Multikomponentní a multivrstvé

Druhá generace přinesla technický posun nástupem multikomponentních či multivrstvých povlaků. Multikomponentní, jak už název napovídá, obsahují dvě a více složek, které se v povlaku vyskytují ve formě zrn, částic nebo vláken.

Multivrstvé povlaky, jsou složeny z dvou a více tenkých vrstev. Vrstvy mohou být odlišné nebo se periodicky střídají pro dosažení požadovaných vlastností. Vrstvy mají ostře ohraničené přechody a tloušťku v desítkách mikrometrů. Kombinace vrstev souvisí především s rozdílností požadavků na základní materiál a vrchní vrstvu. Vrchní vrstva poskytuje výhody jako odolnost proti opotřebení, redukce tření, korozní odolnost, difuzní bariéra či tepelná bariéra. Substrát slouží především pro své mechanické vlastnosti tuhost a pevnost. Mezivrstvy především umožňují lepší adhezi vrchní vrstvy. Mezi další pozitivní vlastnosti patří například schopnost zamezení rozvoje trhlin. Mohou sloužit také jako kompenzátor dilatací a pnutí. [1, 4, 10]



Obr. č. 3 - Snímek výbrusu multivrstvého povlaku [Zdroj: platit.com]

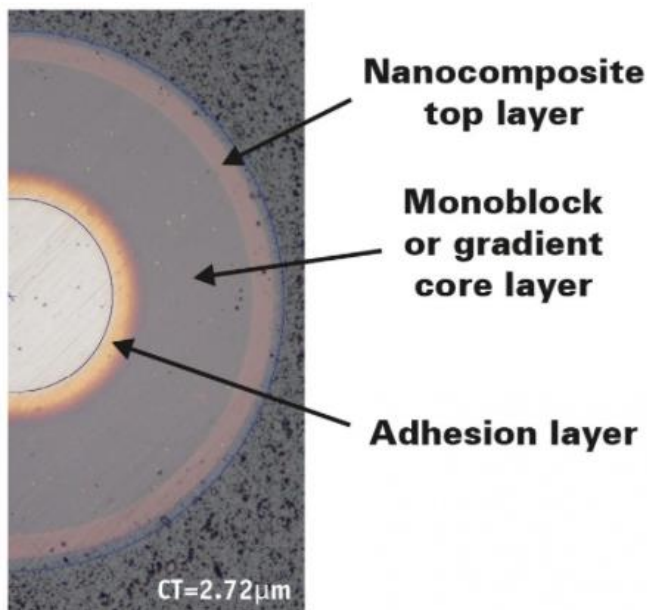
2.4 Povlaky III. generace - Gradientní, Supermřížkové, Nanokompozitní

Jedním z logických vývojů povlaků na nano úrovni je kombinace multivrstvých povlaků viz. kap. 2.2 s rozdílem tloušťky vrstev. Ta v případě supermřížkových (z angl. superlattice) povlaků dosahuje tloušťky 5-50 nm. [12]

Podobným způsobem bylo dosaženo vývoje nanokompozitních povlaků, kdy se zmenšila velikost příměsí do řádu nano.

Takový vývoj v technologii nanášení povlaků umožnil lepší adhezi povlaků na bázi DLC s kovovými podvrstvami Ti a TiC pro zvýšení odolnosti proti opotřebení, či vývoj kombinace tvrdé fáze TiAlN s měkkou fází MoS₂. [1]

Neustálý vývoj v přípravě povlaků umožnil i vznik gradientních vrstev, u kterých nejsou žádné hranice přechodů, ale s tloušťkou vrstvy se mění i její složení. Jedná se o jednotlivý povlak, u kterého nehrozí odlupování mezivrstev.



Obr. č. 4 - Snímek výbrusu gradientní vrstvy [Zdroj: platit.com]

2.5 Povlaky IV. generace - Inteligentní

Jedná se o povlaky, které jsou schopné v průběhu životnosti měnit své vlastnosti na základě vnějších vlivů. Tyto vlivy jsou především teplota, tlak který je na ně vyvíjen a prostředí. Vývoj povlaků dnes především tlačí kupředu oblast řezných nástrojů a tak je tomu i u tohoto druhu.

Jedním z příkladů tzv. inteligentních povlaků je TiAlN povlak s přísadkou Y nebo Cr, který při řezání za vysokých teplot produkuje stabilní oxid, který zvyšuje odolnost proti opotřebení. Dalším z příkladů je kompozitní povlak W-C-S složený ze zrn o velikosti 1 - 2 nm WC a 5 - 10 nm WS₂ v povlaku amorfního DLC. Náhodně rozmístěná zrna WS₂ mění svou orientaci v závislosti na vlhkosti prostředí. Posledním příkladem je povlak, který svými vlastnostmi zajišťuje doposud neexistující schopnost snižovat tření ve spektru

od pokojové teploty až do 800 °C. Povlak je složen z CaF_2 a WS_2 . Tyto dvě složky zajišťují mazné vlastnosti při pokojové teplotě a během zvyšování teploty vytvoří sloučeninu CaSO_4 , která zajišťují mazné vlastnosti po dobu působení vysokých teplot. [1, 7]

2.6 Vývojové trendy

Vývojový trend v oblasti povlaků postupuje základními třemi směry. Úpravou stávajících materiálů, hledáním nových kompozic a třetí směr souvisí s povlaky nepřímo, jde o snižování tření pomocí přidávání pevných částic do tekutých maziv.

Úpravou stávajících povlaků je myšleno vyvíjení a testování stávajících povlaků s příměsí dalších materiálů v malém množství. Již osvědčené povlaky jsou doplňovány malým množstvím prvků, které silně ovlivňují výsledné vlastnosti materiálu. Prvky, jako jsou Zr, Hf, V, Nb, Cr, Mo, W, Al a Si, se používají v různých kombinacích. Přidání těchto prvků v mnoha případech způsobí výskyt amorfních fází. Již ověřené kombinace jsou především složení Ti-Al-N, Ti-B-N, Cr-B-N a Ti-Al-B-N. [1]

Hledání nových kompozic je samozřejmým krokem vývoje, kdy jsou hledány nové materiály. Jedním z těchto směrů je aplikace nitridů uhlíku (CN_x). Tyto povlaky mohou dosahovat až 10-krát menších opotřebení než komerčně využívané DLC povlaky o stejné tloušťce a mají velký potenciál být dalším krokem při vývoji povlaků i pro schopnost dosahovat velmi elastické struktury. Dosavadní výsledky výzkumu těchto vrstev se však značně liší vzhledem k citlivosti povlaku na parametry jeho nanášení. [12]

Výzkum povlaků se v současné době zaměřuje jak na oblast vývoje tzv. povlaků na zakázku pro konkrétní aplikace a podmínky, tak na vývoj povlaků pro širší možnosti využití. V příštích letech můžeme očekávat především povlaky, které budou umožňovat např. použití řezných nástrojů bez potřeby procesních kapalin.

3 Depozice tenkých vrstev

Při nanášení povlaků v širším slova smyslu se využívá metod nanášení z pevného (práškové nástřiky), kapalného (galvanické pokovení) nebo plynného skupenství. Technologie nanášení z plynného skupenství je velmi často spojována s výrazem nanášení povlaků. Podstatou této technologie je vznik vrstvy kondenzátu na podkladovém materiálu

(substrátu) za pomoci fyzikálních (PVD) nebo chemických (CVD) mechanismů. Využití těchto technologií nalézá uplatnění v mnoha oblastech od mikroelektroniky, elektrotechniky, počítačové techniky, optických zařízení, strojírenství, zdravotnictví po spotřební průmysl.

Oblast vývoje povlaků za dobu své existence doznala výrazného posunu především díky jejímu praktickému využití. Značným vývojem prošla i technologie, kterou jsou tyto povlaky nanášeny. Fyzikálně lze rozdělit metody depozice povlaků do dvou skupin.

První způsob depozice povlaků je metoda PVD (Physical vapour deposition). Tato metoda vychází z fyzikálních principů nanášení pevných látek napařováním nebo naprašováním. Metoda probíhá za teplot do 500 °C, a proto je vhodná i pro povlakování materiálů, které mají strukturu citlivou na vysoké teploty. Nanášení tímto způsobem se stále více prosazuje povlakováním tvrdých vrstev na řezné nástroje, což zvyšuje jejich životnost, snižuje opotřebení, koeficient tření a přestup tepla. Těmito faktory je ovlivňována i výsledná kvalita obrobku. Zároveň je tato technologie vhodná pro povlakování dekorativními vrstvami, které velmi autenticky napodobují zlato či mosaz. Lze dosahovat celé škály atraktivních zbarvení. Vzhledem ke své tvrdosti a odolnosti proti korozi poskytují dlouhodobě atraktivní vzhled součástí jako jsou šperky, dekorativní prvky nábytku a koupelnového vybavení. [2, 16]

Druhý způsob je metoda CVD (Chemical vapour deposition). Základní princip metody spočívá v nanášení povlaku chemickým napařováním při účasti reaktivních plynů jako jsou TiCl_3 , AlCl_3 , CH_4 aj. Průběh depozice probíhá při teplotách až 1100 °C, což je především zapříčiněno nutností aktivace reaktivních plynů. Aktivace plynů probíhá tepelně, pomocí laseru, plasmu nebo elektronového paprsku. Takto nanesené vrstvy vynikají především výbornou adhezí. [2, 10]

3.1 PVD

Depoziční metoda PVD spočívá v principu, kdy jsou atomy nebo molekuly materiálu odpařeny či odprášeny z pevného nebo kapalného zdroje. V této formě se pohybují v prostředí vysokého vakua a kondenzují na substrátu. Vrstva se postupně vytváří z jednotlivých dopadajících atomů. Ty se buď pohybují po povrchu nebo jsou zachyceny vazbou. Další dopadnuvší atom se díky pohybu uchytlí stejně, nebo se spojí s již dříve

zachyceným atomem. Takto se postupně tvoří izolované zárodky vrstvy, které se rozrůstají přes ostrůvky až po souvislou vrstvu, která dále roste.

Kvalita a výsledné vlastnosti vrstev lze ovlivňovat nejen předúpravou povrchu substrátu, ale také parametry při depozici vrstvy. Mezi rozhodující parametry ovlivňující jakost a složení vrstvy patří tlak uvnitř komory, teplota podložky, toky a energie všech dopadajících částic, úhly dopadu, stínění, rychlost (rozprašování či vypařování). Přítomnost reaktivní atmosféry a její tlak.

Touto metodou lze nanášet velké množství materiálů od základních materiálů přes kovy až po některé polymery. Tloušťka nanášených vrstev se pohybuje od desetin nanometru. Největší výhodou této metody oproti CVD je možnost bezodpadového a tím ekologického povlakování prakticky jakéhokoliv materiálu. [27]

Metody nanášení principem PVD existují v mnoha modifikacích, přesto ji lze dále rozdělit na **napařování, naprašování a iontovou implementaci**.

3.1.1 Napařování

Napařování je způsob povlakování, který spočívá v odpařování materiálu z terče a následné kondenzaci jeho par na substrátu. K odpaření materiálu dochází za přítomnosti vakua a tedy stačí výrazně nižší teploty než za přítomnosti atmosférického tlaku. Nejčastěji používanou metodou je obloukové odpařování, kdy je využito nízkonapětového oblouku. Ten zároveň ionizuje odpařené částice a přispívá k lepší adhezi. Touto metodou lze odpařovat jen elektricky vodivé materiály. [7, 9, 16]

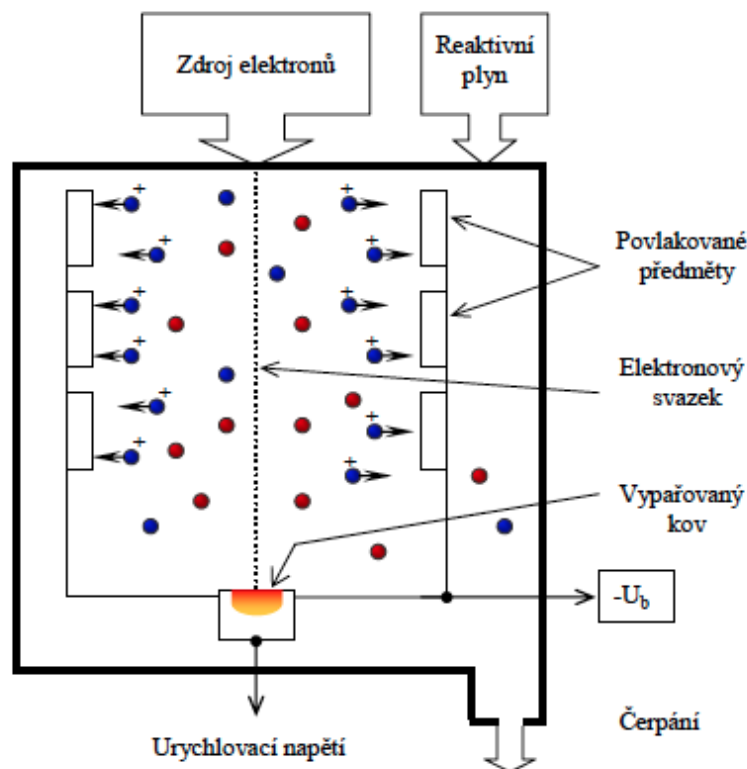
Pro odpaření materiálu se dále používají metody ohřevu laserem nebo elektronovým paprskem.

V případě elektronového paprsku dochází k uvolňování elektronů z wolframového vlákna, ty jsou urychlovány napětím. Magnetická cívka způsobuje vychýlení paprsku na terč, kde dochází k odpaření materiálu.

Napařování s přídavnou ionizací

Látka určená k nanášení je ve vakuové komoře odpařována za pomoci proudu, indukce nebo svazku elektronů. Uvolněné atomy této látky jsou před dopadem

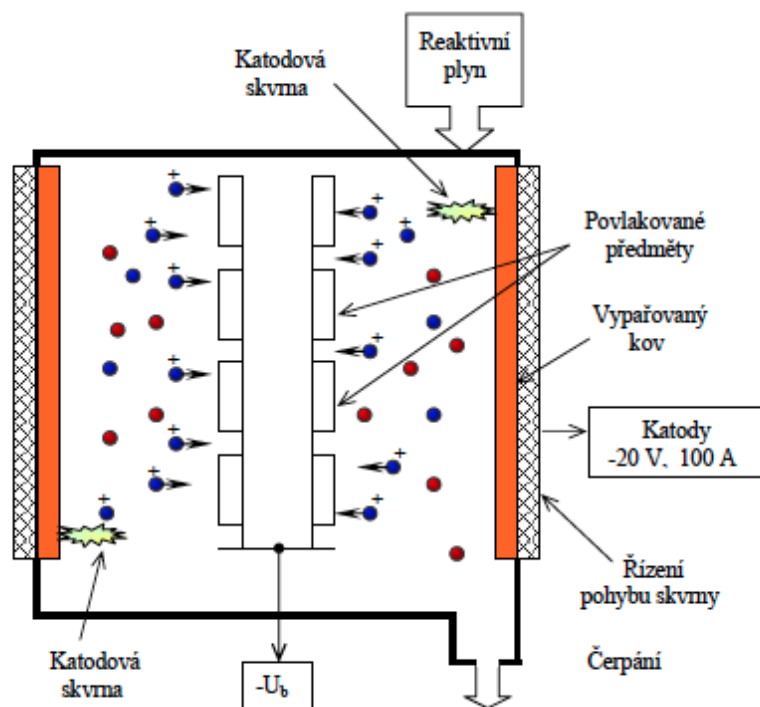
na povlakovaný předmět částečně ionizovaný svazkem elektronů. Při této metodě lze nanášet látky v čistém vakuu bez pomocného plynu. Proces vykazuje vysokou stabilitu. [1, 7, 16]



Obr. č. 5 - Schéma napařování s přidavnou ionizací [16]

Obloukové napařování

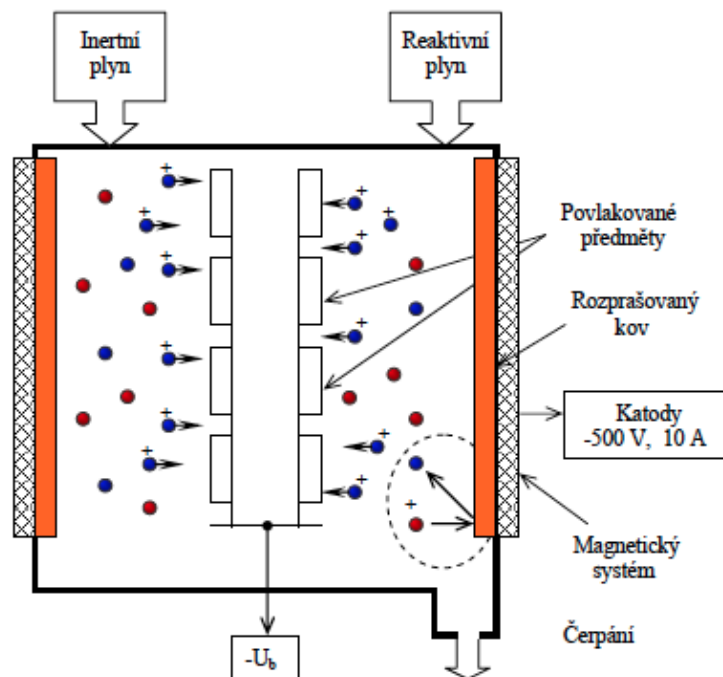
Při této metodě je ve vakuové komoře, která slouží jako anoda odpařována látka z tzv. terče, který je vyroben z nanášeného materiálu a slouží jako katoda. Mezi anodou a katodou je vytvořen obloukový výboj. Ten v místě katodové skvrny natavuje materiál terče. Náhodný pohyb katodové skvrny je usměrňován za pomoci magnetického pole cívky. Tím je dosaženo efektivního využití materiálu terče a zvýšení kvality naneseného povlaku. Dobrá adheze materiálu je zajištěna ionizací podstatného podílu odpařené látky. Negativním jevem doprovázejícím tuto technologii je přítomnost kapiček odpařované látky, které mohou vytvářet makročástice a ovlivnit výslednou kvalitu povrchu. Tomuto jevu lze v případě potřeby zabránit využitím elektromagnetického filtru, který však výrazně prodlužuje dobu depozice. [1, 7, 9, 16]



Obr. č. 6 - Schéma obloukového napařování [16]

3.1.2 Naprašování

Při procesu naprašování je nanášený materiál katodou magnetronového výboje. Tento výboj hoří v přítomnosti inertního plynu (především Ar) ve vakuové komoře. Ta je v tomto procesu anodou. V blízkosti záporně nabitého terče je udržováno plazma, elektrony plazmatu pohybující se v magnetickém poli zajišťují velké množství srážek. Produkované kladné ionty dopadají na terč a odprašují materiál terče. Odprašené částice prochází plazmatem na substrát. Naprašování má velkou výhodu v možnosti nanášet i slitiny a neovdiče, při využití pulzního nebo vysokofrekvenčního výboje. Mezi nevýhody patří nižší depoziční rychlost a nutnost využití inertního plynu. Snadno se pomocí této metody nanáší multivrstvé a gradientní povlaky. Při některých aplikacích se může vyskytnout problém s horší adhezí vrstev, z důvodu menší ionizace částic aplikovaného materiálu. [9, 16]



Obr. č. 7 - Schéma magnetronového naprašování [16]

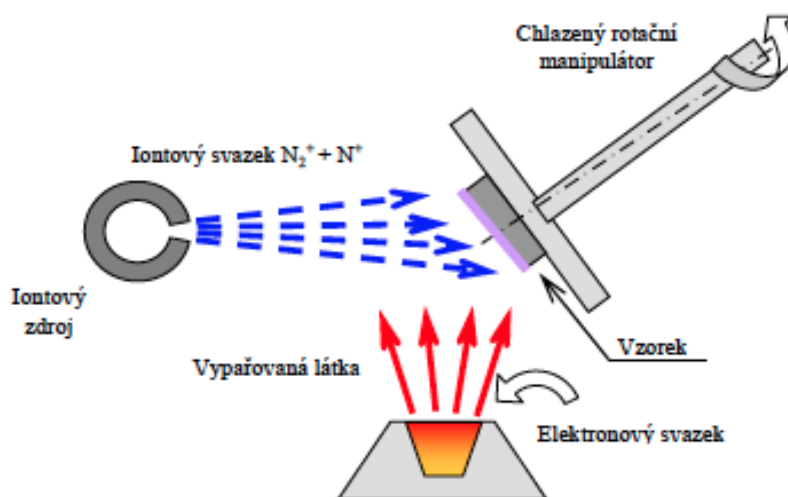
3.2 Iontová implantace

Metoda iontové implantace je samostatnou disciplínou, která je na rozhraní jaderné fyziky a fyziky pevných látek. Díky interakci urychlených iontů s pevnou látkou dochází k rozprašování, které je využíváno při naprašování. Tento jev však není jediným mechanismem, ke kterému dochází. Při bombardování povrchu ionty podstatná část iontů proniká hlouběji do povrchu materiálu, kde postupně ztrácí svou energii interakcí s prostředím látky a vnikají do její struktury. Důsledkem je pak porucha krystalového uspořádání. Takto aplikované ionty se stávají součástí povrchu materiálu a ovlivňují jeho vlastnosti. Tento jev lze řídit pomocí dvou parametrů. Jedním z nich je energie iontů, která je dána urychlovacím napětím. Druhým parametrem je fluence iontů (hustota prošlých částic). Výhodou je možnost velmi vysoké čistoty aplikačního procesu a možnost za přítomnosti separátoru iontů implementovat do povrchu specifické kombinace. [9, 11]

Metoda poskytuje možnost modifikovat mechanické a korozní vlastnosti kovových materiálů. Nedochozí však prakticky k žádným rozměrovým změnám součástí a modifikovaná vrstva je součástí materiálu. Z tohoto důvodu při iontové implementaci neřešíme problémy s adhezí povlaku.

IBAD - Ion beam assisted deposition

Tato metoda kombinuje iontovou implementaci s napařováním. Současným napařováním a iontovou implementací dochází při počátečním růstu vrstvy k interakci vypařované látky s energetickými ionty a zabudování materiálu do povrchu vzorku. V důsledku výskytu atomů napařované látky již v povrchu vzorku nám metoda IBAD poskytuje velmi dobrou adhezi či specifické vlastnosti výsledného produktu.



Obr. č. 8 - Schématické znázornění metody IBAD [16]

3.3 CVD

Metoda CVD je proces chemického povlakování, založený na principu reakce chemických sloučenin za vysokých teplot. Podmínkou je použití stabilních chemických sloučenin, které reagují v důsledku přivedení energie a dochází k usazování požadovaných produktů rozpadu na substrát. Tyto chemické reakce probíhají při teplotách 1000 - 1200 °C. Pro správný průběh reakce je většinou přítomna směs dvou a více plynů, které spolu navzájem reagují, vzniká nanášený materiál a odpadní sloučeniny. Tato metoda byla do začátku 90. let hlavní metodou povlakování slinutých karbidů. Jednou z největších výhod metody CVD je výborná adheze k základnímu materiálu. Mezi hlavní nevýhody lze zahrnout nemožnost povlakování ostrých hran, teplotní ovlivnění a zbytková tahová pnutí v povlaku. Pro proces jsou často používány sloučeniny, které tvoří nebezpečné odpadní produkty.

Tato metoda povlakování vyniká především svými nízkými náklady, a proto je často používána v praxi. Umožňuje nanášení relativně tlustých povlaků, kterými lze povlakovat i dutiny, což je významnou výhodou oproti PVD. Vývoj v oblasti metod povlakování metodou CVD ve značné míře poskytl snížení pracovních teplot a tím i snížení tepelného ovlivnění základního materiálu. Mezi zástupce tohoto vývojového trendu patří například metody **PACVD** a **MTCVD**. [9, 16]

PACVD - Plazmaticky aktivované CVD

Metoda plazmaticky aktivovaného CVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) přinesla zásadní kvalitativní přínos v této technologii. Významnou vlastností této metody je nízká pracovní teplota okolo 600 °C. Je jí dosaženo zvýšením energie plynné atmosféry pomocí její ionizace a aktivace v plazmatickém výboji. Plazma je vytvářena pomocí vnějšího zdroje. Je využíváno stejnosměrného i střídavého napětí. Za nejvhodnější se jeví zdroj pulzního stejnosměrného napětí, které umožňují řízením délky pulzů a přestávek mezi nimi využít postačující urychlující napětí k vytvoření povlaku s požadovanými parametry. Princip metody CVD při využití plazmy zůstává nezměněn, ale je díky ní dosaženo mnohem nižších pracovních teplot, které snižují tepelné ovlivnění substrátu. [7, 9, 16]

MTCVD - CVD za snížených teplot

Metoda MTCVD (Middle Temperature Chemical Vapour Deposition), tedy CVD za snížených teplot, je založena na nahrazení konvenčně používaných plynů pro depozici jinými sloučeninami. V případě nanášení vrstev TiCN jsou těmito plyny metan (CH_4) jako zdroj uhlíku, dusík a chlorid titaničitý (TiCl_4) jako zdroj titanu. Zdroj titanu zůstává stejný, ale v případě MTCVD je dusík a metan nahrazen metylkyanidem (CH_3CN). Kombinací TiCl_4 - CH_3CN je dosaženo vysoce reaktivního systému, přibližně třikrát rychlejšího růstu vrstvy a omezení tepelného ovlivnění podkladového materiálu v důsledku nižší reakční teploty okolo 700- 850 °C oproti konvenční CVD, při které je dosahováno teplot nad 1000 °C. [7, 9, 16]

4 Charakterizace povlaku

Při nanášení povlaku, jsou od této úpravy většinou očekávány specifické vlastnosti, které by měly mít za následek zlepšení chování původního materiálu v konkrétních aplikacích. Pro jejich určení slouží nejrůznější zkoušky funkčnosti povlaku.

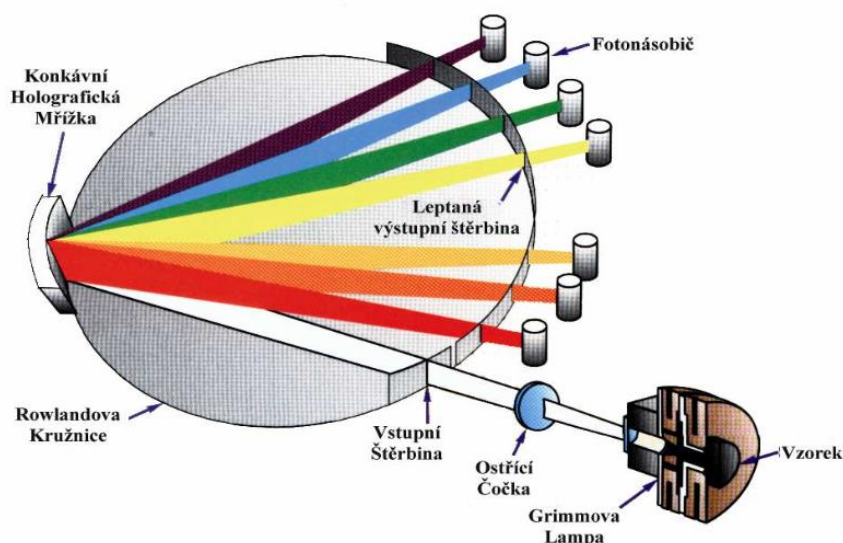
4.1 Struktura a chemické složení

Přímé analytické postupy k určení chemického složení se pro tenké povlaky pro jejich malou hmotnost nehodí. Z tohoto důvodu se využívá pro chemické složení metod nepřímých, které využívají interakce částic či záření. Při interakci vznikají charakteristické jevy s hodnotami specifickými pro konkrétní druh materiálu. Budícím elementem těchto jevů mohou být elektrony, ionty, protony, neutrony či různé druhy záření. Při určování složení vzorku sledujeme odezvu ve formě elektronů, iontů, fotonů nebo neutrálních částic. Podle formy odezvy se dělí metody pro zjištění chemického složení na elektronové, fotonové, iontové a jaderné. Metod je velké množství a jejich podrobný rozbor by značně převyšoval rozsah této práce, proto bude zmíněn jen základní princip a popis metod využitých pro vyhodnocení v praktické části. [17, 18, 20]

Analyzované fotony i elektrony mají při emisi z atomu vždy určitou energii. Také mají danou vlnovou délku v závislosti na atomu prvku, ze kterého jsou emitovány. Na základě těchto veličin je možno určit obsah prvků zkoumaného vzorku.

4.1.1 GD-OES - Optická emisní spektroskopie

Tato metoda určení chemického složení vzorku využívá doutnavého výboje za nízkého tlaku a laboratorní teploty pomocí tzv. Grimmovy lampy a Ar atmosféry. Katodickým rozprašováním a excitací elektronů do vyšších energetických hladin dochází k emisi fotonů a jejich následné difrakci pomocí optické mřížky. Jak již bylo řečeno, každý prvek je charakteristický vlnovou délkou emitovaného světla. Pro analýzu intenzity záření je zařízení osazeno detektory. V detektoru dopadá záření na fotocitlivou vrstvu, v které je intenzita dopadajícího záření převedena na velmi slabý elektrický proud. Ten je signálem pro určení obsahu měřeného prvku. [17, 18]



Obr. č. 9 - Schéma přístroje GD-OES [Zdroj: vakspol.cz]

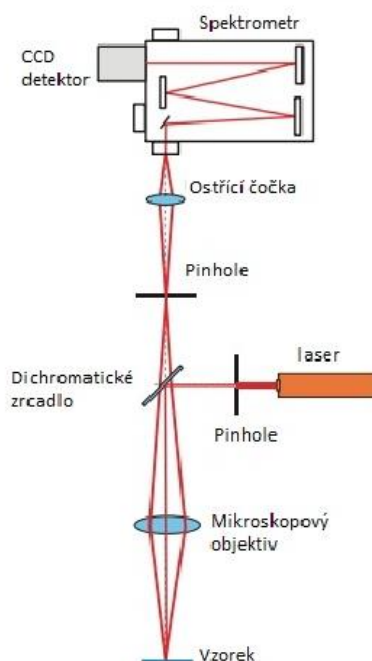
4.1.2 XRD - Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce patří mezi standartní metody analýzy pevných látek. Poskytuje informace o fázovém složení vzorku a krystalové struktuře látek. Je založena na interakci fotonů RTG záření s elektrony v atomech zkoumaného materiálu. Je využíváno mechanismu pružného rozptylu RTG záření bez ztráty energie. Kdy dochází k difrakci a interferenci záření. Odraz je popsán podle Braggovy rovnice a na základě polohy a intenzity difrakčních maxim lze sestavit difrakční obrazec vhodný ke studiu fázového složení a mikrostruktury. [19, 20]

4.1.3 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie je metodou využívající neelastického rozptylu optického záření. Podstatou tohoto rozptylu je emise fotonů při přechodu excitovaného elektronu zpět z virtuálního stavu. Analyzované jsou tzv. Stokesovy a Anti-Stokesovy fotony, které se liší svou vlnovou délkou díky jevu, kdy elektron excitovaný do virtuálního stavu se při svém návratu nevrátí do stejné kvantové hladiny, ale do hladiny vyšší (Stokesovy fotony) nebo do hladiny nižší (Anti-Stokesovy fotony). Posuny frekvencí těchto fotonů od původní frekvence jsou využívány k analýze rozdílů o jednotlivých kvantových hladinách. Každá

látka vykazuje charakteristický posun vlnové délky a tedy lze z těchto rozdílů analyzovat chemické složení vzorku. [23, 24]



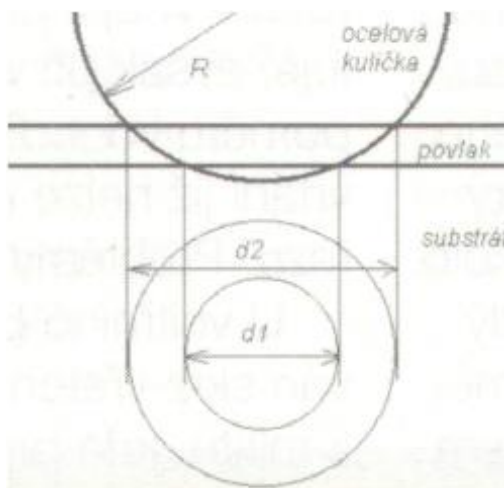
Obr. č. 10 - Schéma Ramanova spektroskopu [Zdroj: lao.cz]

4.2 Tloušťka povlaku

Jedním ze základních parametrů naneseného povlaku je jeho výsledná tloušťka. Ta určuje nárůst rozměrů výrobku ve směrech exponované součásti.

Měření tloušťky povlaku často probíhá již při jeho aplikaci a je předepsanou specifikací povlaku. Měření již povlakovaných vzorků je normalizováno dle normy ČSN EN ISO 3882. [25]

Nejčastější metodou pro měření tloušťky povlaku je kalotest. Spočívá ve výbrusu kulového vrchlíku za pomoci diamantové pasty a rotující koule z vhodného materiálu (nejčastěji ocel). Z rozměru výbrusu je možné tloušťku snadno spočítat pomocí vzorce.



Obr. č. 11 - Princip zjištění tloušťky kalotestem [16]

$$\text{Vzorec č. 1 - } h = \sqrt{R^2 - (d_2/2)^2} - \sqrt{R^2 - (d_1/2)^2}$$

nebo

$$\text{Vzorec č. 2 - } h = (X * Y)/R$$

Pro přímé měření je využíváno příčného výbrusu a následné vyhodnocení světelným nebo řádkovacím elektronovým mikroskopem.

4.3 Tvrdost povlaku

Tvrdost je charakterizována jako odolnost materiálu vůči vnikání cizího tělesa. Pro zkoušky povlaku je využíváno měření mikrotvrdosti. Jedná se o stejný způsob měření jako klasické měření tvrdosti měřené s velmi malým zatížením, aby nedošlo k ovlivnění výsledků, díky deformaci substrátu. Moderní nanotvrdoměry současně zaznamenávají hloubku vpichu i zatěžovací sílu při zatěžování i při následném odlehčování, kdy je ze záznamu možné odlišit druh deformace. [9]

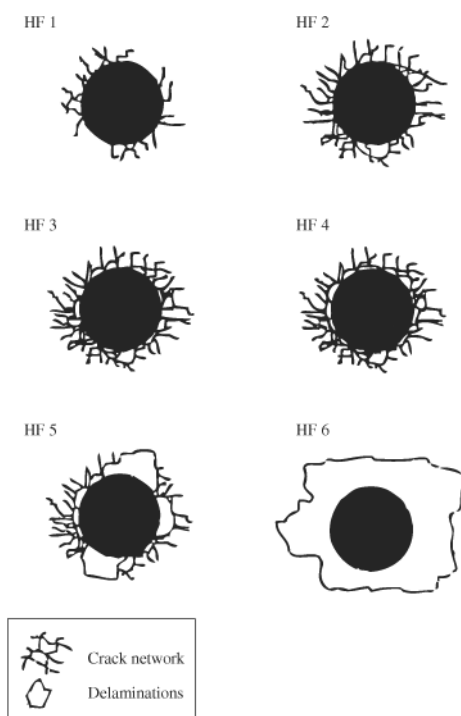
4.4 Adheze povlaku

Adhezi lze charakterizovat jako přilnavost povlaku k základnímu materiálu. Přilnavost u tenkých povlaků ve většině případů nelze měřit odtrhovou zkouškou. Ta využívá měření síly potřebné k odtržení povlaku od substrátu. Nezbytnou podmínkou pro vypovídající hodnotu této zkoušky je vyšší adheze lepidla vůči povrchu a koheze lepidla, než adheze povlaku vůči substrátu.

Z těchto důvodů je v oblasti PVD povlaků využívána především zkouška adheze vpichem nebo zkouška vrypem.

4.4.1 Zkouška vpichem

Při zkoušce adheze vpichem je použit indentor podle Rockwella či Vickerse (občas i jiných tvarů). Při zatěžování rostoucí síla nejprve přesáhne mez společné deformace povlaku se substrátem. Při dalším zvyšování zátěžné síly dochází k vzniku trhlin v okolí vtisku, poté dochází k odlupování povlaku. Síla dosažená při vzniku trhlin nebo odlupování je považována za kritickou hodnotu přilnavosti. Okamžik vzniku trhlin je zaznamenán pozorováním nebo určen ze změn akustické emise z povrchu vzorku. Kvalitativní hodnocení probíhá porovnáváním etalonu. Kvantitativní vyhodnocení je vykonáváno za pomoci měření poloměru dosahu trhlin v okolí deformace. [28]



Obr. č. 12 - Princip možných výsledků zkoušky vpichem [Zdroj: sciELO.br]

4.4.2 Zkouška vrypem

Scratch test je zkouška adheze vykonávaná diamantovým indentorem podle Rockwella ve tvaru kužele s vrcholovým úhlem 120° . Indentor je posouván po povrchu definovanou rychlostí za přítomnosti přitlačné síly, která je navyšována krokově či plynule. Adheze povlaku je vyjádřena silou, při které dojde k proniknutí hrotu přes povlak

na substrát. Okamžik průniku je určen mikroskopickým pozorováním stopy vrypu, nebo akustické emise. Pro lepší přesnost je využívána kombinace obou postupů. [28]

Vrypová zkouška má svá omezení a pro konkrétní povlaky pracuje s teoretickými modely přepočtu hodnoty kritické normálové síly na hodnotu adheze pro konkrétní druhy povlaků. Kvalitativní vyhodnocení spočívá v porovnávání s etalonem.

4.5 Koeficient tření

Velmi často žádanou vlastností naneseného povlaku je snížení koeficientu tření a odolnost vůči otěru. Tato vlastnost je vyhodnocována na zařízeních různé konstrukce, kdy dochází k vzájemnému styku zkušební tělesa a povlaku. Kontakt může být konformní při styku dvou ploch či nekonformní (styk plochy s kuličkou nebo kolíkem). Nejčastěji jde o zařízení založené na rotačním nebo lineárním pohybu.

4.5.1 Rotační zkouška - Pin on disk

Při analýze touto metodou je na povrch vzorku přiloženo testovací těleso ve formě kuličky nebo válečku. Vzorek je upevněn na disku a zkušební těleso je zatíženo definovanou silou. Diskem je otáčeno v definovaných otáčkách po předem stanovený počet kol. Vzájemným pohybem povrchů dochází k opotřebení tělíska i povlaku, kdy dochází v konečné fázi k úplnému poškození vrstvy. Pro stanovení výsledného kinetického koeficientu tření a opotřebení vzorku je důležitá znalost vnějších podmínek jako je zatěžující síla, geometrie tělíska, rychlost pohybu mezi tělískem a vzorkem, počet cyklů, teplota a vlhkost prostředí, stav a kvalita povrchu vzorku. V neposlední řadě je důležitá znalost fyzikálních a mechanických vlastností materiálu vzorku a tělíska. [15, 26]

$$\text{Vzorec č. 3 - Opotřebení tělíska} = \left(\frac{\pi h}{6}\right)\left(\frac{3d^2}{4} + h^2\right)$$

$$\text{Vzorec č. 4 - } h = r - \left[r^2 - \frac{d^2}{4}\right]^{\frac{1}{2}}$$

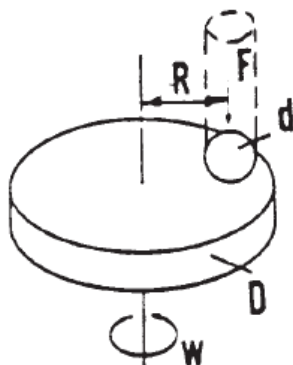
d = průměr opotřebení

r = původní radius tělíska

$$\text{Vzorec č. 5 - Opotřebení vzorku} = 2\pi R \left[r^2 \sin^{-1}\left(\frac{d}{2r}\right) - \left(\frac{d}{4}\right)(4r^2 - d^2)^{\frac{1}{2}} \right]$$

R = radius opotřebení

d = šířka opotřebení



Obr. č. 13 - Princip průběhu metody Pin on disk [Zdroj: mecheng.iisc.ernet.in]

4.5.2 Lineární zkouška - Pin on plate

V případě zkoušky lineárním pohybem vůči sobě vzorek se zkušebním tělesem vykonávají lineární pohyb, který je často typický v mnoha mechanismech. Opakovaný vratný pohyb umožňuje studium statického koeficientu tření. Zároveň je možné simulovat nerovnoměrné rozložení opotřebení libovolným počtem změn bodu zvratu klidně i pro jednotlivou fázi.

Stejně jako u metody Pin on disk je důležitá znalost vnějších podmínek, které jsou pro obě metody podobné. [26]

5 Experimentální část

5.1 Návrh a sestavení experimentálního uspořádání povlaku

Snahou v oblasti povlakování je nalézat inovativní možnosti aplikací a skladeb povlaků. Povlaky na bázi uhlíku mají tento potenciál výrazný. Volba jednotlivých složek povlaku zásadně ovlivní mechanické vlastnosti.

Inspirací pro volbu povlaku byly především již existující povlaky na bázi WC/C a B₄C, které jsou odolností a kluznými vlastnostmi velmi zajímavé. Snaha o vytvoření povlaku, který by obsahoval fáze výše zmíněných sloučenin vyústila v rozložení vrstvení povlaků na schéma W-C-B-C, které se bude periodicky opakovat. Takto vzniklý povlak je vyšetřován především s ohledem na chemické složení a základní mechanické vlastnosti.

Pro skladbu povlaku bylo zvoleno multivrstvého rozložení, které je svými vlastnostmi spíše supermřížkové. Díky hraničním vrstev je dosaženo vysoké odolnosti povlaku proti šíření prasklin.

Uhlík tvoří velice pevné vazby s wolframem a bórem za vzniku sloučenin WC a B₄C, tento prvek s atomovým číslem 6 se v základním stavu svým elektronovým uspořádáním popisuje 1s² 2s² 2p². Uhlík je alotropický prvek a vyskytuje se v mnoha formách, mezi nejznámější z nich patří grafit (hexagonální mřížka) a diamant (kubická mřížka). Významný je především díky sp³ hybridizovaným orbitalům, které tvoří σ vazby ve 4 valenčních elektronech. Výrazné fyzikální vlastnosti diamantu vyplývají právě ze silných σ vazeb v konfiguraci sp³, z kterých je diamant složen. Procentuální podíl této modifikace významně ovlivňuje i výsledné fyzikální vlastnosti sloučenin uhlíku.

Tab. č. 1 – Základní fyzikální vlastnosti základních složek povlaku

Prvek	Atomové číslo	Hustota (g/cm ³)	Teplota tání (° C)	Bod varu (° C)
W	74	19,25	3422	5930
B	5	2,3	2076	3927
C	6	1,8-3,5	3642	4027

Uhlík a bór patří mezi lehké prvky, které se nachází vedle sebe v periodické tabulce prvků. Oproti tomu wolfram je prvek těžký což je zřejmé z atomového čísla.

Skladba povlaku odpovídá 50-ti vrstvám, začínající vrstvou W o tloušťce 25 nm. Následující vrstvy jsou o tloušťce 10 nm, kdy se opakuje struktura C - B - C - W. Povlak je záměrně navržen tak, aby byla možnost studovat jeho vlastnosti v důsledku tvorby sloučenin, které spolu tyto prvky velmi často vytvářejí.

Pro účely zkoumání vlastností povlaku byly zvoleny dva materiály pro nanášení povlaku. Jednalo se celkem o 9 vzorků - čtyři z laboratorního skla o rozměrech 20 x 20 mm a pět křemíkových destiček kulatého tvaru o průměru 30 mm.

5.2 Příprava vzorků

Základní předpoklad pro nanášení kvalitního povlaku u všech technologií je správné očištění povrchu nanášené součásti nebo vzorku. A vhodná volba úpravy povrchu. U tenkých povlaků se využívá především leštěný povrch právě kvůli tloušťce výsledného povlaku, který dokonale kopíruje profil součásti.

5.2.1 Odmaštění

Po mechanické předúpravě povrchu následuje jeho čištění a chemická předúprava pro odstranění mastnoty a zbytků procesních kapalin. Nejčastěji je využíváno organických tekavých látek. Ve výrobě jsou tato organická rozpouštědla, kvůli tlaku na ekologii výroby nahrazována roztoky na vodní bázi. Samotné čištění probíhá v ultrazvukových vanách, následuje oplach demi vodou a sušení horkým vzduchem nebo ve vakuových sušičkách.

Pro naši aplikaci bylo zvoleno víceetapové čištění. Vzorky byly nejprve mechanicky očištěny a poté čištěny v organických rozpouštědlech. Vzorky byly čištěny v ultrazvukové čističce ELMA S 30 H, za pomoci chemikálií aceton a izopropylalkohol.

Postup čištění (viz. tab. č. 2) probíhal vložením vzorků do laboratorní kádinky s acetonem, po uplynutí pracovního cyklu byly vzorky osušeny proudem stlačeného vzduchu, kádinka vyčištěna a naplněna izopropylalkoholem a podrobena dalšímu čistícímu cyklu. Po vyjmutí opět osušena stlačeným vzduchem a připevněna samolepícími terči na manipulační talíř. I s ním všechny vzorky bezprostředně vloženy do vakuové komory napařovacího přístroje.

Tab. č. 2 – Postup čištění vzorků

Operace č.	Operace	Doba čištění [min]	Chemikálie	Vzorec
1	Mechanické čištění	5	-	-
2	Ultrazvuk	15	Aceton	CH_3COCH_3
3	Sušení	1	Vzduch	-
4	Ultrazvuk	15	Isopropylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
5	Sušení	1	Vzduch	-



Obr. č. 14 - Ultrazvuková čistička ELMA S 30 H (vlevo)



Obr. č. 15 - Vzorčky v čistící lázni (vpravo)

5.2.2 Odprášení a aktivace povrchu

Před samotným nanášením je pomocí urychlených iontů odprášena několik desítek nanometrů tenká vrstva, která vytvoří chemicky čistý povrch na molekulární úrovni, čímž jsou odstraněny oxidy a nečistoty. Tato úprava zvyšuje adhezní vlastnosti povlaku vůči základnímu materiálu.

Tab. č. 3 – Hodnoty nastavených hodnot pro odprášení

Tlak [mbar]	$4 \cdot 10^{-5}$
Argon [ml/min]	2,3
Čas [s]	1478-1645
Proud iontového děla [mA]	38
Neutralizace [mA]	47
Proud na katodě [A]	2,48
Rychlost odprašování [A/s]	0,2-0,3

5.3 Depozice povlaku

Nanášení povlaku probíhalo v zařízení společnosti Oerlikon Balzers Coating AG při napětí 7,1 kV. Vybaveném řídicí jednotkou Maxtek MDC - 360, zdrojem elektronového svazku EHV 110A a zdrojem elektronového děla EKS 110A. Data o tlaku v komoře

monitorovány pomocí zařízení Hewlett Packard HP3421A. Počáteční životnost měřícího krystalu na pozici č. 2 byla 97%.

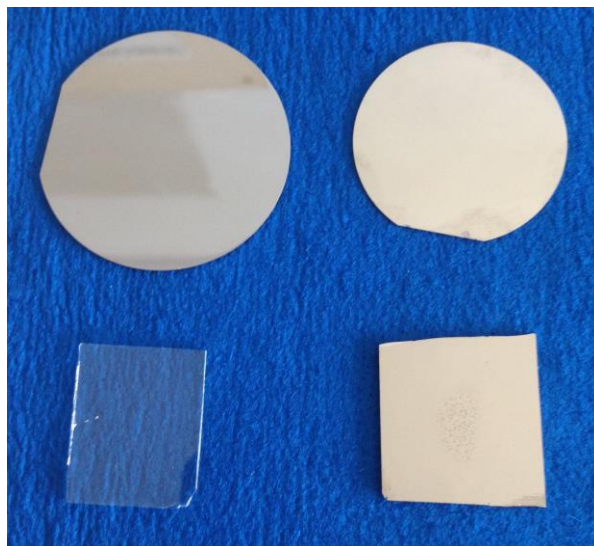


Obr. č. 16 - Vakuová komora přístroje BALZERS

Tab. č. 4 – Výchozí nastavení řídicího programu

Materiál	Hustota [g/cm ³]	Akustická impedance [g/cm ² /sec]	Maximální výkon [%]
W	19,3	54,17	85
B	2,54	22,7	-
C	2,25	2,71	50

Měřicí přístroje zaznamenávají rozměr v jednotkách Å, které nejsou součástí jednotek SI, proto je jejich hodnota pouze v záznamu měření viz. Příloha č. 1. V práci je pro vyjádření jednotek délky využíváno jednotek SI.



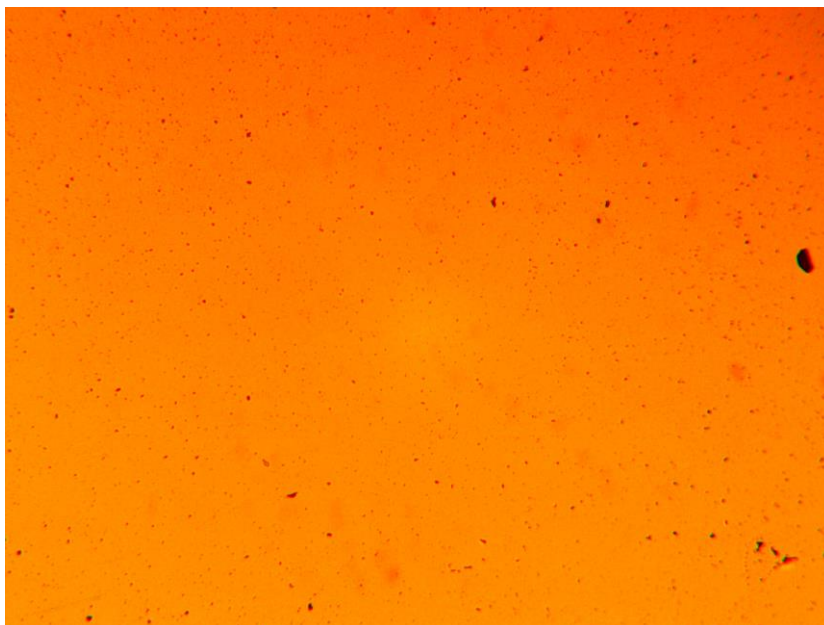
Obr. č. 17 - Snímek materiálů vzorku, Si destička před (vlevo nahoře) a po (vpravo nahoře) nanesení, skleněná destička před (vlevo dole) a po (vpravo dole) nanesení

6 Charakterizace povlaků

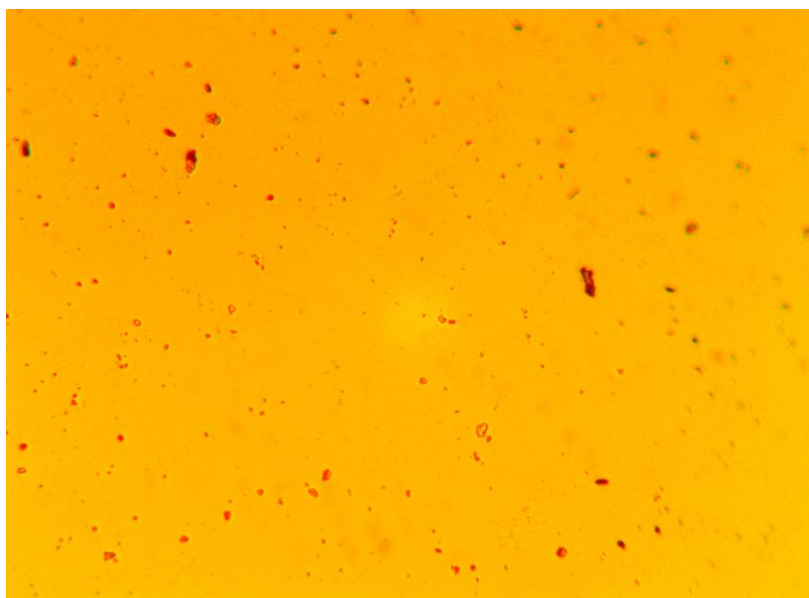
6.1 Snímky povlaku

6.1.1 Světelný mikroskop

Bezprostředně po nanesení povlaku, napuštění komory a vytažení vzorku z vakuové komory byla provedena vizuální kontrola jakosti povlaku za pomoci světelného mikroskopu. Na obr. č. 20 lze vidět povlak vzorku W-B-C při zvětšení 50-krát s charakteristickými tmavými skvrnami. Tyto skvrny mohou představovat příměsi ve formě rozdílného růstu povlaku a vzniku anomálií tloušťky nebo mohou představovat prachové částice na povrchu či pod povrchem vzorku v důsledku nedostatečného očištění.



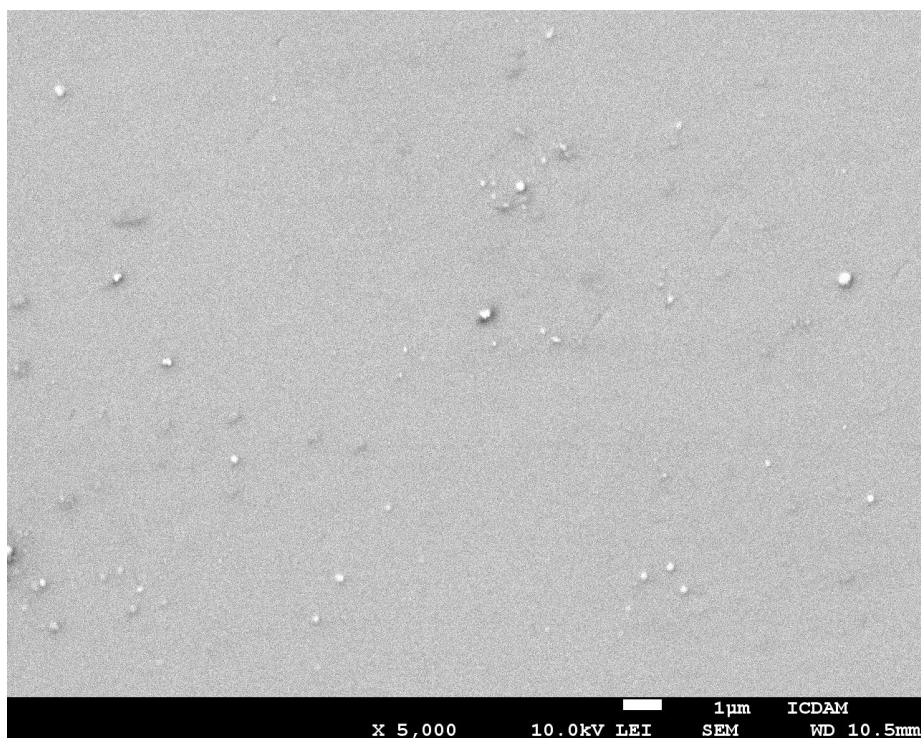
Obr. č. 18 - Snímek povrchu vzorku ze světelného mikroskopu při zvětšení 10-krát



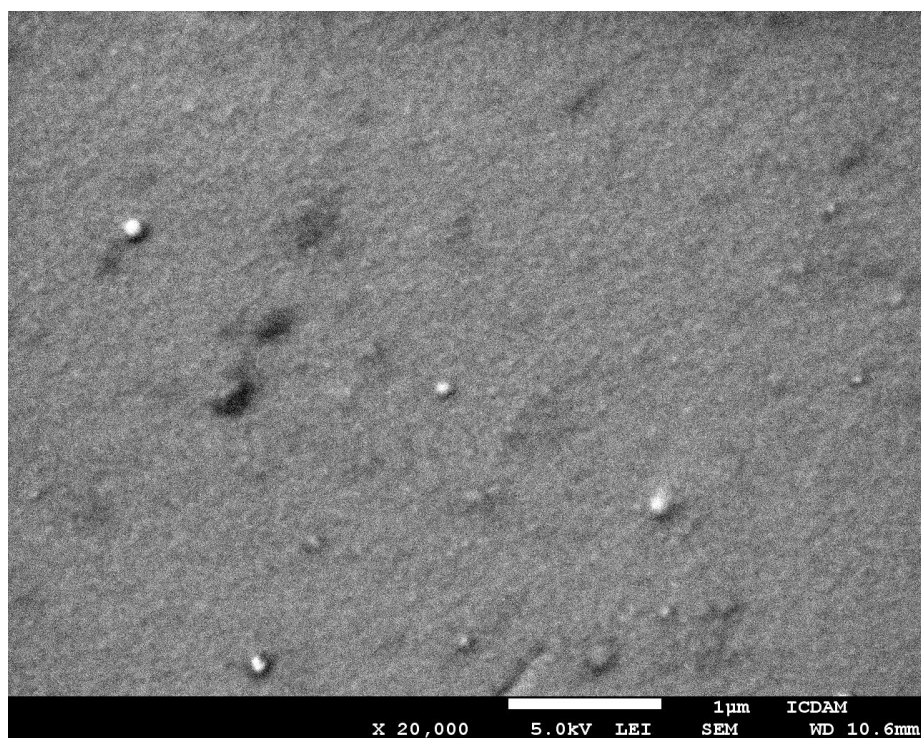
Obr. č. 19 - Snímek povrchu vzorku ze světelného mikroskopu při zvětšení 50-krát

6.1.2 SEM - Skenovací elektronový mikroskop

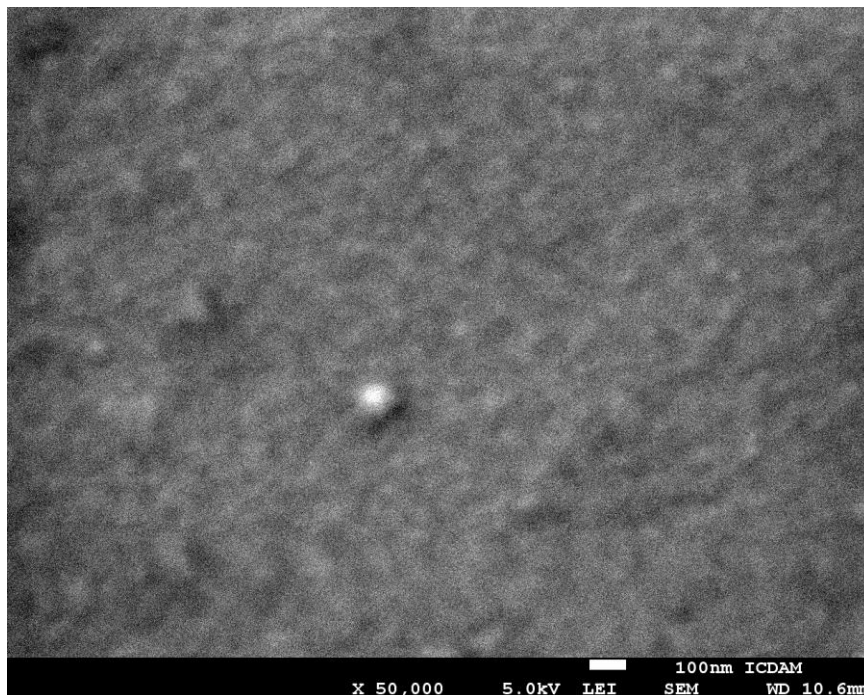
Na obr. č. 21 až č. 23 lze vidět snímky povrchu vzorku z elektronové mikroskopie. Na snímcích lze pozorovat homogenní strukturu povlaku bez poškození a útvary pozorované již při světelné mikroskopii.



Obr. č. 20 - Snímek povrchu vzorku SEM při zvětšení 5 000-krát

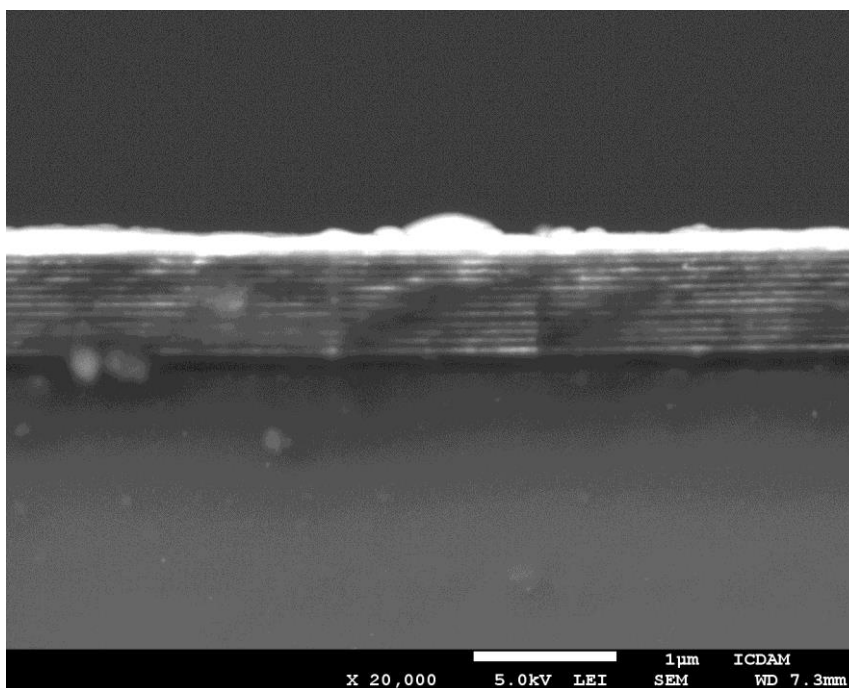


Obr. č. 21 - Snímek povrchu vzorku SEM při zvětšení 20 000-krát

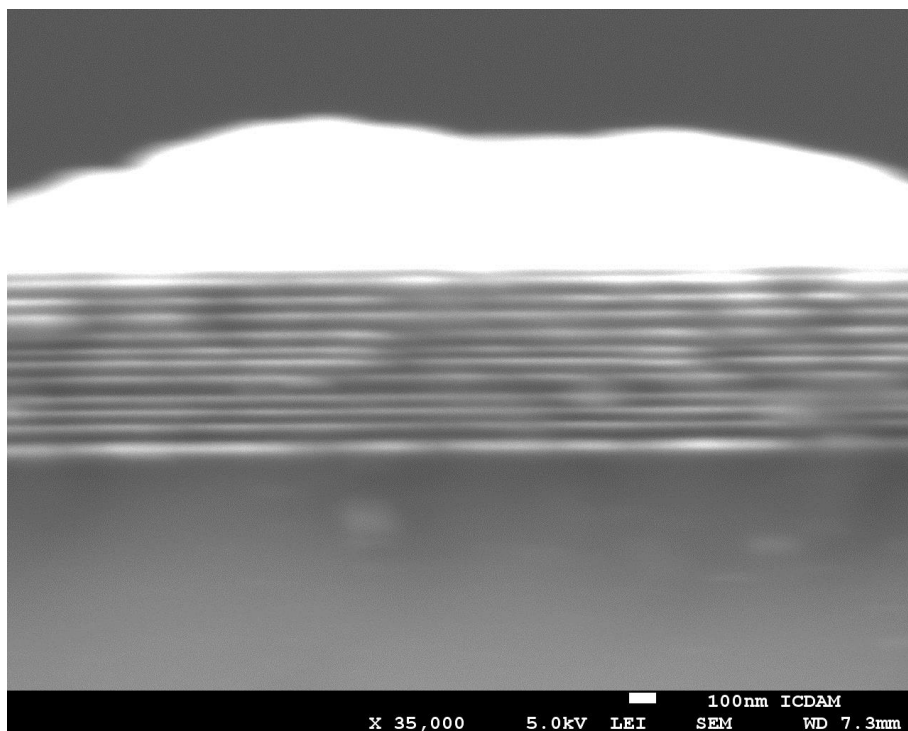


Obr. č. 22 - Snímek povrchu vzorku SEM při zvětšení 50 000-krát

Na obr. č. 24 a 25 jsou snímky řezu povlakem naneseném na křemíkovém substrátu. Řez byl získán rozlomením vzorku. Na snímcích lze pozorovat skladbu povlaku, střídání tmavých a světlých vrstev, kde světlé části odpovídají těžkým prvkům s vysokým atomovým číslem (W) a tmavé části jsou vrstvy lehkých prvků (B a C). Tyto dva prvky nelze ve tmavé vrstvě rozlišit.



Obr. č. 23 - Snímek řezu vzorku SEM při zvětšení 20 000-krát



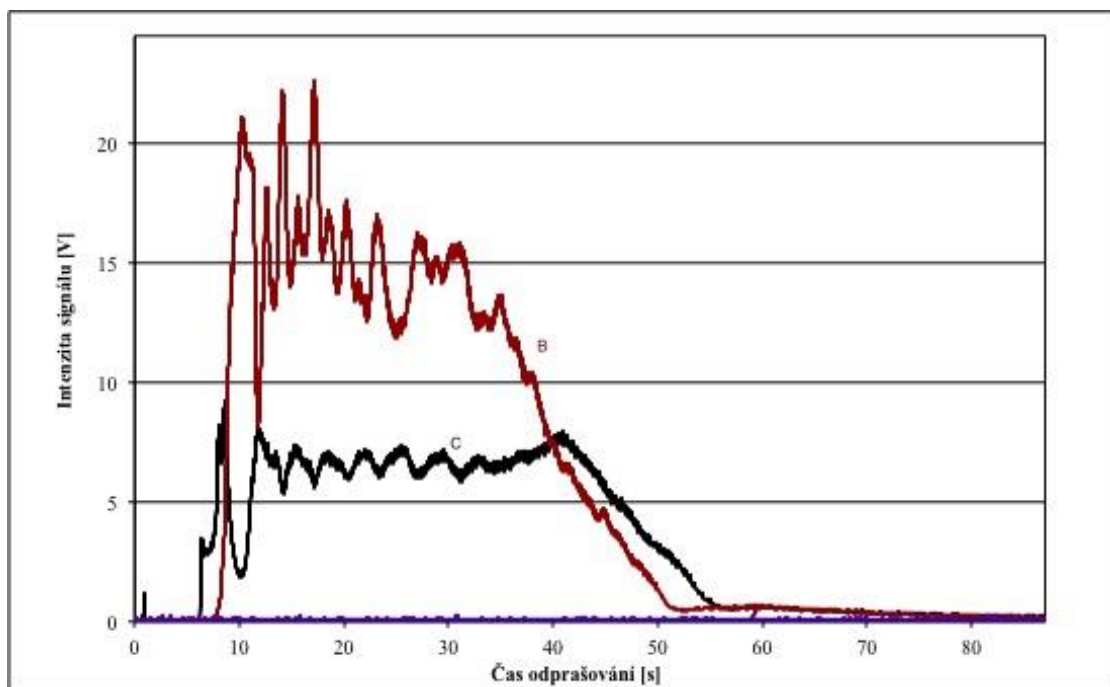
Obr. č. 24 - Snímek řezu vzorku SEM při zvětšení 35 000-krát

6.2 Struktura a chemické složení

6.2.1 GD-OES - Optická emisní spektroskopie

Chemické složení povlaku bylo ověřeno na atomovém emisním spektroskopu s doutnavým výbojem LECO GDS850A s ohniskovou vzdáleností 750 mm. Toto zařízení využívá Paschen-Runge polychromátor. K atomizaci vzorku je využíváno katodické rozprašování v Ar atmosféře. K určení složení vzorku a kalibraci je využíváno referenčních vzorků a databáze známých prvků.

Na grafu č. 1 jsou vyobrazeny profily koncentrace jednotlivých prvků, změřené metodou GD-OES. Z koncentračních profilů je patrné periodické střídání prvků vyvolané skladbou povlaku. Rozlišení jednotlivých vrstev je s ohledem na jejich tloušťku a rozlišovací schopnost spektrometru obtížné.

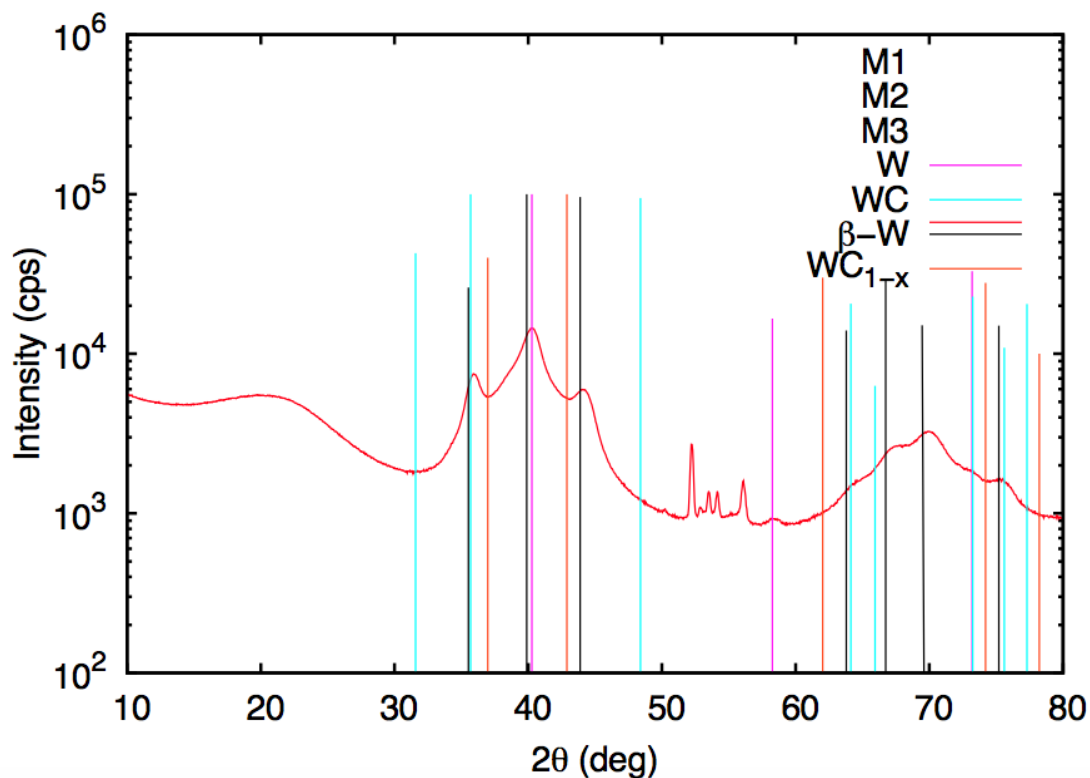


Graf č. 1 – Profily koncentrace jednotlivých prvků změřené metodou GD-OES

6.2.2 XRD - Rentgenová difrakce

Měření bylo provedeno na difraktometru X'Pert Pro od firmy PANalytical. Byla použita geometrie s paralelním svazkem s úhlem dopadu 1° . Záření je u tohoto přístroje produkováno měděnou anodou s charakteristickou vlnovou délkou 0,1789 nm.

Ve vzorku s napařenou multivrstvou byl identifikován metalický wolfram a β -wolfram, který je metastabilní fází wolframu a obsahuje malé množství kyslíku. Předpokládaný výskyt fází WC nebyl metodou XRD prokázán. [21]



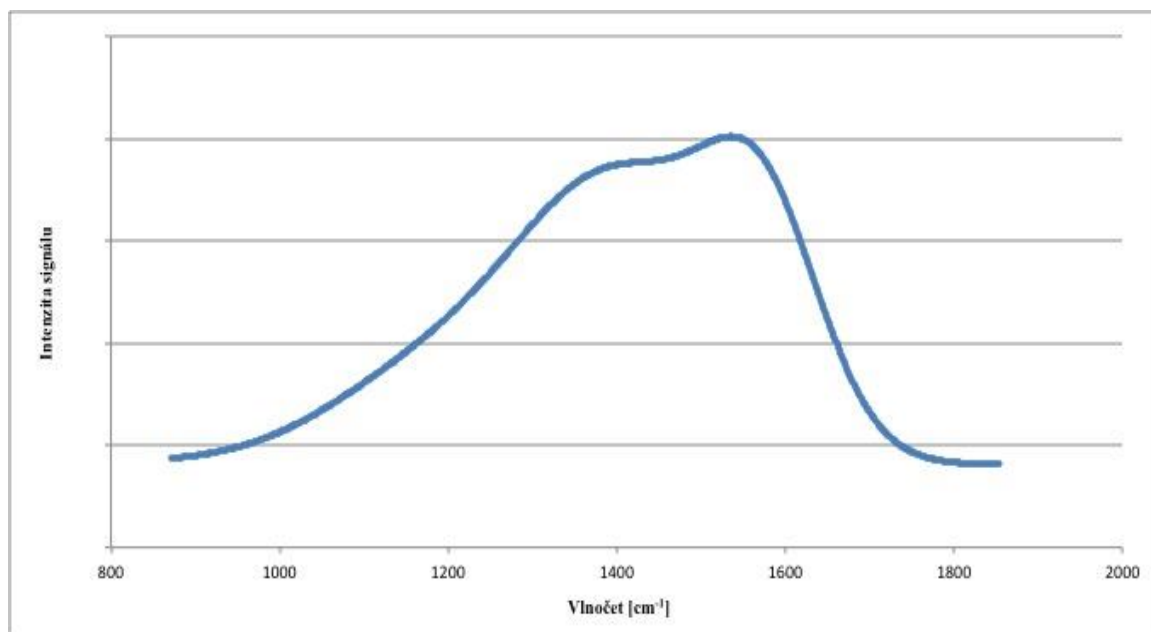
Graf č. 2 – Výstupní graf intenzit výskytu prvků z metody XRD

6.2.3 Ramanova spektroskopie

Pro tuto analýzu byl použit Ramanův mikroskop RM 1000 od firmy Renishaw. Zobrazovací spektrograf byl vybaven difrakční mřížkou s $2400 \text{ vryp} \cdot \text{mm}^{-1}$ a byl použit zpětně osvětlovaný mnohokanálový CCD detektor. Spektrální rozlišení bylo $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Ramanova spektra byla buzena paprskem z argonového laseru o hustotě výkonu $0,64 \cdot 10^9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, jehož nepolarizované světlo mělo vlnovou délku 514,5 nm. Paprsek byl fokusován na průměr $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ a výkon přenášený na vzorek byl $2 \cdot 10^{-3} \text{ W}$.

V grafu č. 3 je vidět široké pásmo na kmitočtu 970 - 1746 cm^{-1} obsahující charakteristická maxima pro uhlíkové materiály. V pásmu je možno identifikovat dva dílčí vrcholy. První vrchol v rozmezí 1534-1538 cm^{-1} odpovídá vrcholu "G". Vrchol "G" označuje obsah grafického složení s sp^2 konfigurací. Druhý vrchol je identifikován na maximu v rozmezí 1415-1420 cm^{-1} a je označován jako "D". "D" vrchol odpovídá směsi sp^2 a sp^3 konfigurací. Pro detailní vyhodnocení Ramanova spektra by bylo nutné provést rozklad výsledků na jednotlivé gaussiány a z poměru intenzit a integrálních ploch pod jednotlivými křivkami lze usoudit poměr sp^3 a sp^2 konfigurací. Vzhledem

ke své náročnosti toto vyhodnocení nebylo provedeno. Vzhledem k tomu, že převažuje podíl sp^2 vazeb, a tedy grafitická struktura, lze předpokládat dobré kluzné vlastnosti povlaku.



Graf č. 3 – Graf Ramanova spektra s výraznými vrcholy

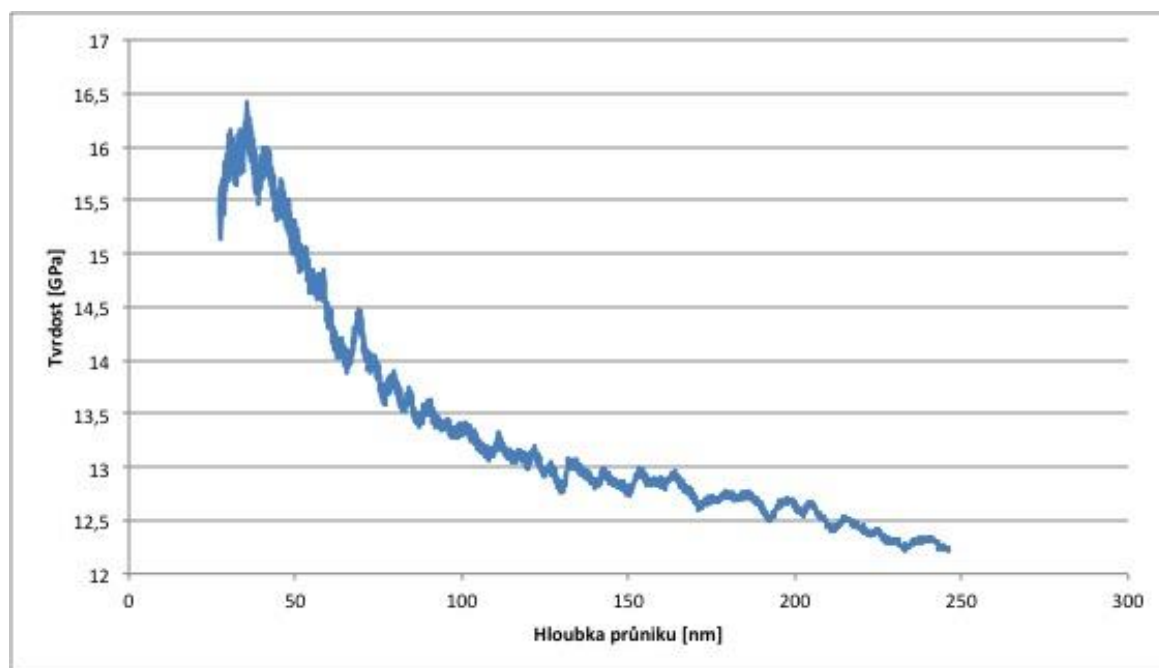
6.3 Tvrdost povlaku

Nanoindentační test byl proveden na zařízení Hysitron TI 950 TriboIndenter™. Pro vytvoření hloubkových profilů indentační tvrdosti a redukovaného modulu pružnosti byl použit dynamický mód CMX (Continuous measurement of X) s maximální indentační silou $P_{max} = 5000 \mu N$ a s předepsanou frekvencí $f = 220 \text{ Hz}$. V módu CMX, který slouží pro kontinuální zaznamenávání závislosti normálového zatížení na hloubku vtisku, je během zatěžování na maximální hodnotu indenter zároveň odlehčován s předepsanou frekvencí. Použitým indentorem byl diamantový Berkovichův hrot, který má tvar trojboké pyramidy s vrcholovým úhlem $142,3^\circ$. Na vzorcích bylo provedeno 16 indentů v matici 4×4 . Vzdálenost mezi jednotlivými indenty v matici byla $5 \mu m$. Dvě měření s okrajovými hodnotami tvrdosti byla z vyhodnocení vyřazena.

Tab. č. 5 – Tabulka maximálních naměřených tvrdostí u 14 indentů.

Měření č.	Tvrdost [GPa]	Hloubka [nm]
1	16,414878	35,402638
2	16,467421	33,474555
3	16,845172	30,990783
4	16,226744	37,24459
5	15,95874	34,735728
6	15,385491	33,449246
7	15,269309	35,605845
8	15,073875	35,540002
9	15,442706	39,686459
10	15,327566	38,106322
11	15,106428	39,135904
12	15,157711	37,653215
13	14,82917	37,86593
14	14,352134	45,587072

Na grafu č. 4 lze pozorovat klesající tvrdost v důsledku zvyšujícího vlivu substrátu na měření. Kolísající průběh tvrdosti je způsoben střídáním vrstev o rozdílné tvrdosti ve skladbě povlaku. Zkouška nanoindentace povlaku dosáhla průměrné hodnoty 15,6 GPa se směrodatnou odchylkou 0,7 GPa v průměrné hloubce 36,7 nm se směrodatnou odchylkou 3,5 nm.



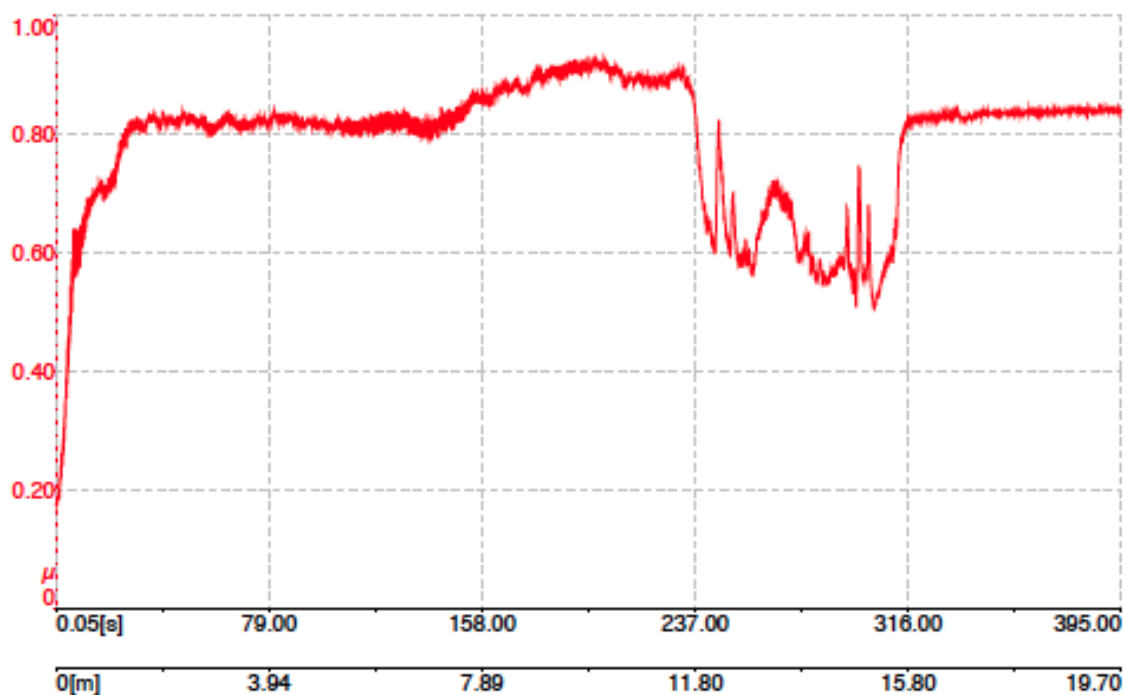
Graf č. 4 – Průběh měření nanotvrdosti v režimu CMX

6.4 Koeficient tření

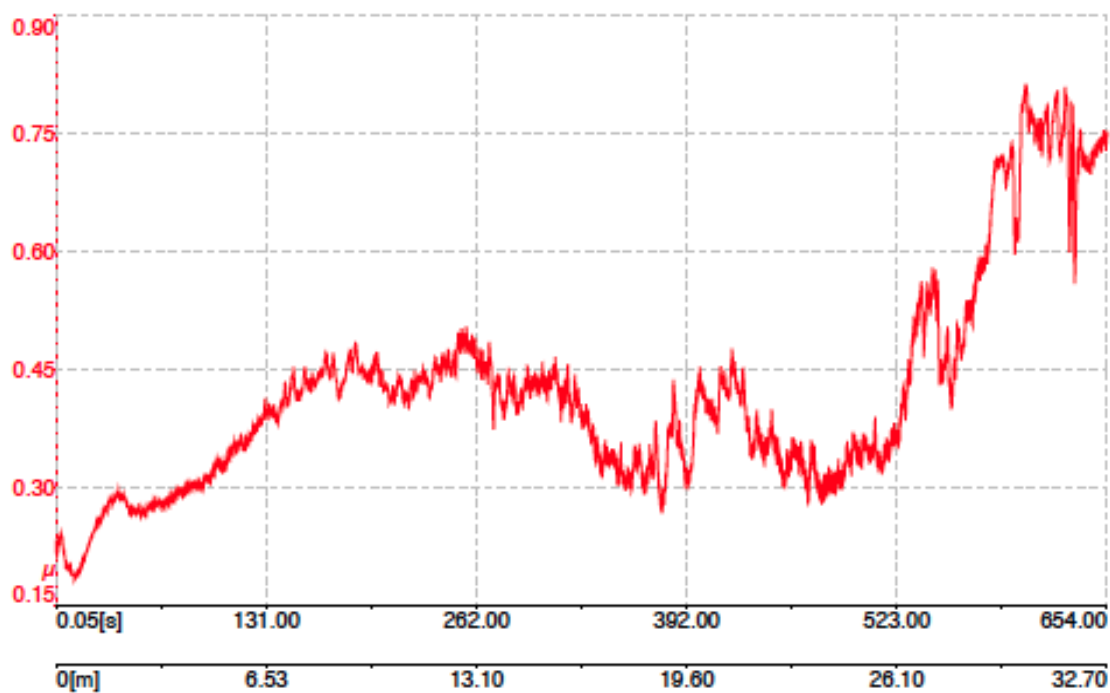
Koeficient tření byl ověřován pomocí metody Pin on disk. Základní testy struktury povlaku byly uskutečněny na skleněných a křemíkových substrátech. V grafech č. 5, 6 a 7 je zaznamenán průběh tření na těchto substrátech. Z výsledků je patrné, že k porušení povlaku došlo velmi brzy, již po dosažení 250-300 cyklů při minimálním zatížení 1 N. Proto je nevhodné hodnotit kluzné vlastnosti povlaku na základě zkoušek při použití výše zmíněných substrátů. K porušení vzorků mohlo dojít v důsledku rozdílných modulů pružnosti povlaku a substrátu, které při zatížení vyvolalo rozdílné deformace a křehké porušení povlaku.



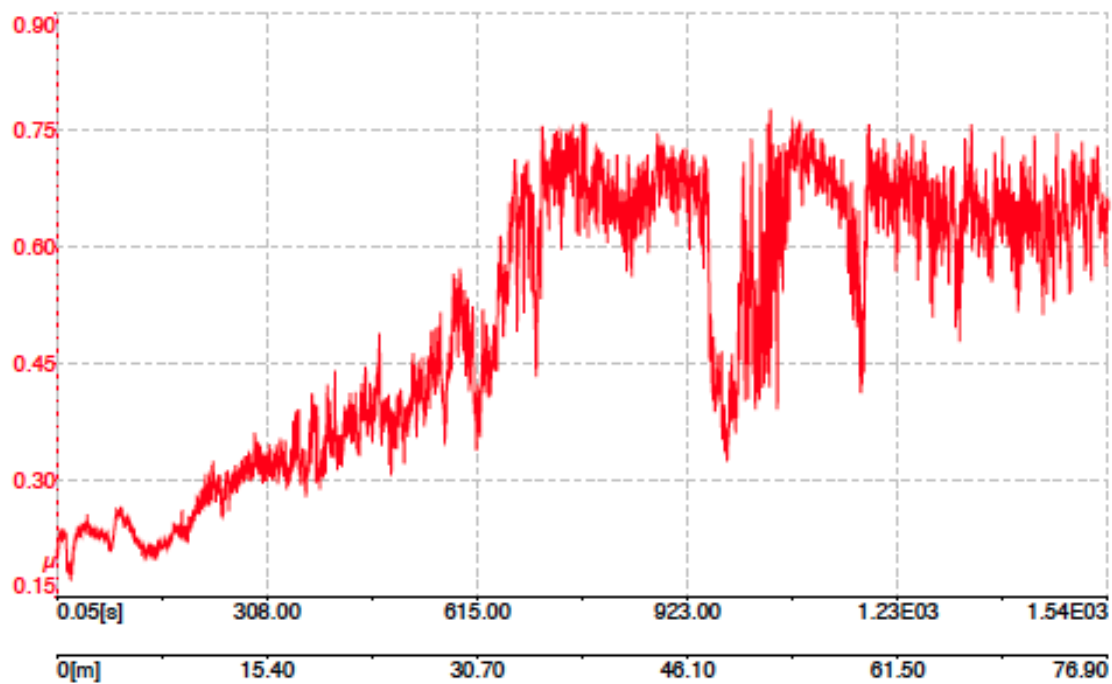
Obr. č. 25 - Zařízení pro metodu Pin on disk od firmy CSM Instruments



Graf č. 5 – Průběh zkoušky koeficientu tření na vzorku z nepovlakovaného laboratorního skla



Graf č. 6 – Průběh zkoušky koeficientu tření na vzorku z laboratorního skla s povlakem W-C-B-C



Graf č. 7 – Průběh zkoušky koeficientu tření na vzorku z křemíku s povlakem W-C-B-C

7 Závěr

V této diplomové práci jsem se snažil podat ucelený rozbor možností využití povrchové úpravy materiálu nanášením tenkých povlaků, nejběžnějších způsobů nanášení a vyhodnocení vlastností naneseného povlaku. Teoretické poznatky jsem využil při aplikaci multivrstvého povlaku složeného z vrstev wolframu, uhlíku a bóru v opakujícím se schématu W - C - B - C o celkové tloušťce 515 nm.

Nanášením vznik povlak jehož povrch, po kontrole světelným mikroskopem a poté i elektronovým mikroskopem nevykazoval známky poškození a měl homogenní strukturu. Na povrchu byly pozorovány makročástice blíže neurčeného složení, jejichž výskyt mohl být zapříčiněn zvolenou metodou napařování nebo se mohlo jednat o prachové částice v důsledku nedostatečného očištění vzorků.

Povlak byl podroben postupně řadě zkoušek vyhodnocujících jeho vlastnosti a složení:

- **Ověření chemického složení a struktury povlaku** potvrdilo nanášené periodické uspořádání vrstev s převažující složkou uhlíku ve formě grafitu. Složky WC a B₄C a potřebný podíl sp³ konfigurací uhlíku, které by zajistily vysoký nárůst tvrdosti nebyly bohužel detekovány metodou XRD a ani Ramanovou spektroskopií. Pro tvorbu sp³ konfigurací uhlíku je nutné dodání dostatečného množství energie v průběhu nanášení povlaku prostřednictvím srážek s energetickými částicemi (např. ionty). Vnesení dodatečné energie má ovšem negativní vliv na pnutí v povlaku a může být potencionálním zdrojem problémů s adhezí.
- **Zkouška nanoindentace** povlaku dosáhla průměrné hodnoty 15,6 GPa se směrodatnou odchylkou 0,7 GPa v průměrné hloubce 36,7 nm se směrodatnou odchylkou 3,5 nm. Tato hodnota nanotvrdosti povlaku je pravděpodobně důsledkem absence tvrdých struktur WC a B₄C, jejichž výskyt vyvrátila i metoda XRD. Vzhledem k tomu, že měření bylo dosaženo v hloubce menší než 10% celkové tloušťky povlaku, lze hovořit o tvrdosti vlastního povlaku, neboť vliv substrátu na hodnotu nanotvrdosti je v této hloubce zanedbatelný.

- **Tribologická zkouška** dle předpokladu vykazovala výrazné snížení koeficientu tření povlaku především díky značnému obsahu uhlíku ve formě grafitu. Bohužel povlak dosáhnul nízké životnosti 250 - 300 cyklů a to i při minimálním zatížení 1 N. Z tohoto důvodu nelze naměřené průběhy koeficientu tření použít k definování tribologických vlastností povlaku. K porušení vzorků mohlo dojít v důsledku rozdílu hodnot modulů pružnosti povlaku a substrátu, který při zatížení vyvolal rozdílné deformace a křehké porušení povlaku.

Rozsah této diplomové práce je pouze malou částí experimentálního výzkumu, který se provádí na Ústavu fyziky v kooperaci s Ústavem strojírenské technologie na FS ČVUT v Praze.

Navržený a realizovaný povlak bude nadále studován v souvislosti s ozařováním ionty a radiačně stimulovanou tvorbou nových fází. Ambicí uskutečněného experimentu a dalších, které budou následovat, je vytvořit prakticky využitelný modifikovaný povlak složený z tenkých vrstev, který by dosahoval maximální tvrdosti při dostatečné adhezi k substrátu. Jako předpoklad tvorby tvrdých složek povlaku ve formě WC a B₄C je nezbytné dodatečné vložení energie, ale tak malého množství, aby byl zachován obsah sp² konfigurací uhlíku a tím i zajištění dobrých kluzných vlastností zprostředkovaných obsahem grafitu ve vrstvě.

Seznam použitých zdrojů

[1] DONNET, C., ERDEMIR, A., *Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings*. Surface and Coatings Technology. [online], 2004, vol. 181, ISSN 0257-8972, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.022. [cit. 2015-03-05]

Dostupné na WWW:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789720301154X>

[2] DONG-PING, Liu, Liu YAN-HONG a Chen BAO-XIANG. Surface properties of diamond-like carbon films prepared by CVD and PVD methods. Surface and Coatings Technology [online]. 1995, 15(3): 328-336 [cit. 2015-03-08]. DOI: 10.1088/1009-1963/15/3/022. ISSN 1009-1963.

Dostupné na WWW:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0257897295025553>

[3] BORO VAN, Petr. Moderní řezné materiály. Technický týdeník [online]. 2012 [cit. 2015-03-08].

Dostupné na WWW:

<http://www.t-support.cz/kat/moderni-rezne-materialy-2-cast-3>

[4] CAVALEIRO, Albano., ed. a J. T. M. de. HOSSON, ed. Nanostructured coatings. New York: Springer, ©2006. xx, 648 s. ISBN 0-387-25642-3.

[5] LOUDA, Martin. *Použití DLC povlaků (nejen) v automobilovém průmyslu*. MM Průmyslové Spektrum [online]. 2013 [cit. 2015-03-09].

Dostupné na WWW:

<http://www.mmspektrum.com/clanek/pouziti-dlc-povlaku-nejen-v-automobilovem-prumyslu.html>

[6] PLATIT AG. *Nanocomposite PLATIT coating nACo* [online]. [cit. 2015-03-12].

Dostupné na WWW:

<http://www.platit.com/coatings/nacor>

[7] *Nanostructured thin films and coatings: mechanical properties*. Editor Sam Zhang. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, c2010, xi, 538 s. Handbook of nanostructured thin films and coatings. ISBN 978-1-4200-9402-21.

[8] BryCoat PVD Coatings [online]. BryCoat Inc., [cit. 2015-03-22].

Dostupné na WWW:

<http://www.brycoat.com/coating-services/pvd-coatings.html>

[9] HOLMBERG K., MATTEWS A.: *Coatings Tribology; Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*, 1994, 442 s.

[10] ILIUC I.: *Tribology of Thin Layers*, 1980, 225 s.

[11] WÄNSTRAND, Olle, Mats LARSSON a Per HEDENQVIST. Mechanical and tribological evaluation of PVD WC/C coatings. *Surface and Coatings Technology* [online]. 1999, 111(2-3): 247-254 [cit. 2015-03-24]. DOI: 10.1016/S0257-8972(98)00821-4. ISSN 02578972.

Dostupné na WWW:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897298008214>

[12] HOLLECK, H. a V. SCHIER. Multilayer PVD coatings for wear protection. *Surface and Coatings Technology* [online]. 1995, 76-77(3): 328-336 [cit. 2015-03-26]. DOI: 10.1016/0257-8972(95)02555-3. ISSN 02578972.

Dostupné na WWW:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0257897295025553>

[13] MOORE, Christine, *SiC/B₄C Coatings*. Schunk Kohlenstofftechnik GmbH [online]. [cit. 2015-03-26].

Dostupné na WWW:

<http://www.ingenieurparadies.de/en/ipar/18700>

[14] WANG, Jane, SINIAWSKI, Matthew, HARRIS, Stephen J., *Abrasiveness of boron carbide coatings*. Proceedings of WTC2005 - World Tribology Congress III. [online], 2015, [cit. 2015-04-04].

Dostupné na WWW:

<https://www.lmu.edu/AssetFactory.aspx?did=11114>

[15] *Standard test method for wear testing with a Pin-on-Disk Apparatus*. ASTM International. G99-034, datum vydání 1.1.2004, 7 str., United States [cit. 2015-04-06]

[16] PAPÍK, Martin. *Nové funkční otěruvzdorné povlaky*. Praha, 2003 [cit. 2015-04-08]. Bakalářská práce. ČVUT. Vedoucí práce Ing. Viktor Kreibich, CSc.

[17] MILDE, David. *Optická emisní spektrometrie* [online]. 2005 [cit. 2015-04-09]. Prezentace. UPOL.

Dostupné na WWW:

<http://ach.upol.cz/user-files/intranet/05-asx-oes-1284143945.pdf>

[18] VNOUČEK, Milan. *GDOES v praktických aplikacích* [online]. [cit. 2015-04-19]. Prezentace.

Dostupné na WWW:

http://vakspol.cz/lsvt06/vnoucek_lsvt06.pdf

[19] MATĚJKA, *Rentgenová difraktometrie* [online].[cit. 2015-04-19], Prezentace

Dostupné na WWW:

<http://old.vscht.cz/anl/matejka/05-RTG-difrakce-09.pdf>.

[20] ŘÍHA, Jan, Denisa BREJCHOVÁ, Petr MENŠÍK a Petr KOSCELNÍK. *Využití nedestruktivních analýz na bázi RTG záření v archeologii* [online]. 2012 [cit. 2015-04-19].

Dostupné na WWW:

http://www.academia.edu/4188468/Využit%C3%AD_nedestruktivn%C3%ADch_anal%C3%ADz_na_b%C3%A1zi_RTG_z%C3%A1r%C3%A9n%C3%AD_v_archeologii

[21] KARABACAK, Tansel, Pei-I WANG, Gwo-Ching WANG a Toh-Ming LU. Phase transformation of single crystal β -tungsten nanorods at elevated temperatures. *Thin Solid Films* [online]. 2005, 493(1-2): 293-296 [cit. 2015-04-19]. DOI: 10.1016/j.tsf.2005.06.059. ISSN 00406090.

Dostupné na WWW:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609005007169>

[22] Metallurgical Transaction B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. United States of America: ASM International. ISBN 0360-2141.

[23] *Ramanova spektroskopie*. LAO - průmyslové systémy, s.r.o. [online]. Praha [cit. 2015-04-22].

Dostupné na WWW:

<http://www.lao.cz/aplikace-79/mereni-spektralnich-charakteristik-98/ramanova-spektroskopie-216>

[24] DENDISOVÁ, Marcela, Pavel ŽVÁTORA a Pavel MATĚJKA. Ramanova spektrometrie [online]. Praha [cit. 2015-04-22].

Dostupné na WWW:

<http://old.vscht.cz/anl/lach2/RAMAN.pdf>

[25] KREISLOVÁ, Kateřina. Přehled metod měření tloušťky povlaků. Praha: Český normalizační institut, 2008, 42 s. ISBN 978-80-7283-251-4.

[26] KRÍŽ, Antonín. TRIBOLOGICKÁ ANALÝZA PIN-ON-DISC [online]. [cit. 2015-04-25].

Dostupné na WWW:

http://www.ateam.zcu.cz/TRIBOLOGICKA_ANALYZA_PIN-ON-DISC.pdf

[27] LÉONARD, François. The Foundations of Vacuum Coating Technology. Burlington: Elsevier, 2003. ISBN 9780815519270.

[28] HEINKE, W., A. LEYLAND, A. MATTHEWS, G. BERG, C. FRIEDRICH a E. BROSZEIT. Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests. Thin Solid Films [online]. 1995, 270(1-2): 431-438 [cit. 2015-04-28]. DOI: 10.1016/0040-6090(95)06934-8. ISSN 00406090.

Dostupné na WWW:

<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040609095069348>

Seznam použitých zkratk

ČSN - České technické normy neboli Československé technické normy

PVD - Physical Vapour Deposition - Metoda nanášení využívající fyzikálních jevů

CVD - Chemical Vapour Deposition - Metoda nanášení využívající chemických jevů

SEM - Skenovací Elektronový Mikroskop

RO - Rychlořezné Oceli

IBAD - Ion Beam Assisted Deposition - Depozice podpořena Iontovým svazkem

PACVD - Plasma Activated Chemical Vapour Deposition - Plasmaticky aktivované

CVD

MTCVD - Middle Temperature Chemical Vapour Deposition - Metoda CVD využívající snížených teplot

GD-OES - Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy - Optická emisní spektroskopie využívající doutnavého výboje

XRD - X-Ray Diffraction - Rentgenová difrakce

RTG - Rentgenové záření

CMX - Continuous Measurement of X - Metoda průběžného měření

GPa - Gigapascal - jednotka tlaku

°C - stupeň Celsia - jednotka teploty

mbar - milibar - jednotka tlaku

A - Ampér - jednotka pro elektrický proud

V - Volt - jednotka elektrického napětí

s - Sekunda - jednotka času

m - Metr - základní jednotka délky

Å - Ångström - jednotka délky - $1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

g - Gram - jednotka hmotnosti

W - Watt - jednotka výkonu

Hz - Hertz - jednotka frekvence

N - Newton - jednotka síly

DLC - Diamond Like Carbon

Cs - chemická značka pro Cesium

Cs₂O - chemická značka sloučeniny Oxid Cesný

Si₃N₄ - chemická značka sloučeniny Nitrid Křemičitý

SiO₂ - chemická značka sloučeniny Oxid Křemičitý

TiN - chemická značka sloučeniny Nitrid Titanu
Al₂O₃ - chemická značka sloučeniny Oxid Hlinitý
CrN - chemická značka sloučeniny Nitrid Chromu
TiC - chemická značka sloučeniny Karbid Titanu
WC - chemická značka sloučeniny Karbid Wolframu
B₄C - chemická značka sloučeniny Karbid Bóru
MoS₂ - chemická značka sloučeniny Sirník Molybdeničitý
W - chemická značka pro Wolfram
Y - chemická značka pro Yttrium
C - chemická značka pro Uhlík
B - chemická značka pro Bór
Cr - chemická značka pro Chrom
Zr - chemická značka pro Zirkonium
Hf - chemická značka pro Hafnium
V - chemická značka pro Vanad
Nb - chemická značka pro Niob
Mo - chemická značka pro Molybden
Al - chemická značka pro Hliník
Si - chemická značka pro Křemík
Ar - chemická značka pro Argon

Seznam grafů

<i>Graf č. 1 – Profily koncentrace jednotlivých prvků změřené metodou GD-OES</i>	<i>41</i>
<i>Graf č. 2 – Výstupní graf intenzit výskytu prvků z metody XRD</i>	<i>42</i>
<i>Graf č. 3 – Graf Ramanova spektra s výraznými vrcholy.....</i>	<i>43</i>
<i>Graf č. 4 – Průběh měření nanotvrdosti v režimu CMX.....</i>	<i>44</i>
<i>Graf č. 5 – Průběh zkoušky koeficientu tření na vzorku z nepovlakovaného laboratorního skla</i>	<i>46</i>
<i>Graf č. 6 – Průběh zkoušky koeficientu tření na vzorku z laboratorního skla s povlakem W-C-B-C.....</i>	<i>46</i>
<i>Graf č. 7 – Průběh zkoušky koeficientu tření na vzorku z křemíku s povlakem W-C-B-C</i>	<i>47</i>

Seznam tabulek

<i>Tab. č. 1 – Základní fyzikální vlastnosti základních složek povlaku</i>	<i>32</i>
<i>Tab. č. 2 – Postup čištění vzorků</i>	<i>33</i>
<i>Tab. č. 3 – Hodnoty nastavených hodnot pro odprašení</i>	<i>34</i>
<i>Tab. č. 4 – Výchozí nastavení řídicího programu.....</i>	<i>35</i>
<i>Tab. č. 5 – Tabulka maximálních naměřených tvrdostí u 14 indentů.....</i>	<i>44</i>

Seznam obrázků

<i>Obr. č. 1 - SEM snímek 2,0 μm tlustého povlaku B₄C [Zdroj: lmu.edu]</i>	<i>13</i>
<i>Obr. č. 2 - Schéma vývoje povlakování [1]</i>	<i>14</i>
<i>Obr. č. 3 - Snímek výbrusu multivrstvého povlaku [Zdroj: platit.com]</i>	<i>15</i>
<i>Obr. č. 4 - Snímek výbrusu gradientní vrstvy [Zdroj: platit.com]</i>	<i>16</i>
<i>Obr. č. 5 - Schéma napařování s přídavnou ionizací [16]</i>	<i>20</i>
<i>Obr. č. 6 - Schéma obloukového napařování [16]</i>	<i>21</i>
<i>Obr. č. 7 - Schéma magnetronového napařování [16]</i>	<i>22</i>
<i>Obr. č. 8 - Schématické znázornění metody IBAD [16]</i>	<i>23</i>
<i>Obr. č. 9 - Schéma přístroje GD-OES [Zdroj: vakspol.cz]</i>	<i>26</i>
<i>Obr. č. 10 - Schéma Ramanova spektroskopu [Zdroj: lao.cz]</i>	<i>27</i>
<i>Obr. č. 11 - Princip zjištění tloušťky kalotestem [16]</i>	<i>28</i>
<i>Obr. č. 12 - Princip možných výsledků zkoušky vpichem [Zdroj: sciELO.br]</i>	<i>29</i>
<i>Obr. č. 13 - Princip průběhu metody Pin on disk [Zdroj: mecheng.iisc.ernet.in]</i>	<i>31</i>
<i>Obr. č. 14 - Ultrazvuková čistička ELMA S 30 H (vlevo).....</i>	<i>34</i>
<i>Obr. č. 15 - Vzorky v čistící lázni (vpravo).....</i>	<i>34</i>
<i>Obr. č. 16 - Vakuová komora přístroje BALZERS.....</i>	<i>35</i>
<i>Obr. č. 17 - Snímek materiálů vzorku, Si destička před (vlevo nahoře) a po (vpravo nahoře) nanesení, skleněná destička před (vlevo dole) a po (vpravo dole) nanesení</i>	<i>36</i>
<i>Obr. č. 18 - Snímek povrchu vzorku ze světelného mikroskopu při zvětšení 10-krát..</i>	<i>37</i>
<i>Obr. č. 19 - Snímek povrchu vzorku ze světelného mikroskopu při zvětšení 50-krát..</i>	<i>37</i>
<i>Obr. č. 20 - Snímek povrchu vzorku SEM při zvětšení 5 000-krát.....</i>	<i>38</i>
<i>Obr. č. 21 - Snímek povrchu vzorku SEM při zvětšení 20 000-krát.....</i>	<i>38</i>
<i>Obr. č. 22 - Snímek povrchu vzorku SEM při zvětšení 50 000-krát.....</i>	<i>39</i>
<i>Obr. č. 23 - Snímek řezu vzorku SEM při zvětšení 20 000-krát.....</i>	<i>39</i>

<i>Obr. č. 24 - Snímek řezu vzorku SEM při zvětšení 35 000-krát</i>	<i>40</i>
<i>Obr. č. 25 - Zařízení pro metodu Pin on disk od firmy CSM Instruments</i>	<i>45</i>

Seznam příloh

Příloha č. 1: Záznam průběhu nanášení ve formátu XLSX

Příloha č. 1: Záznam průběhu nanášení ve formátu XLSX

Čas záznamu	Vrstva č.	Mater. Vrstvy	Pozice v držáku	Požad. tloušťka [Å]	Výkon el. děla [%]	Proud žhav. vlákna [A]	Rychlost napáť. [mÅ/sec]	Stav vrstvy [Å]	Tlak [1.10 ⁻⁶ mbar]	Poznámka
28.05.15 12:48	1	W	1	250	60	0,35	0,2	0	30 - 40	Životnost krystalu 97%
12:52					60	0,35	0,3	52		
12:53					60	0,35	0,2	76		
12:59					60	0,35	0,2	139		
13:01					60	0,35	0,2	154		
13:10					60	0,35	0,1	224	22	
13:28	2	C	2	100	40	0,18	0,3	98	3	
13:29					40	0,18	0,1	103		
13:35	3	B	3	100	24	0,05	0,4	40	0,4	
13:37					24	0,05	0,4	75		
13:45	4	C	4	100	36	0,16	0,2	32		
13:56	5	W	1	100	60	0,35	0	0		
13:59					65	0,4	0,3	23	5	
14:00					65	0,4	0,4	54	5	
14:02								100	2	
14:09	6	C	2	100	37	0,17	0,3	19	2	
14:10					40	0,18	0,5	31		
14:12								100		
14:18	7	B	3	100	23	0,05	0,6	34	0,5	
14:19					24	0,05	0,6	61		
14:21								100		
14:23	8	C	4	100	36	0,16	0,1	0		
14:24					38	0,17	0,3	9		
14:27					38	0,17	0,5 - 0,8	92		
14:27					38	0,17		100		
14:35	9	W	1	100	65	0,4	0,3	17	4	
14:36					65	0,4	0,3	47	4	
14:38					65	0,4	0,4	81	5	
14:42	10	C	2	100	40	0,18	0,2	4	2	
14:43					40	0,18	0,3	16		
14:46					40	0,18	0,2	72	2	
14:48					40	0,18		100	2	
	11	B	3	100	23	0,05	0,6	39		
14:53					23	0,05	0,6	59	0,5	
14:55								100	0,5	
14:59	12	C	4	100	39	0,18	0,7	20		
15:02					39	0,18	0,7	88	1,5	
15:08	13	W	1	100	65	0,4	0,2	11		
15:09					65	0,4	0,3	20	3,5	

15:13					65	0,4	0,3	92	5	
15:21	14	C	2	100	41	0,18	0,1	21		
15:22					42	0,18	0,2	29		
15:24								100		
15:29	15	B	3	100	22	0,05	0,4	16	0,5	
15:30					23	0,05	0,6	36		
15:32					24	0,05		100		
15:38	16	C	4	100	36	0,16	0,1	0		Pokles životnosti krystalu na 96%
15:39					40	0,18	0,1	9		
15:41					40	0,18	0,4	31		
15:42					40	0,18	0,6	49		
15:43								100		
15:53	17	W	1	100	65	0,4	0,2	11	2,5	
15:55					65	0,4	0,2	27		
15:55					65	0,4	0,3	36		
15:57					65	0,4	0,3	69	3,5	
15:59					65	0,4		100		
16:05	18	C	2	100	40	0,18	0,2	21		
16:10					40	0,18		100	1,5	
16:15	19	B	3	100	24	0,05	0,6	35	0,5	
16:16					24	0,05	0,6	65		
16:21	20	C	4	100	38	0,18	0,5	30		
16:23					38	0,18	1,2	100		
16:30	21	W	1	100	65	0,4	0,1	2		
16:35					65	0,4	0,2	52	4	
16:37					65	0,4	0,3	76	4,5	
16:44	22	C	2	100	40		0,1 - 0,3	9		
16:50								100		
29.05.15 12:13	23	B	3	100	24	0,05	0,5	23	0,3	
12:14					24	0,05	0,4	52	0,2	
12:15					24	0,05	0,2	72		
12:18								100		
12:24	24	C	4	100	38	0,18	0,2	10	0,3	
12:25					39	0,18	0,1-0,6	14	0,6	
12:28					39	0,18		100	2	
12:38	25	W	1	100	65	0,4	0,1	11	1	Kolísání tlaku
12:40					66	0,4	0,1	31	4	
12:43					66	0,4	0,1	54	6	
12:44					67	0,4	0,2	60		
12:47					67	0,4	0,2	96		
13:01	26	C	02--04	100	39	0,18	0,2-1	76	0,9	Pootočeno na č. 4, v č. 2 asi propálena díra
13:07	27	B	3	100	23	0,05	0,4	27	0,3	
13:11					23	0,05		100		
13:29	28	C	4	100	39	0,18	0,3-0	1	0,5	Posun stopy

13:37	29	W	1	100	67	0,4	0	0		
13:38					67	0,4	0,1	6		
13:39					68	0,4	0,1			
13:40					68	0,4	0,1	22		
13:49					68	0,4	0,1	90		
13:52								100		
13:56	30	C	2	100	39	0,18	0,5	71		Posun stopy na kraj tablety
13:57					39,1	0,18	0,5	95		
13:58								100		
14:59	31	B	3	100	24	0,05	0,3	34	0,4	
15:02					25	0,05	0,2	66		
15:09	32	C	4	100	37,8	0,18	0,7-0,4	37	0,5	
15:13								100		
15:18	33	W	1	100	63,1	0,4	0,4	25		Posun stopy na kraj tablety
15:21					63,1	0,4	0,4	100		
15:27	34	C	2	100	31,8	0,15		100		
15:31	35	B	3	100	23	0,05	0,4	22	0,4	
15:35					23	0,05		100		
15:39	36	C	4	100	30,5	0,14	0,5	32	0,5	Díra v č. 4
15:43					30,5	0,14	0,5-0,3	100		
15:47	37	W	1	100	63	0,4	0,3	17	0,9	
15:49					63	0,4	0,4	59	1,5	
15:51						0,4		100		
15:53	38	C	2	100	32		0,3	27	0,7	
16:03	39	B	3	100	24	0,05	0,4	17	0,4	
16:04					24	0,05	0,5	55	0,5	
16:06								100		
16:09	40	C	4	100	31	0,15	1,1	37	0,5	
16:12					31	0,15		100		
16:16	41	W	1	100	63	0,4	0,3	14	0,9	Posun stopy
16:17					63	0,4	0,5	38		
16:19					63	0,4	0,4	79		
16:20								100		
	42	C	2	100	32	0,15		100		Velmi rychlá depozice řádově jednotky s
16:26	43	B	3	100	23	0,05	0,4	15	0,5	
16:28					23	0,05	0,5	49		
16:31					23	0,05		100		
16:34	44	C	4	100	29	0,14	0,2	16	0,6	
16:35					30	0,15	0,2	21		
16:45	45	W	1	100	63	0,4	0,3	30	0,2	
16:47					63	0,4	0,3	62	0,7	
16:49					63	0,4		100	2	
16:52	46	C	2	100	30	0,15	0,1	12	0,8	

16:56								100		
17:03	47	B	3	100	23	0,05	0,3	24	0,4	
17:05					24	0,05	0,4	52		
	48	C	4	100				100		
17:25	49	W	1	100	64	0,4	0,3	25	0,6	
17:26					64	0,4	0,4	48	2	
17:31	50	C	2	100	27		0,2-0,3	23	0,7	
17:38								100	0,6	