

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Íontová nitridace povlaku chromu naneseného metodou PVD

Ion nitriding of PVD deposited chromium layer

AUTOR: Martina Havlíková

STUDIJNÍ PROGRAM: Výroba a ekonomika ve strojírenství

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Stanislav Krum, Ph.D.

PRAHA 2017

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Havlíková** Jméno: **Martina** Osobní číslo: **438275**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Výroba a ekonomika ve strojírenství**
Studijní obor: **Technologie, materiály a ekonomika strojírenství**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Iontová nitridace povlaku chromu naneseného metodou PVD

Název bakalářské práce anglicky:

Ion nitriding of PVD deposited chromium layer

Pokyny pro vypracování:

Cíl: Analýza Cr povlaku naneseného metodou magnetronového naprašování před a po iontové nitridaci. Hodnocen bude vliv dusíku na změnu mechanických vlastností a mikrostruktury.

Postup: 1) Literární rešerše povlaků na bázi Cr a CrN a metod jejich přípravy.

2) Příprava vzorků pro experimentální část.

3) Experiment - zkoušení mechanických vlastností, pozorování mikrostruktury pomocí skenovací elektronové mikroskopie, analýza chemického složení.

4) Výhodnocení a porovnání výsledků provedených experimentů.

5) Diskuze a závěry.

Seznam doporučené literatury:

[1] J.W. Seok, N.M. Jadeed, R.Y. Lin, Sputter-deposited nanocrystalline Cr and CrN coatings on steels, Surface and Coatings Technology, Volume 138, Issue 1, 2 April 2001, Pages 14-22, ISSN 0257-8972.

[2] P.H. Mayrhofer, G. Tischler, C. Mitterer, Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr-N coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology, Volumes 142-144, July 2001, Pages 78-84, ISSN 0257-8972.

[3] Suchánek, Vladimír, Stibalová, Hana a Kreibich, Viktor. Speciální technologie povrchových úprav. Praha : Vydavatelství ČVUT, 1993. ISBN 80-01-01018-X.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Stanislav Krum Ph.D., ústav materiálového inženýrství FS


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


Datum zadání bakalářské práce: **24.04.2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **31.07.2017**

Platnost zadání bakalářské práce: _____


Podpis vedoucí(ho) práce


Podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


Podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Studentka bere na vědomí, že je povinna vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.


Datum převzetí zadání


Podpis studentky

Prohlášení

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

V Praze dne:

.....

Podpis

Anotace

Bakalářská práce se zabývá vyhodnocením struktury, nanotvrdosti, hloubky průniku dusíku a adheze povlaků na bázi chromu a dusíku vytvořenými magnetronovým naprašováním s následnou iontovou nitridací. Práce je součástí výzkumu, který se zabývá problematikou hydrofobicity povlaků připravených metodou PVD. Práce je rozdělena do dvou částí. V teoretické části jsou popsány principy a charakteristiky vybraných PVD metod a iontové nitridace, vlastnosti CrN povlaků a metody hodnocení povlaků. Praktická část práce je zaměřena na zkoušení vytvořených povlaků a analýzu hodnot získaných z experimentů. V práci je porovnáváno 5 typů povlaků, a to povlak Cr o tloušťce 6 μm a 20 μm , povlaky o obou tloušťkách s následnou iontovou nitridací a povlak CrN.

Klíčová slova

PVD, iontová nitridace, Cr, CrN, povlaky, adheze, nanotvrdost

Annotation

The bachelor thesis deals with the evaluation of the structure, the nanohardness, the depth of nitrogen penetration and the adhesion of chromium and nitrogen based coatings deposited by magnetron sputtering followed by ion nitriding. The thesis is a part of the research dealing with the hydrophobicity of coatings prepared by PVD method. The thesis is divided into two parts. The theoretical part describes the principles and characteristics of selected PVD methods and ion nitriding, the properties of CrN coating and the methods of coating evaluation. The experimental part of the thesis is focused on testing the created coatings and the analysis of the experimental values. In the thesis, 5 types of coatings, namely Cr coatings of thickness of 6 μm and 20 μm , Cr coatings of both thickness followed by ion nitriding and CrN coating were compared.

Keywords

PVD, ion nitriding, Cr, CrN, coatings, adhesion, nanohardness

Poděkování

Úvodem bych chtěla poděkovat panu Ing. Stanislavu Krumovi, Ph.D. za vedení této bakalářské práce, jeho podnětné rady a připomínky při jejím vypracování.

Obsah

| | |
|--|----|
| Seznam použitých zkratk a symbolů..... | 9 |
| 1. Úvod..... | 11 |
| 2. Současný stav problematiky | 12 |
| 2.1. Fyzikální metody nanášení povlaků | 12 |
| 2.1.1. Napařování | 13 |
| 2.1.2. Vakuové napařování | 14 |
| 2.1.2.1. Magnetronové napařování..... | 15 |
| 2.1.3. Iontové plátování | 16 |
| 2.2. Iontová nitridace | 17 |
| 2.2.1. Princip iontové nitridace..... | 17 |
| 2.2.2. Zařízení pro iontovou nitridaci..... | 19 |
| 2.2.3. Vlastnosti iontově nitridovaných vrstev | 19 |
| 2.2.4. Použití iontové nitridace..... | 21 |
| 2.3. Povlaky CrN | 21 |
| 2.3.1. Struktura a vlastnosti | 22 |
| 2.3.2. Použití povlaků CrN..... | 23 |
| 2.4. Metody hodnocení povlaků | 25 |
| 2.4.1. Elektronová mikroskopie..... | 25 |
| 2.4.2. Scratch test..... | 26 |
| 2.4.3. Mercedes test | 28 |
| 2.4.4. Měření nanotvrdosti..... | 29 |
| 3. Experimentální část..... | 31 |
| 3.1. Experimentální materiál | 31 |
| 3.2. Příprava vzorků | 32 |
| 3.3. Použitá měřicí zařízení..... | 35 |
| 4. Výsledky měření a jejich diskuze | 37 |
| 4.1. Povrchová morfologie | 37 |
| 4.2. Dokumentace lomových ploch..... | 38 |
| 4.3. Chemická mikroanalýza..... | 39 |
| 4.4. Vyhodnocení adheze pomocí Scratch testu..... | 42 |
| 4.5. Mercedes test..... | 44 |
| 4.6. Nanotvrdost | 46 |

| | |
|----------------------|----|
| 5. Závěr | 47 |
| Seznam obrázků..... | 48 |
| Seznam tabulek:..... | 50 |
| Literatura..... | 51 |

Seznam použitých zkratek a symbolů

| Zkratka | Popis |
|---------|--|
| BSE | Backscattered Electrons |
| CVD | Chemical Vapour Deposition |
| DLC | Diamond Like Carbon |
| EDX | Energy Dispersive X-ray Spectroscopy |
| PACVD | Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition |
| PVD | Physical Vapor Deposition |
| SE | Secondary Electrons |
| SEM | Scanning Electron Microscopy |

| Symbol | Popis | Jednotka |
|-----------------|--|----------|
| γ | intermetalická sloučenina nitridu železa Fe ₄ N | |
| ϵ | intermetalická sloučenina nitridů železa Fe ₂₋₃ N | |
| Ar/N | poměr průtoků | sccm |
| C _{IT} | creepový parametr | |
| E | modul pružnosti | MPa |
| E _g | energie | eV |
| H | tvrdost | |
| H _{IT} | nanotvrdost | GPa |
| HRC | tvrdost podle Rockwella | |
| I | proud | A |
| L _c | kritické zatížení | N |
| L _{c1} | kritické zatížení při prvním porušení vrstvy | N |
| L _{c2} | kritické zatížení při porušení vrstvy většího rozsahu | N |
| L _{c3} | kritické zatížení při prvním odhalení zákl. materiálu | N |
| L _s | zatížení při totálním odhalení základního materiálu | N |
| p | tlak | Pa |
| P | výkon | kW |
| R _{IT} | relaxační parametr | |
| s | tloušťka vrstvy | μm |
| t | čas | h |

| | | |
|-----------------|--------------------------|--------------------|
| T | teplota | $^{\circ}\text{C}$ |
| U | napětí | V |
| W | celková mechanická práce | |
| W_{el} | elastická část práce | |
| W_{pl} | plastická část práce | |

1. Úvod

V současné době je trendem zvyšování životnosti, zlepšování kvality a snižování nákladů na nástroje. Jednou z možností je povrchová úprava materiálu, a to vytváření povlaku. Povlak je nanesená vrstva na povrch základního materiálu, s nímž tvoří systém. Jedná se o finální úpravu materiálu. Vytvořený povlak dosahuje tloušťky až několika mikrometrů. Rozlišujeme povlaky jednovrstevné a multivrstevné. Povlaky mívají odlišné chemické složení i strukturu oproti základnímu materiálu. Chemické složení povlaku udávající jeho užité vlastnosti je zvoleno s ohledem na jeho zamýšlené použití. V současnosti je vyvinuto velké množství typů povlaků, kterých neustále přibývá. Povlaky je možné vytvořit na různých typech základních materiálů.

Cílem práce je vyhodnocení rozdílů mechanických a tribologických vlastností mezi povlaky vytvořenými magnetronovým naprašováním chromu o různé tloušťce, které byly následně iontově nitridovány, a povlakem CrN vytvořeným reaktivním magnetronovým naprašováním. Jedná se o povlaky, které jsou součástí výzkumu zabývajícího se možnostmi jejich hydrofobního chování, které bylo zjištěno u Cr povlaků. Tyto povlaky však nevykazují dobré mechanické a tribologické vlastnosti, a proto u nich byla provedena nitridace za účelem navýšení těchto vlastností.

2. Současný stav problematiky

Povlaky se používají z důvodu tepelné odolnosti a odolnosti proti korozi (např. TiAlN), vysoké adhezi k základnímu materiálu (např. TiN), volitelné tloušťce vrstvy a především kvůli tvrdosti (např. DLC, CrN) a také vyšší životnosti materiálu díky vysoké odolnosti proti otěru (např. TiAlN). Nelze opomenout dekorativní povlaky, kam patří například vyhledávaný hnědě zbarvený TiCN [1].

Povlaky jsou v dnešní době v průmyslové praxi nepostradatelné. Jsou používány pro vytvoření vhodných vlastností na obráběcích a tvářecích nástrojích, v elektrotechnickém a leteckém průmyslu, strojírenství, medicíně a dalších oborech.

Povlaky lze vytvořit metodou PVD (Physical Vapour Deposition), metodou PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition), metodou CVD (Chemical Vapour Deposition) nebo dalšími metodami. Mezi výhody technologie PVD se řadí nízká teplota povlakování, velká variabilita složení povlaků, vytvoření i velmi malé a přesné tloušťky vrstvy apod. K nejčastěji používaným fyzikálním metodám patří reaktivní napařování a obloukové napařování [1].

2.1. Fyzikální metody nanášení povlaků

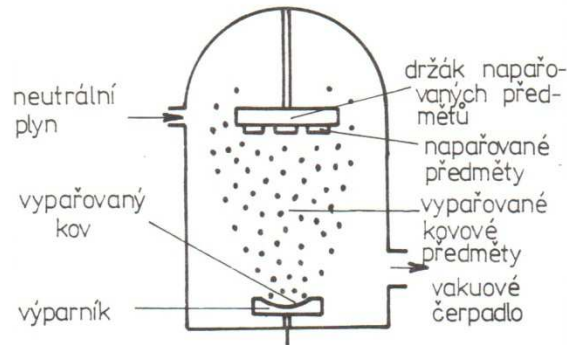
Metoda fyzikálního povlakování PVD (Physical Vapor Deposition) spočívá v převedení tuhého kovu do plynné fáze. Odpařený materiál je následně ve vakuu přenesen na základní materiál, kde kondenzuje.

PVD proces se používá pro vytváření tenkých povlaků zejména na nástrojových ocelích. Jedná se o ekologickou metodu, neboť se nepoužívá žádný nebezpečný materiál či toxická látka a nevznikají škodlivé odpadní produkty. Další výhodou metody PVD je nízká pracovní teplota (pod 500 °C).

Povlaky jsou vytvářeny napařováním, napařováním nebo iontovým plátováním [2].

2.1.1. Napařování

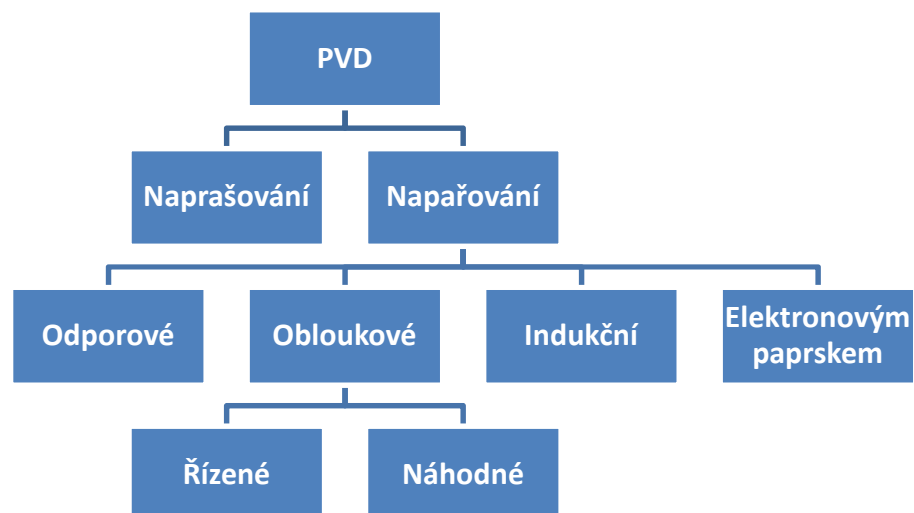
Princip napařování spočívá v přivedení tepla ze zdroje do kovu, tuhá či kapalná fáze se přemění na páry a odpařované atomy kondenzují na podkladu, viz Obr. 1. Proces probíhá při nízkém tlaku, obvykle menším než 10^{-2} MPa, aby nedocházelo k oxidaci. Rychlost tvorby vrstvy je závislá na teplotě ohřevu odpařovaného materiálu [2].



Obr. 1: Princip napařování [3]

Vlastnosti nanášených povlaků jsou podmíněné hustotou, energií a stupněm ionizace dopadajících částic, technologickými parametry (tlak plynu, složení, stupeň vakua atd.) a geometrickými podmínkami zařízení [4].

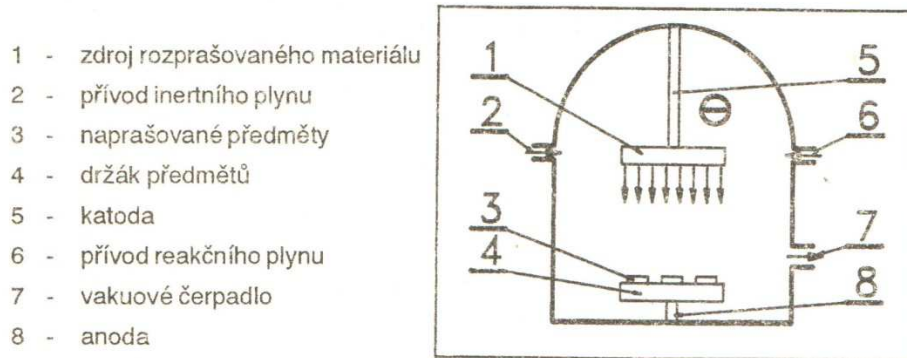
Napařování se rozděluje podle způsobu ohřevu na odporové, obloukové, indukční a elektronovým paprskem. Schematické rozdělení je znázorněno na Obr. 2.



Obr. 2: Rozdělení PVD – napařování, převzato a upraveno z [5]

2.1.2. Vakuové naprašování

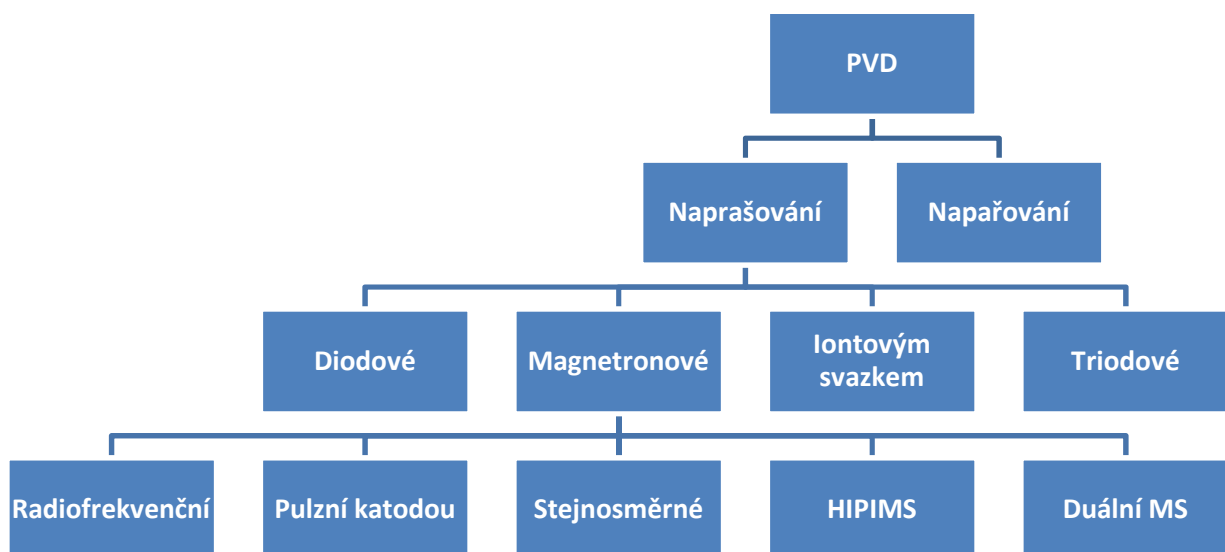
Naprašování je založeno na odprašování materiálu kladnými ionty v plazmatu. To je podmíněno nízkým vakuem a gradientem napětí. Částice odprašovaného materiálu poté kondenzují na podkladu [6]. Schéma procesu je na Obr. 3.



Obr. 3: Princip naprašování [2]

V plazmatu je buď inertní plyn (většinou Ar), nebo směs inertního a reaktivního plynu. V případě použití inertního plynu vznikají vrstvy o stejném složení, jako má odprašovaný terč. V druhém případě vznikají vrstvy o různém chemickém složení v závislosti na reaktivním plynu.

Naprašování je možné vykonávat v zařízeních bez magnetického pole (např. diodové rozprašování) nebo v zařízeních s magnetickým polem (magnetronové naprašování), viz Obr. 4 [6].

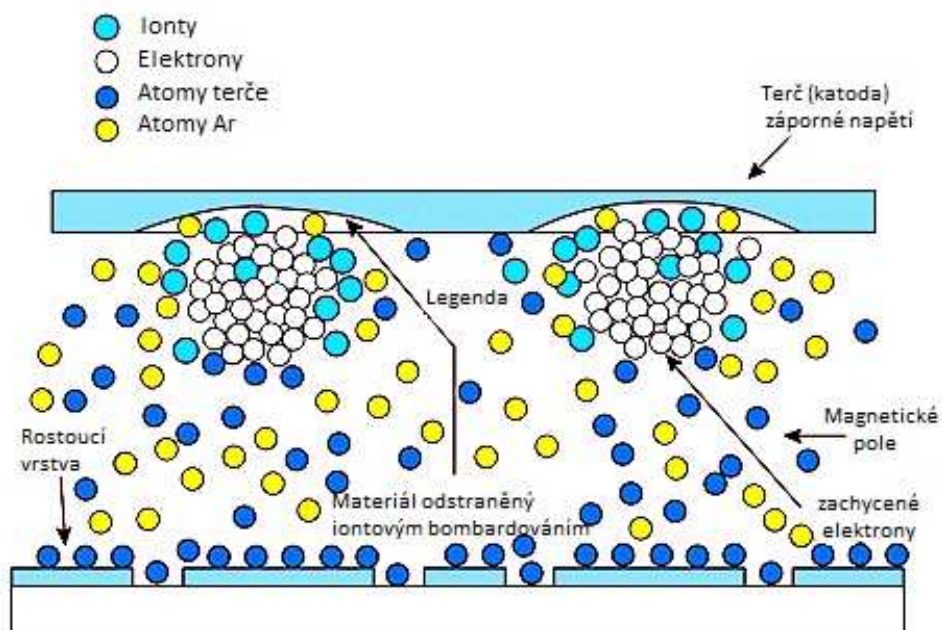


Obr. 4: Rozdělení PVD – naprašování, převzato a upraveno z [5]

2.1.2.1. Magnetronové naprašování

Terč je bombardován energetickými urychlenými částicemi a tím se materiál terče odprašuje. Materiál se ukládá v rostoucí tenké vrstvě na cílovém povrchu. Oproti ostatním metodám naprašování se magnetronové naprašování liší v použití magnetického pole, které zefektivňuje proces [7, 8].

Zařízení pro magnetronové naprašování se skládá z vakuové komory, která je vyplněna inertním plynem (Ar) s přibližným tlakem 1 Pa. Uvnitř se nachází terč, zapojený jako katoda, a držák základního materiálu. Po přivedení napětí na katodu vzniká doutnavý výboj v argonu, který se projeví jako zdroj světla. Ionty argonu bombardují terč, jehož materiál se rozprašuje a následně usazuje na povrchu povlakované součásti. Silný magnet chlazovaný vodou je umístěn pod terčem. Magnetické pole způsobí větší intenzitu bombardování ionty. Schéma je vidět na Obr. 5 [8].



Obr. 5: Schéma magnetronového naprašování, převzato a upraveno z [9]

Technologie je nejčastěji používána pro depozice vrstev obsahující vodivé materiály (kovy), kterých jinými metodami nelze efektivně dosáhnout. Rozprašování nevodivých materiálů je možné při použití střídavého vysokofrekvenčního signálu. Ten vybíjí hromadící se elektrické náboje [8].

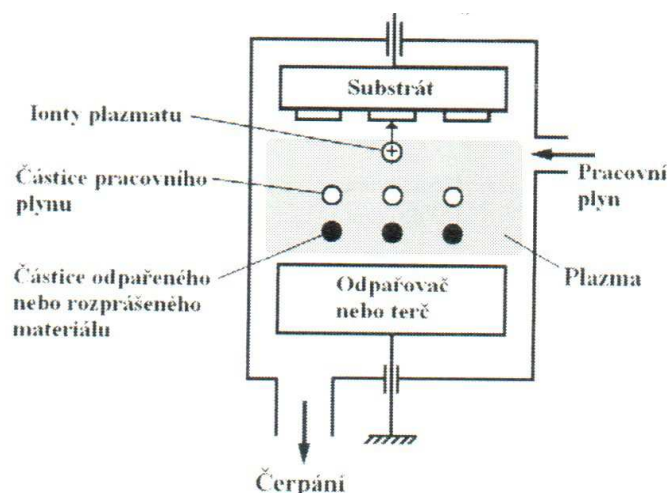
Při vpuštění pracovního plynu spolu s reaktivním plynem (např. dusík, kyslík nebo acetylen) se jedná o reaktivní magnetronové naprašování. Výsledkem je růst

oxidové nebo nitridové vrstvy rozprašovaného materiálu z terče. Nevýhodou tohoto typu naprašování je zajištění a udržení vhodných depozičních podmínek [8].

Povlak vznikající při magnetronovém naprašování si zachovává přesné složení terče, ze kterého je materiál rozprašován. Technologie je výhodná pro dekorativní povlaky např. z Ti, Cr, Zn díky vytvořenému hladkému povrchu a používá se jako dekorativní povlak v automobilovém průmyslu (např. CrN, Cr₂N). Lze rovnoměrně povlakovat i větší plochy [7, 8].

2.1.3. Iontové plátování

Iontové plátování je kombinovaný proces odpařování nebo rozprašování ve vakuu. Odpařené či odprášené částice jsou ionizovány ve výboji a přitahují se k záporně nabitě součásti. Ionty bombardují povlakovaný materiál. Strukturu a vlastnosti povlaků ovlivňuje intenzita bombardování. Schéma tohoto procesu je na Obr. 6 [6].



Obr. 6: Iontové plátování [6]

Rozlišují se dva druhy iontového plátování, a to podle nízkého a vysokého vakua. Při nízkém vakuu nastává iontové plátování v doutnavém výboji (v plazmatu). Jedná se o jednoduché odpařování ve vakuu. Při vysokém vakuu nastává iontové plátování iontovým paprskem, při kterém je využíván externí iontový zdroj pro bombardování povlakovaného povrchu [10].

2.2. Iontová nitridace

Iontová nitridace se řadí mezi chemicko - tepelné zpracování. Povrchová vrstva po iontové nitridaci získává kvůli vysoké tvrdosti odolnost proti opotřebení, větší odolnost proti korozi v různých prostředích a také se zvyšuje mez únavy materiálu. Jedná se o finální úpravu. Na rozdíl od jiných způsobů nitridování se při iontové nitridaci vyskytuje dusíkové médium v plazmatu. Iontová nitridace se označuje také jako plasmová nitridace [3].

2.2.1. Princip iontové nitridace

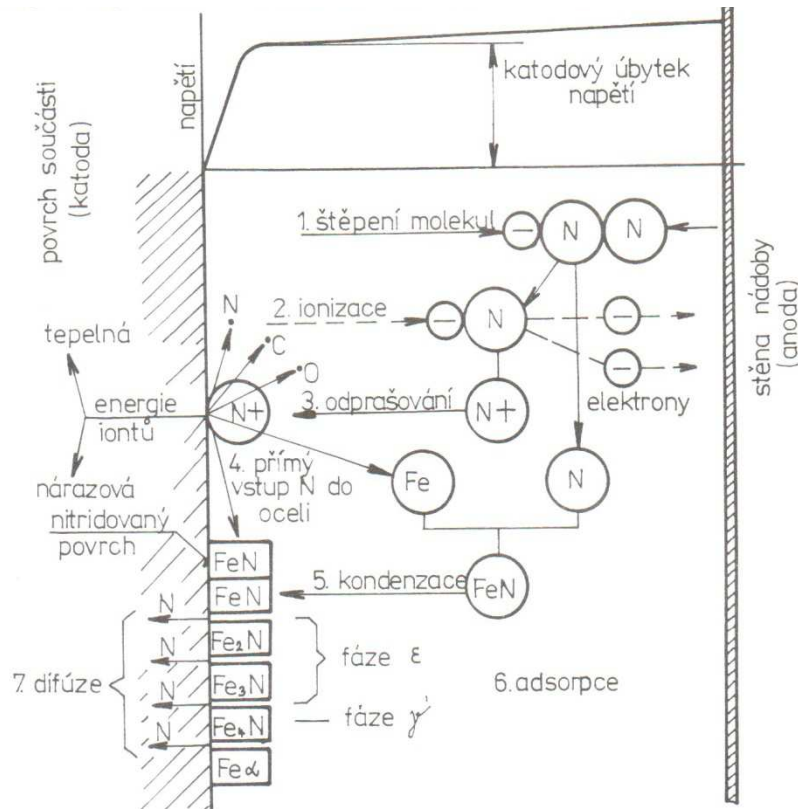
Podmínkou iontové nitridace, stejně jako u jiných postupů nitridování, je přítomnost atomárního dusíku na povrchu kovu. Atomární dusík má schopnost pronikat za zvýšené teploty přes povrchovou adsorpční vrstvičku nitridů do mřížky základního kovu a difundovat dále do oceli [2].

Zpracovávané součásti jsou zapojeny na záporný pól jako katoda a jsou umístěny izolovaně ve vakuové nádobě (recipientu). Recipient představuje anodu zapojenou na kladném pólu, ve kterém je nízký tlak zředěné směsi plynů, nejčastěji se jedná o směs dusíku a vodíku potřebných pro proces nitridace [2, 3, 6, 11].

Po připojení stejnosměrného proudu o napětí 400 – 1000 V je vytvořeno mezi stěnou nádoby (anodou) a povrchem součásti (katodou) elektrické pole. Vakuový systém udržuje po zapnutí elektrického proudu předepsaný tlak nitridační atmosféry. Na katodě dochází k zapálení doutnavého (anomálního) výboje. Napětí, proud a stupeň vakua musí odpovídat oblasti anomálního výboje. Molekuly zředěného plynu migrují v elektrickém poli a v důsledku nárazů se štěpí a dochází k jejich ionizaci. Kladné ionty jsou vlivem elektrostatického pole urychlovány směrem na povrch nitridované součásti. Nárůst rychlosti iontů pohybujících se ke katodě není lineární. V blízkosti povrchu v oblasti katodového úbytku napětí dochází k prudkému nárůstu rychlosti. Důsledkem toho je největší intenzita dějů (štěpení molekul a ionizace iontů) soustředěná v úzkém pásmu okolo povrchu výrobku (doutnavý výboj kopíruje povrch součásti), aniž by záleželo na tvaru či vzdálenosti od recipientu. [2, 3, 6, 11, 12, 13].

Děje probíhající na povrchu součásti znázorňuje Obr. 7. Povrch součásti je nepřetržitě bombardován kladnými ionty, jejichž část kinetické energie se při dopadu mění v tepelnou energii. Tím dochází k ohřevu součásti. Dopadající ionty současně

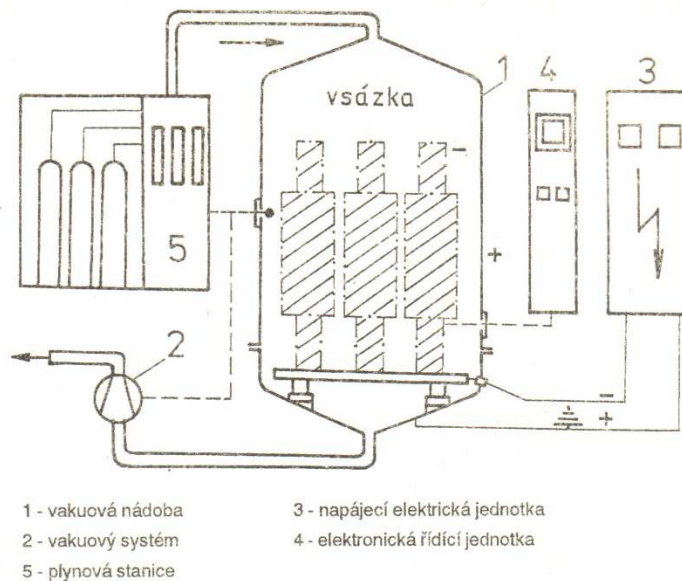
vyrážejí atomy železa, uhlíku, dusíku a dalších prvků z povrchu oceli a dochází tak k tzv. odprašování. Vznik nestabilních nitridů železa FeN je zapříčiněn dopadem iontů na povrch součásti a jeho reakcí s odprášenými atomy. Odprašováním iontů železa a legujících prvků se vytvoří povrchová adsorpční vrstvička s vysokou koncentrací dusíku, až do 30% N [2, 3, 6, 11, 12].



Obr. 7: Princip iontové nitridace [3]

Dále je proces iontové nitridace srovnatelný s klasickou nitridací. Schéma iontové nitridace je uvedeno na Obr. 7. V jeho spodní části je znázorněn rozpad povrchové adsorpční vrstvičky bohatých nitridů na nižší složky, pronikání (difundování) části uvolněného dusíku do povrchu oceli, jehož vazba na nitridované prvky vytváří difuzní podpovrchovou nitridační vrstvu [3, 6, 11].

2.2.2. Zařízení pro iontovou nitridaci



Obr. 8: Zařízení pro iontovou nitridaci [2]

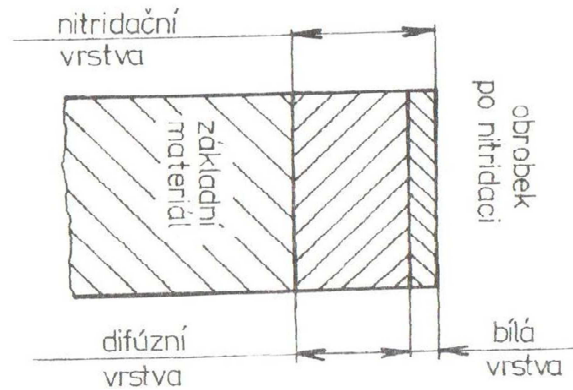
Zařízení pro iontovou nitridaci se skládá z vakuové nádoby (1), vakuového systému (2), elektrické napájecí jednotky (3), elektronické řídicí jednotky (4) a z plynové stanice (5), viz Obr. 8.

Vakuová nádoba, v níž jsou uloženy zpracovávané součásti jako katoda, je tvořena dvojitými stěnami chlazenými vodou a průřazy v horní části. Vnitřní stěna nádoby (recipientu) je kryta nerezovou vložkou kvůli zachycení elektrického oblouku v případě poruchy a je zapojena jako anoda. Nádoba může být dvojího typu, a to šachtová či zvonová. S vnitřním prostorem nádoby je spojen vakuový systém, který zajišťuje počáteční tlak 5-10 Pa. Po zapnutí elektrického proudu udržuje vakuový systém předepsaný tlak. Systém je tvořen vývěvou, přístroji pro měření a regulaci tlaku. Stejnoseměrný proud je dodáván elektrickou napájecí jednotkou. K ochraně zařízení a nitridovaných součástí a zabezpečení průběhu procesu je instalována elektronická řídicí a kontrolní jednotka. Přípravu nitridační atmosféry zajišťuje plynová stanice [3].

2.2.3. Vlastnosti iontově nitridovaných vrstev

Nitridační vrstva znázorněná na Obr. 9 se skládá z pouze pár mikrometrů silné tzv. sloučeninové (bílé) vrstvy a ze silnější difúzní vrstvy. Bílá vrstva je tvořená intermetalickou sloučeninou železa a dusíku na povrchu součásti. Difúzní vrstva se nachází pod sloučeninovou vrstvou a sahá do hloubky několika desetin milimetru.

Regulovatelná intenzita procesu a volitelné složení nitridačního plynu mají vliv na stavbu iontonitridačních povrchových vrstev. Proto lze získat vrstvy se speciálními mechanickými vlastnostmi [2, 3].

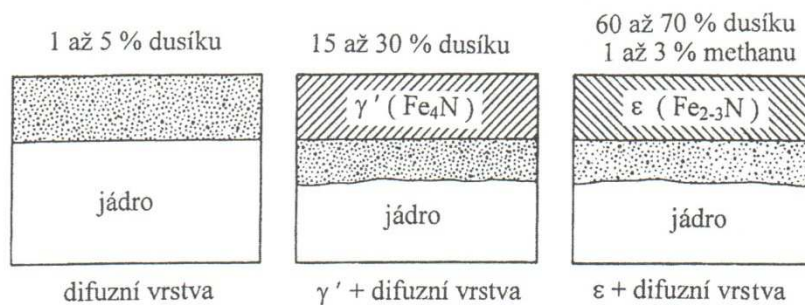


Obr. 9: Složení nitridační vrstvy [3]

Strukturu bílé povrchové vrstvy, jež je tvořena nitridy železa, lze ovlivňovat složením atmosféry, viz Obr. 10. Obsah uhlíku v nitridačním plynu podmiňuje složení této vrstvy. Při použití plynu bez obsahu uhlíku se vytvoří monofázová vrstvička nitridu γ' o tloušťce max. 8 mikrometrů. Fáze γ' je intermetalická sloučenina nitridu železa Fe_4N v kubické plošně centrované mřížkové struktuře. Rovnoměrná vrstvička vyniká vysokou tvrdostí, výbornou odolností proti opotřebení a dobrými antikorozními vlastnostmi [2, 3].

Druhou možností je vznik monofázové spojovací vrstvy ϵ tvořené intermetalickým složením nitridů železa Fe_{2-3}N s šesterečnou mřížkou. Ta se tvoří po přidání přibližně 0,5 % uhlíku do nitridační atmosféry. Dosahuje tloušťky až 30 mikronů. Monofázové složení bílé vrstvy vznikají při obsahu dusíku větším než 15 % [2, 3].

Další možností je získání čistě difúzní vrstvy, kdy je bílá vrstva potlačena.



Obr. 10: Složení plynu a struktura iontově nitridované vrstvy [13]

Při vícefázové sloučeninové vrstvě složené z heterogenní směsi γ a ϵ fáze vznikají ve struktuře vysoká vnitřní pnutí, která mohou způsobit makroskopické trhliny [3, 13].

Tvorbu povrchové vrstvičky nitridů je možné velmi přesně ovládat volbou vhodného času, teploty, napětí, tlaku, plošné hustoty proudu a složení atmosféry [2].

Difúzní vrstva je tvořena tuhým roztokem dusíku v železe a precipitáty nitridů legujících prvků. Průběh mikrotvrdosti v difúzní vrstvě klesá směrem od povrchu do jádra. K nitridaci se používají oceli obsahující prvky, které mají vysokou afinitu k dusíku (např. Mo, Al, V) [3, 13].

Při iontové nitridaci oproti nitridaci, jež se odehrává v plynném prostředí převážně difuzí dusíku podél hranic zrn, probíhá ve značné míře difúze i v krystalové mřížce. Proto u iontové nitridace nastává rychlejší nárůst vrstvy ve srovnání s nitridací v plynné atmosféře. Příčinou je rovnoměrná tvorba nitridů železa pomocí doutnavého výboje na povrchu součástí. Díky jejich rozpadu dochází k rovnoměrnému vnikání dusíku do celé povrchové plochy materiálu [3].

2.2.4. Použití iontové nitridace

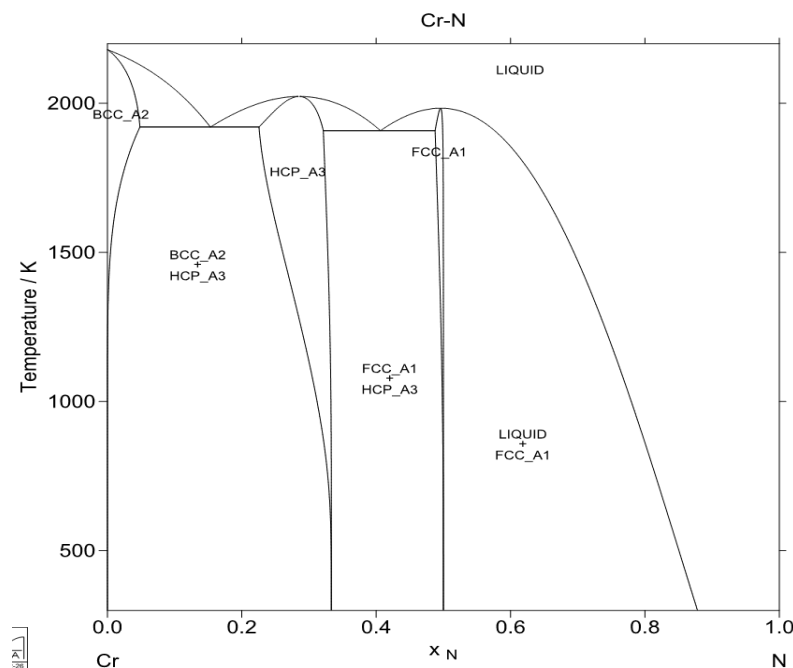
Iontová nitridace je vhodná pro úpravu povrchu výrobků z konstrukční oceli, například ozubeného kola, nápravy, hřídele z důvodu zachování vysoké přesnosti výroby. Oproti jiným metodám, jako je nitridace v plynu v pecích, cementování a vysokofrekvenční kalení, vznikají minimální deformace a odchylky. Metoda se uplatňuje i při výrobě šroubů. Plochy jsou po iontové nitridaci snadno leštitelné, jelikož monofázová a neporézní γ vrstva je vhodnější pro leštění než vícefázová vrstva $\gamma + \epsilon$ po nitridaci v plynu [14].

2.3. Povlaky CrN

Tenké vrstvy na bázi CrN jsou v posledním čtvrt století podrobně zkoumány. Používají se především tam, kde je požadována vysoká tvrdost, a tedy odolnost proti opotřebení, odolnost vůči korozi a oxidaci. Povlaky se uplatňují při obrábění a tváření mědi a jejích slitin, tváření titanu a při zpracování plastů.

2.3.1. Struktura a vlastnosti

Nitrid chromu se vyznačuje dobrými tribologickými vlastnostmi s chemickou inertností, v aplikacích se používá především pro dobrou odolnost proti korozi a opotřebení. Existují dvě základní fáze nitridu chrómu, kubický CrN nitrid a hexagonální Cr₂N nitrid. O fázovém složení, a tedy i vlastnostech a rychlosti růstu, rozhodují parametry depozice - parciální tlak argonu a dusíku, teplota povrchu, napětí a proud. Pomocí uvedených parametrů lze vytvořit čistý Cr, Cr₂N, CrN nebo směsi Cr-Cr₂N či Cr₂N-CrN. CrN je více odolný proti opotřebení, kdežto Cr₂N má lepší odolnost proti korozi [15]. Fázový diagram CrN je znázorněn na Obr. 11. Pro dosažení požadovaného složení jsou nutné kontroly parametrů procesu. Proces nalezení optimálních hodnot je náročný.



Obr. 11: Fázový diagram CrN [16]

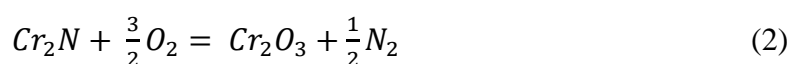
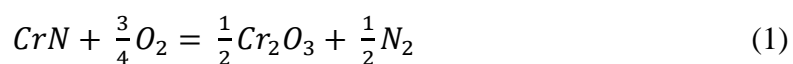
V práci [17] je zmíněn vliv poměru průtoku N₂/Ar, energie iontů a poměr iontů atomu na mikrostrukturu, tvrdost, zbytkové napětí a teplotní stabilita nitridu chrómu. Výsledky ukazují, že mechanické vlastnosti jsou ovlivněny především mikrostrukturou (hustota, velikost zrna), zbytkovým napětím a chemickým složením. Autor práce publikoval myšlenku, že tvrdost povlaku závisí na velikosti zrn nitridu chrómu a optimální velikost zrna umožňuje maximální tvrdost.

2.3.2. Použití povlaků CrN

Důvodem používání CrN vrstev je jejich tvrdost. Při vytváření Cr povlaků způsobem elektrochemické depozice dochází v lázni obsahující CrO_3 k uvolňování karcinogenního šestimocného chromu. Elektrolyticky nanesené povlaky Cr se používají pro výbornou odolnost pro korozi a opotřebení. Vzhledem ke zpřísnění ekologických požadavků byly vyvinuty alternativní metody nanášení těchto povlaků. Při naprašování se šestimocný chrom neuvolňuje, jde tedy o ekologicky čistý proces. Nevýhodou této metody je nižší tvrdost povlaku oproti elektrolyticky nanesenému povlaku Cr [18]. V průmyslu je důležité vytvářet povlaky s vysokou tvrdostí, podobně jako je tomu u galvanicky vytvořených povlaků. Autoři [18] vyřešili tento problém přidáním dusíku do vrstvy. Ukázalo se, že naprášené povlaky Cr/CrN mohou dosahovat mechanicky lepších vlastností než elektrolyticky tvrdé povlaky Cr. Mikrotvrdost a adheze povlaků se zvyšuje s narůstajícím obsahem dusíku. Tvrdost povlaků je ovlivněna velikostí zrna, povlak s jemnozrnnou strukturou je tvrdší než povlak s hrubozrnnou strukturou [19].

Již před 18 lety byl dokázán velký přínos povlaků na bázi CrN v dřevozpracujícím průmyslu. Autoři [20] se zaměřili na pokrytí povrchu nástroje povlakem CrN, který byl nanesen reaktivním naprašováním. Nůž s CrN povlakem vykazuje mnohem menší opotřebování břitů. Snižuje redukci hran nože o 52 %, a tedy umožňuje zdvojnásobit životnost nástroje. Autoři prokázali, že povlak CrN má lepší odolnost proti opotřebení ve srovnání s TiN.

Povlaky na bázi CrN se používají pro vysokou korozní odolnost, které je dosaženo díky vytvořené pasivační vrstvičce Cr_2O_3 na povrchu. Korozní odolnost povlaků je ovlivněna nejen chemickým složením povlaku, ale i morfologií a fyzikálními vlastnostmi [21]. Povlaky CrN vykazují větší odolnost proti oxidaci než povlaky Cr či Cr_2N . U povlaků Cr_2N a CrN v oxidační atmosféře obsahující kyslík nastávají reakce [19]:



Povlaky CrN měly na začátku svého vývoje velkou nevýhodu oproti povlakům TiN, a tím byla nižší tvrdost. Zvýšením tvrdosti vrstvy CrN se zabývali například Purushotham a kol. [22]. Jejich experiment spočíval ve zvýšení tvrdosti povlaku pomocí implantace Zr. Na vzorky byl nanesen metodou PVD povlak CrN a následně

byl Zr v různých dávkách iontově implantován. Při implantaci Zr do TiN povlaků bylo dokázáno zlepšení odolnosti proti opotřebení, oproti tomu implantací Zr do CrN vrstev nastalo snížení odolnosti proti opotřebení.

V práci [23] byly zjišťovány výsledky týkající se zvýšení tvrdosti naprašovaných PVD povlaků CrN pomocí různého obsahu Ag nebo W. Bylo dokázáno, že tvrdost Cr-W-N povlaků se výrazně zvyšuje s rostoucím obsahem W a jejich tvrdost může být mnohem větší než tvrdost CrN povlaků. Oproti tomu se tvrdost Cr-Ag-N povlaku snižuje s narůstajícím obsahem Ag, které je velmi měkké. Dále bylo zjištěno zlepšení odolnosti proti opotřebení. Cr-W-N povlaky prokázaly mnohem lepší odolnost vůči opotřebení ve srovnání s Cr-Ag-N, kdy zlepšení nebylo tak výrazné.

Kaciulis a kol. [24] zkoumali fyzikální a chemické vlastnosti povlaků CrN/Cr/CrN vytvořených metodou PVD o různé tloušťce. Některé z vrstev byly obohaceny o uhlík. Ve srovnání s jednovrstevnými povlaky u vícevrstevných povlaků existuje možnost kombinování pozitivních vlastností materiálů. Experiment u povlaků obsahující uhlík však prokázal snížení odolnosti proti korozi. Koroze vznikla na povrchu povlaku a šířila se směrem k základnímu materiálu.

U nástrojů v moderní technologii je požadována vysoká odolnost proti opotřebení. V literárním zdroji [25] byly zkoumány vzorky povlaků karbonitridu chromu. Vrstva CrN vykazuje velmi dobrou přilnavost, avšak u dvouvrstevných povlaků CrC/CrN se projevila špatná adheze na nástrojích. Fuentes a kol. zjistili, že povrch s povlakem CrCN dosahuje nízkého opotřebení oproti CrN povlakům a povrchům nepovlakovaným.

Z mnoha důvodů je nutné, aby byl povlak snadno z povrchu nástroje odstraněn, aniž by se podkladový materiál poškodil. Častý důvod odstranění povlaku spočívá před nanesením nové vrstvy povlaku či nutnost přeastření nástroje. Nejpoužívanější povlak TiN lze odstranit v alkalických roztocích s obsahem peroxidu vodíku. Například vrstva TiN na frézovacích nástrojích používaných v průmyslu může být až 20 krát odstraněna a následně znovu nanesena na nástroj. Výsledky experimentu [26] ukazují, že lze CrN povlak odstranit anodickou polarizací v roztocích NaOH. Při rozpouštění povlaku však vznikly důlky v základním materiálu. Jejich výskyt je vysvětlen jako následek vypadlých karbidů.

2.4. Metody hodnocení povlaků

Mezi nejčastěji hodnocené vlastnosti povlaků se řadí adheze k základnímu materiálu, tvrdost, tloušťka, chemické složení, tribologické vlastnosti apod. Principy a charakteristiky metod vyhodnocujících některé ze zmíněných vlastností jsou popsány v následujících podkapitolách.

2.4.1. Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie poskytuje strukturní, chemickou a fázovou analýzu materiálů, proto je často využívána např. v materiálovém výzkumu či v biologických aplikacích. Umožňuje studovat kvalitu povrchových vrstev, iniciace a propagace trhlin, hodnocení morfologie lomových ploch, kvalitativní a kvantitativní analýzy rozložení strukturních složek materiálu.

Rozlišujeme elektronový mikroskop rastrovací a transmisní. Rastrovací elektronový mikroskop, často označovaný jako řádkovací či skenovací, umožňuje pozorování zvětšených povrchů různých objektů. Pomocí transmisního (prozařovacího) elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením lze sledovat objekty velikosti atomů. Tento typ elektronového mikroskopu využívá metodu procházejících elektronů, což umožňuje zkoumat, co je pod zkoumaným povrchem [27].

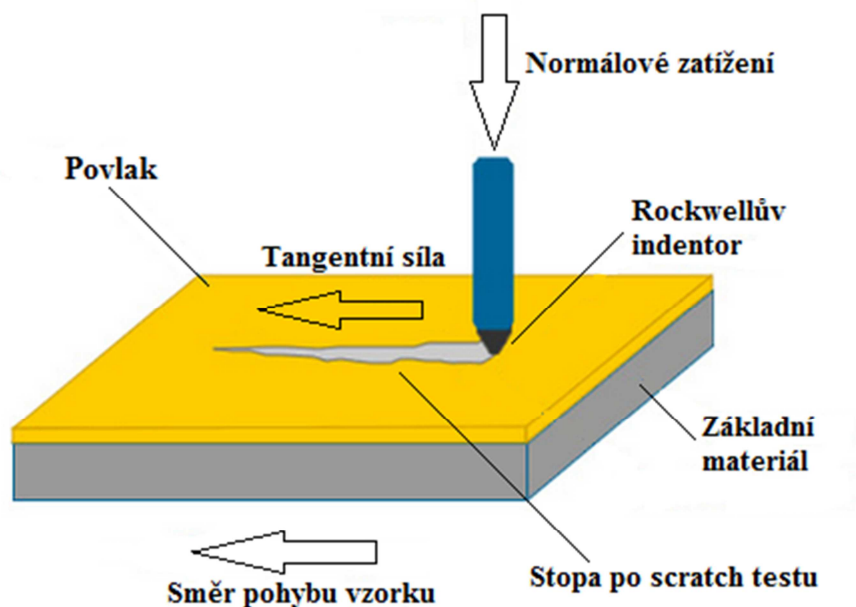
Skenovací elektronová mikroskopie (z anglického Scanning Electron Microscopy, zkratkou SEM) využívá svazků elektronů, které interagují s materiálem. Zdrojem elektronů je nejčastěji wolframová elektroda. K vyobrazení předmětu dochází pomocí sekundárních elektronů nebo odražených elektronů. Pro zachycení elektronů a samotnou tvorbu obrazu se používají detektory. Sekundární elektrony (z anglického Secondary Electrons, SE) mají nízkou energii do 50 eV, vznikají v malé hloubce pod povrchem a informují o morfologii povrchu. Odražené elektrony (z anglického Backscattered Electrons, BSE) jsou emitované následkem dopadu primárního svazku přibližně z hloubky 0,1 μm . Jejich energie způsobuje rychlý a přímočarý pohyb. Počet odražených elektronů je přímo úměrný atomovému číslu. Prvky s vyšším atomovým číslem tedy ve srovnání s prvky s nižším atomovým číslem odrážejí větší počet elektronů. Obrazy, které využívají odražené elektrony, mají světlá a tmavá místa. Světlá místa jsou tvořena prvky s vyšším protonovým číslem a tmavá místa jsou tvořena prvky s nižším protonovým číslem. Při detekci např. RTG. záření,

Augerových elektronů či katodoluminiscence lze získat řadu dalších signálů, které poskytují další informace o vzorku [27].

K určení chemického složení materiálů na skenovacím elektronovém mikroskopu se používá EDX analýza (z angl. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Tato analýza využívá k určení jednotlivých chemických prvků rentgenového záření. Při přechodu primárních elektronů materiálem dochází k jejich brzdění a z materiálu uniká tzv. brzdné rentgenové záření. Dopadající elektrony mohou při dostatečném urychlujícím napětí vyrazit elektron atomu materiálu. Vzniklá elektronová vakance způsobuje nerovnovážený stav atomu. Tato vakance je následně zaplněna elektronem z vyšších energetických hladin. Atom sníží svoji energii a vyzáří foton charakteristického rentgenového záření. Toto záření je charakteristické pro každý prvek, a proto můžeme určit chemické složení materiálu. Rentgenové záření se zachycuje detektorem, kde se přemění energie záření na elektrický impulz. Ten se v spektru přiřadí hodnotě na ose x, která zaznamenává energii záření. Na ose y je značena intenzita. Spektrum obsahuje píky charakteristického záření prvků přítomných ve zkoumaném materiálu a pozadí tvořené brzdným zářením. Výstupem z EDX analýzy mohou být kromě spektra také EDX mapy rozložení chemických prvků na určité ploše [27].

2.4.2. Scratch test

Vrypová zkouška scratch test je jednou z nejpoužívanějších metod hodnocení adheze systému povlak - základní materiál. Princip metody spočívá v zatěžování indentorem, který se pohybuje kolmo k povlaku, proniká do povrchu vzorku a vytváří vryp (Obr. 12). Zatížení může být konstantní nebo plynulé se zvyšující silou. Při dosažení kritické hodnoty způsobí pnutí odtržení vrstvy od základního materiálu. Hodnota zatížení, při které dochází k poškození vrstvy, se nazývá kritické zatížení L_c a udává míru adheze dané vrstvy [28].



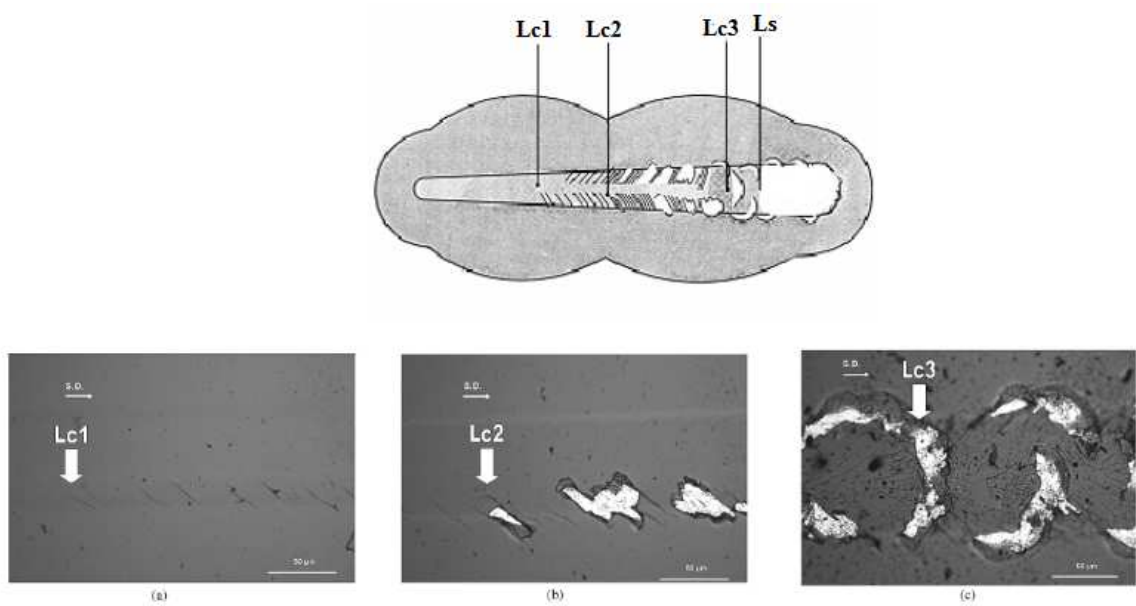
Obr. 12: Scratch test, převzato a upraveno z [29]

Velikost kritického zatížení L_c při prvním odhalení základního materiálu lze zjišťovat například pomocí připojeného optického či řádkovacího elektronového mikroskopu, zpracováním zaznamenaných závislostí koeficientu tření a signálu akustické emise na normálovém zatížení [28].

Hodnotu kritického zatížení L_c ovlivňuje rychlost posuvu vzorku, rychlost zatěžování, zaoblení špičky indentoru, koeficient tření mezi indentorem a povlakem, faktory přístroje a také vlastnosti základního materiálu a vrstvy (například tvrdost, modul pružnosti, součinitel teplotní roztažnosti, drsnost, vnitřní pnutí, mikrostruktura, tloušťka vrstvy) [28].

Za standardní podmínky měření je považována posuvová rychlost 10 mm/min a rychlost růstu zátěžné (normálové) síly 100 N/min. Indentor je Rockwellův diamantový kužel s vrcholovým úhlem 120° , jehož poloměr zaoblení špičky je 200 μm [28].

Hodnocení kritického zatížení lze provádět různými způsoby (Obr. 13) – dle zatížení v místě prvního porušení vrstvy (trhliny) označeného L_{c1} , porušení vrstvy většího rozsahu L_{c2} , dle prvního odhalení základního materiálu (adhezivní porušení většího rozsahu) L_{c3} . Totální odhalení základního materiálu je označeno L_s [28].

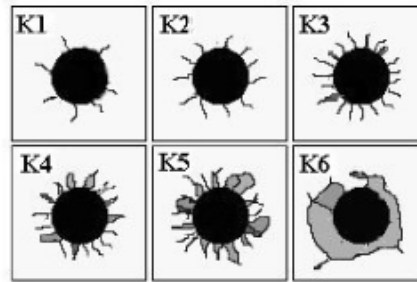


Obr. 13: Místa kritického zatížení [28]

2.4.3. Mercedes test

Indentační (vnikací) zkouška Mercedes test slouží rovněž ke zjišťování kvality spojení mezi povlakem a základním materiálem. Princip spočívá v pronikání Rockwellova indentoru ve tvaru diamantového kuželu do vzorku. Vtisk způsobuje pnutí na rozhraní systému povlak – základní materiál. Iniciované napětí způsobuje na rozhraní systému vznik trhlin šířících se směrem k povrchu. Pomocí této orientační metody lze sledovat rozměry, charakter trhlin a v závislosti na zatížení rozvoj trhlin [28].

Měřítkem adheze je odpor proti šíření vzniklých trhlin a míra odlupování povlaků. Vtisky se vyhodnocují přiřazením do jednotlivých kategorií s adhezním číslem (K1 až K6). Číslo charakterizuje stupeň popraskání či odloupení vrstvy. Kategorie (viz. Obr. 14) jsou seřazeny sestupně, a tedy K1 představuje nejlepší adhezi a K6 nejhorší [28].



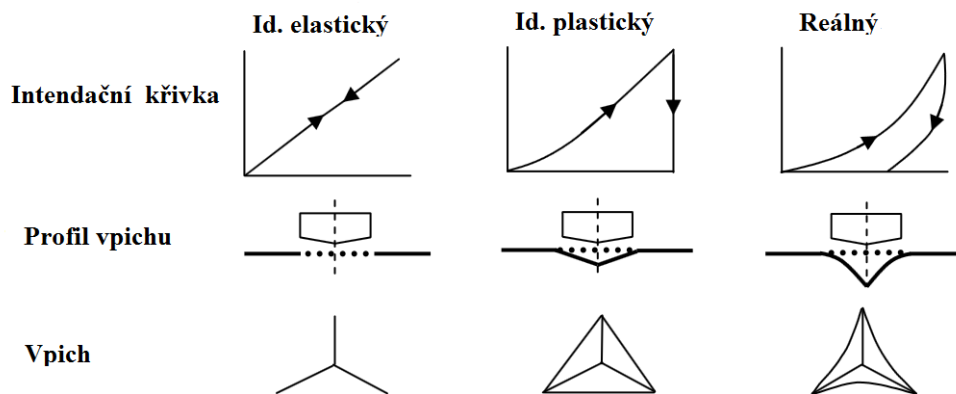
Obr. 14: Vyhodnocení vtisků [28]

2.4.4. Měření nanotvrdomosti

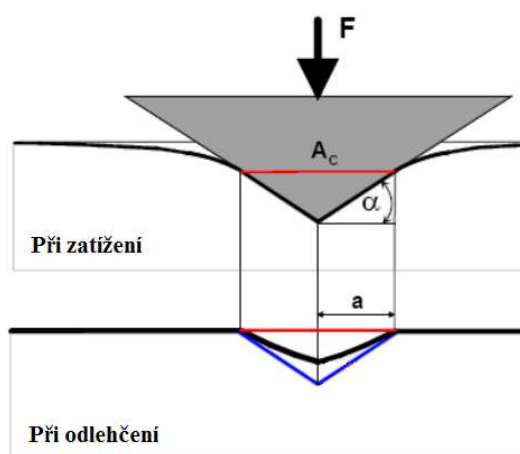
Měření nanotvrdomosti se používá ke zjišťování tvrdosti tenkých povrchových vrstev, mechanických vlastností materiálu (elasticko-plastické, lomové nebo únavové), hodnocení povrchových úprav a měření tvrdosti fází materiálu. Měření je uskutečněno při velmi nízkých zatíženích, aby nedošlo k propíchnutí vrstvy.

Zařízení podrobně měří hloubky proniknutí hrotu v průběhu zatěžování a odlehčování. Lze použít diamantový nanoindentor pyramidového typu (Vickers, Berkovich) či kulového typu. Pyramidový indentor lze snadno vybrousit do tvaru jehlanu, avšak u vzorku po zatížení dochází současně k plastické i elastické deformaci. Proto je vhodnější použití indentoru ve tvaru kuličky, kdy dochází nejprve k elastické a poté k plastické deformaci. Zpracování diamantu do tvaru kuličky je však velmi obtížné [30].

Naměřené hodnoty jsou zaznamenávány do grafů závislosti hloubky vtisku na ose x a velikosti síly na ose y . Výsledkem jsou tzv. intendační křivky, viz Obr. 15. V případě ideálně elastického materiálu vpich po odlehčení zaniká, naopak u ideálně plastického materiálu zůstává vpich po odlehčení stejný jako při zatížení. U zkoušeného vzorku (reálného materiálu) dochází po zatížení k plastické i elastické deformaci, po odlehčení zůstává v materiálu vlivem plastické deformace vtisk. Na Obr. 16 je modře znázorněna deformace a vtisk při zatěžování, černě vtisk po odlehčení (bez působení elastické deformace). Z indentační křivky lze určit tvrdost H , modul pružnosti E , elastickou část práce vtisku W_{el} , plastickou část práce vtisku W_{pl} , celkovou mechanickou práci vtisku W , creepový parametr C_{IT} a relaxační parametr R_{IT} [30].



Obr. 15: Intendační křivky a vpichy [30]



Obr. 16: Profil vpichu při zatížení a po zatížení [30]

3. Experimentální část

Za účelem splnění daných cílů bylo použito experimentálních metod týkajících se pozorování povrchové morfologie, dokumentace lomových ploch, zjištění chemického složení, měření adheze a nanotvrdosti. Adheze je měřena z důvodu určení schopnosti povlaků přilnout k základnímu materiálu. Měření nanotvrdosti se používá pro určení nanotvrdosti povlaků. Výsledky těchto dvou měření pak slouží k prvotnímu odhadu potenciálního praktického využití. Analýza chemického složení se provádí kvůli zjištění hloubky průniku dusíku.

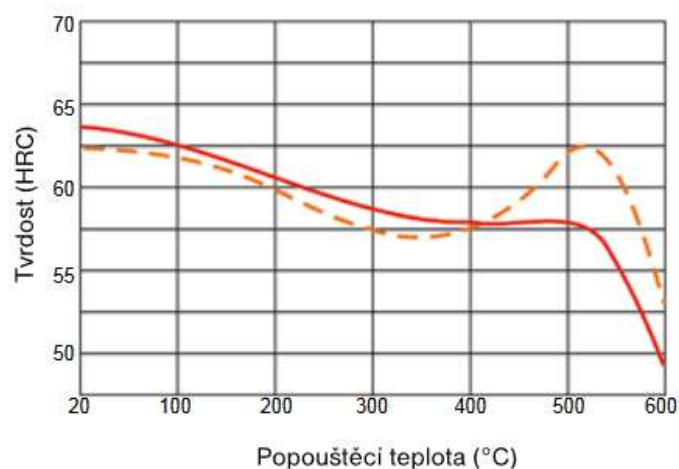
3.1. Experimentální materiál

Jako základní materiál byla zvolena vysokolegovaná nástrojová ocel Böhler K110 (X155CrVMo12-1), jejíž chemické složení je uvedeno v Tab. 1. Tato ledeburitická chromová ocel vyniká vysokou odolností proti otěru, dobrou houževnatostí a rozměrovou stálostí. Ocel lze kalit na vzduchu či ve vakuu a je vhodná k nitridaci v lázni, v plazmatu a v plynu.

Tab. 1: Chemické složení oceli Böhler K110

| Chemické složení | C | Si | Mn | Cr | Mo | V |
|------------------|------|------|------|-------|------|------|
| Obsah prvků v % | 1,55 | 0,25 | 0,35 | 11,80 | 0,80 | 0,95 |

Ocel byla zakalena na sekundární tvrdost při austenitizační teplotě 1060 -1080 °C a následně byla popouštěna na sekundární tvrdost 62 HRC (viz oranžová přerušovaná křivka znázorněná v Obr. 17).



Obr. 17: Popouštěcí diagram oceli Böhler K110 [31]

3.2. Příprava vzorků

Všechny kruhové vzorky o průměru 40 mm a tloušťce 5 mm byly před procesem povlakování odmaštěny a očištěny od nečistot v ultrazvukové čističce, ve které byl použit aceton jako médium. Následně byly vzorky očištěny lihem a vysušeny.

Na čtyři vzorky byl deponován povlak chromu o tloušťkách 6 μm a 20 μm metodou magnetronového naprašování v zařízení Flexicoat 850 od firmy Hauzer (Obr. 18 a Obr. 19). Parametry povlakování a počet vzorků uvádí Tab. 2. Z obou skupin vzorků o různé tloušťce naprašované vrstvy Cr byl vybrán jeden zástupce, který byl ve stejném zařízení iontově nitridován. Parametry jsou zaznamenány v Tab. 3. Na pátém vzorku byl vytvořen reaktivním magnetronovým naprašováním povlak CrN o tloušťce 16 μm , použité parametry jsou zaznamenány v Tab. 4.



Obr. 18: Zařízení Flexicoat 850 Hauzer [32] Obr. 19: Detail povlakovací komory [32]

Tab. 2: Parametry magnetronového naprašování Cr

| Parametr | Jednotky | Předpokládaná tloušťka vrstvy | |
|-------------------|----------|-------------------------------|------------------|
| | | 6 μm | 20 μm |
| Počet vzorků | [ks] | 2 | 2 |
| Teplota | [°C] | 250 | 250 |
| Bias | [V] | 75 | 75 |
| Argon | [sccm] | 90 | 90 |
| Výkon na katodě 1 | [kW] | 3 | 6 |
| Výkon na katodě 2 | [kW] | 6 | 6 |
| Doba povlakování | [h] | 4 | 9 |

Tab. 3: Parametry iontové nitridace

| Parametr | Jednotky | |
|----------------------|----------|-------|
| Počet vzorků | [ks] | 2 |
| Teplota | [°C] | 530 |
| Poměr Ar/N | [sccm] | 50:50 |
| Proud | [A] | 60 |
| Doba nitridování | [h] | 5 |
| Předpětí na vzorcích | [V] | 100 |

Tab. 4: Parametry reaktivního magnetronového naprašování CrN

| Parametr | Jednotky | Předpokládaná tloušťka vrstvy |
|------------------------|----------|-------------------------------|
| | | 16 μm |
| Počet vzorků | [ks] | 1 |
| Teplota | [°C] | 250 |
| Bias | [V] | 75 |
| Výkon na obou katodách | [kW] | 6 |
| Ar : N ₂ | [sccm] | 90 – 60 |
| Doba povlakování | [h] | 14 |

Vzorky byly nařezány na kruhové výseče na metalografické pile MSX 255 (Obr. 20) a metalografické pile MTH Mikron 3000 (Obr. 21). Jedna část ze všech vzorků byla zlomena v dusíku a druhá část vzorků byla termicky zalisována pomocí přístroje LECO PR – 4X do černého bakelitu (Obr. 22). Tyto zalisované vzorky byly dále broušeny na brusce GPX 300 (Obr. 23) nejprve na hrubých brusných papírech, poté na jemnějších (jednalo se o brusné papíry 80, 180, 400, 800 a 1200 μm). Broušení probíhalo „na mokro“, aby nedocházelo k tepelnému ovlivnění vzorků. Na tomto zařízení byly vzorky také leštěny s použitím diamantové suspenze (3 μm) a následným použitím koloidního roztoku SiO_2 se zrnitostí 0,05 mikronu.



Obr. 20: Metalografická pila MSX 25 [32]



Obr. 21: Metalografická pila MTH
Mikron 3000 [32]



Obr. 22: Lis LECO PR-4 [32]



Obr. 23: Bruska/leštička GPX 300 [32]

3.3. Použitá měřicí zařízení

U naneseného povlaku chromu o tloušťce 6 μm a 20 μm a povlaku CrN bylo provedeno pozorování povrchové morfologie a dokumentace lomové plochy na skenovacím elektronovém mikroskopu JSM 7600F s EDX analyzátozem (Obr. 24).



Obr. 24: Elektronový mikroskop JSM 7600F [32]

Chemická analýza vzorků po iontové nitridaci byla provedena na zařízení Jeol JSM 5510 LV s EDX analyzátozem IXRF 500.

Adheze udávající schopnost povlaku přilnout k základnímu materiálu byla zjištěna dvěma metodami, a to Scratch testem na zařízení Revetest Xpress + a Mercedes testem pomocí tvrdoměru Emcotest. Na obou zařízeních (Obr. 25) byl použit Rockwellův indentor s vrcholovým úhlem kužele 120 ° a poloměrem špičky hrotu 0,2 mm.



a) Revetest Xpress RSX+



b) Emcotest M4C

Obr. 25: Zařízení použitá na měření adheze [32]

Pro měření nanotvrdosti bylo použito zařízení NanoTest (Obr. 26). Nanotvrdoměr používá diamantový indentor pyramidového typu Berkovich, rozsah zatěžovacích sil je 1 – 500 mN a rozsah hloubek vpichu je 10 – 10000 nm.



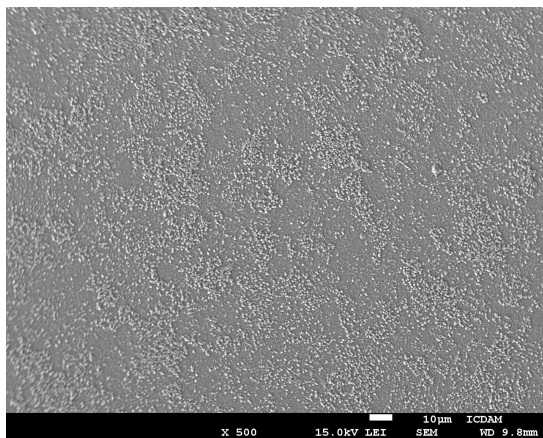
Obr. 26: Nanotvrdoměr NanoTest [32]

4. Výsledky měření a jejich diskuze

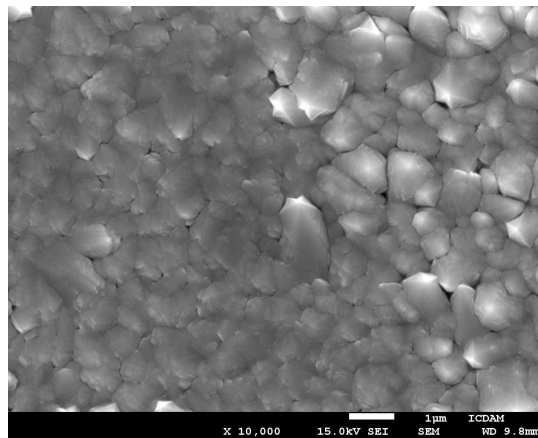
4.1. Povrchová morfologie

Pozorování pomocí skenovacího elektronového mikroskopu ukázalo, že povrchová morfologie Cr povlaků obou tloušťek má charakter šestibokých krystalů. Na tenčím povlaku chromu zdokumentovaném na Obr. 27 a Obr. 28 se navíc vyskytují i oblasti s nedokonale vyvinutými krystaly pravděpodobně z důvodu krátkého času naprašování, které se na silnějším povlaku Cr (Obr. 29, Obr. 30) nevyskytují. Naopak na tomto tlustším povlaku jsou vidět krystaly mohutnější a jejich velikostní rozložení je homogenní. Lze předpokládat, že v případě povlaku s tloušťkou 20 μm některé krystaly rostou na úkor druhých, což je patrné z pozorování lomových ploch dále. Příčný rozměr krystalů na tlustším povlaku dosahuje přibližně dvojnásobných velikostí (2 μm) oproti krystalům na povlaku tenčím, kde jsou krystaly velké zhruba 1 μm . Na Obr. 30 jsou vidět jednotlivé nerovnosti dané růstem krystalů. Morfologie povlaku CrN (Obr. 31, Obr. 32) má jiný charakter oproti povlakům s naprašovaným chromem. Utvořený reliéf se podobá šupinám.

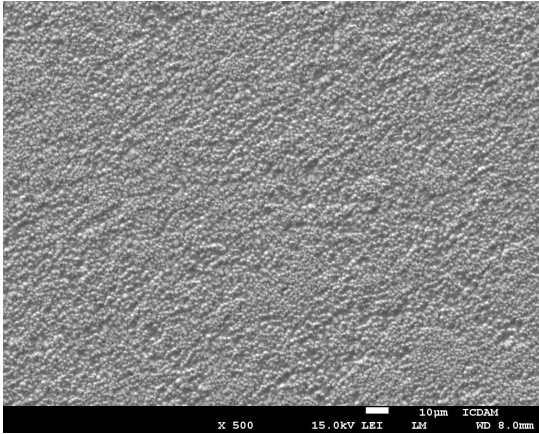
Co se týče pozorování Cr povlaků po iontové nitridaci, metoda elektronové mikroskopie nebyla dostačující k pozorování možných rozdílů morfologie povlaků a snímky nejsou uvedeny.



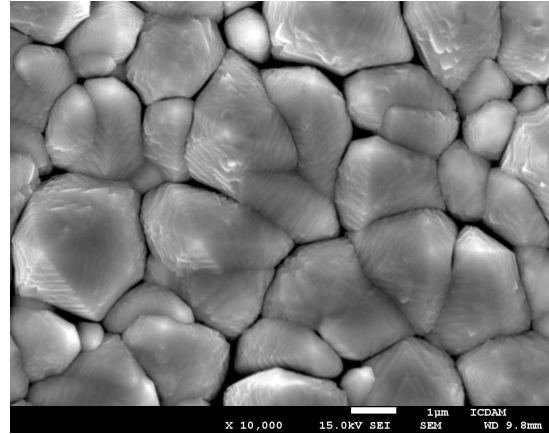
Obr. 27: Povrch povlaku Cr o tloušťce
6 μm



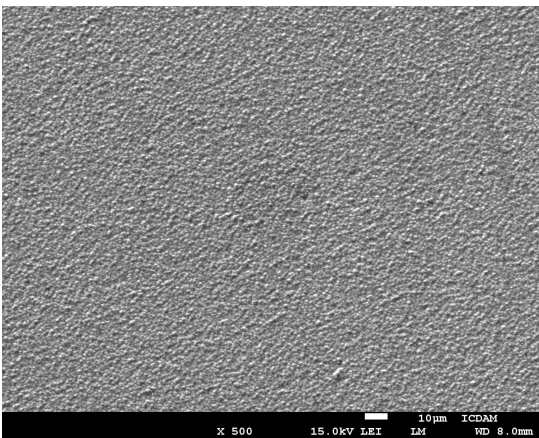
Obr. 28: Povrch povlaku Cr o tloušťce
6 μm (detail)



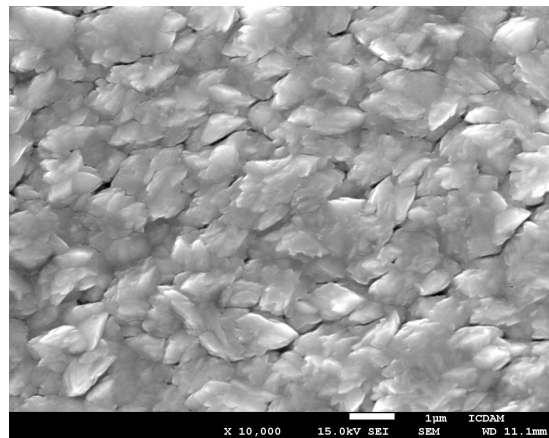
Obr. 29: Povrch povlaku Cr o tloušťce
20 µm



Obr. 30: Povrch povlaku Cr o tloušťce
20 µm (detail)



Obr. 31: Povrch povlaku CrN



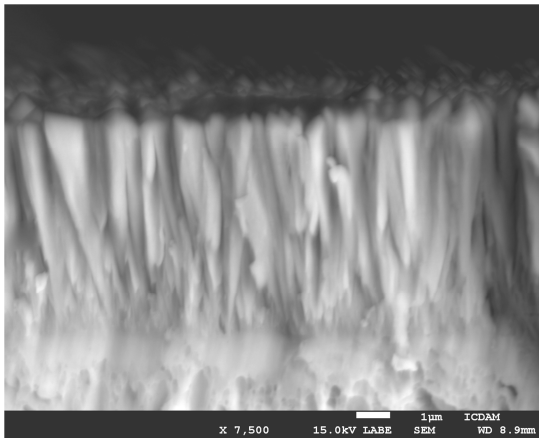
Obr. 32: Povrch povlaku CrN
(detail)

4.2. Dokumentace lomových ploch

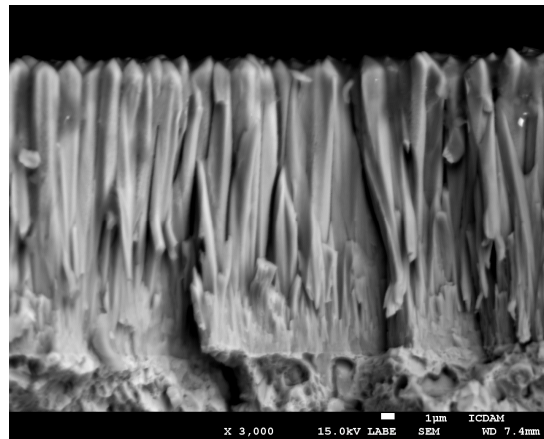
Pozorování povlaků v příčném řezu ve vyleštěném a naleptaném stavu nebylo vhodným řešením, protože struktura povlaků na leštěných vzorcích byla špatně viditelná a navíc bylo obtížné vzorky leptat. Proto byly vytvořeny lomové plochy získané zlomením jednotlivých částí vzorků v dusíku. Lomové plochy umožňují zkoumat vnitřní strukturu povlaků, viz Obr. 33.

Krystaly na povlacích s naprášeným chromem mají sloupcovitou strukturu a jsou zakončeny do tvaru šestibokého jehlanu. Na povlaku chromu o tloušťce 20 µm můžeme vidět, že na povrchu základního materiálu nejprve vznikaly jemné krystaly. V průběhu procesu některé z krystalů zhrubly a rostly na úkor sousedních krystalů do požadované tloušťky vrstvy. Vytvořené krystaly u povlaku CrN jsou uspořádané do sloupců stejně

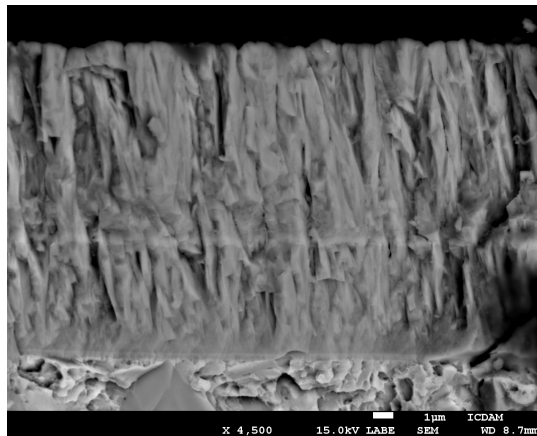
jako krystaly u povlaků s Cr, avšak nejsou tak dobře rozlišitelné. Na Obr. 33 b) lze vidět plynulý přechod povlaku do karbidu vystupujícím ze základního materiálu.



a) Povlak Cr o tloušťce 6 μm



b) Povlak Cr o tloušťce 20 μm



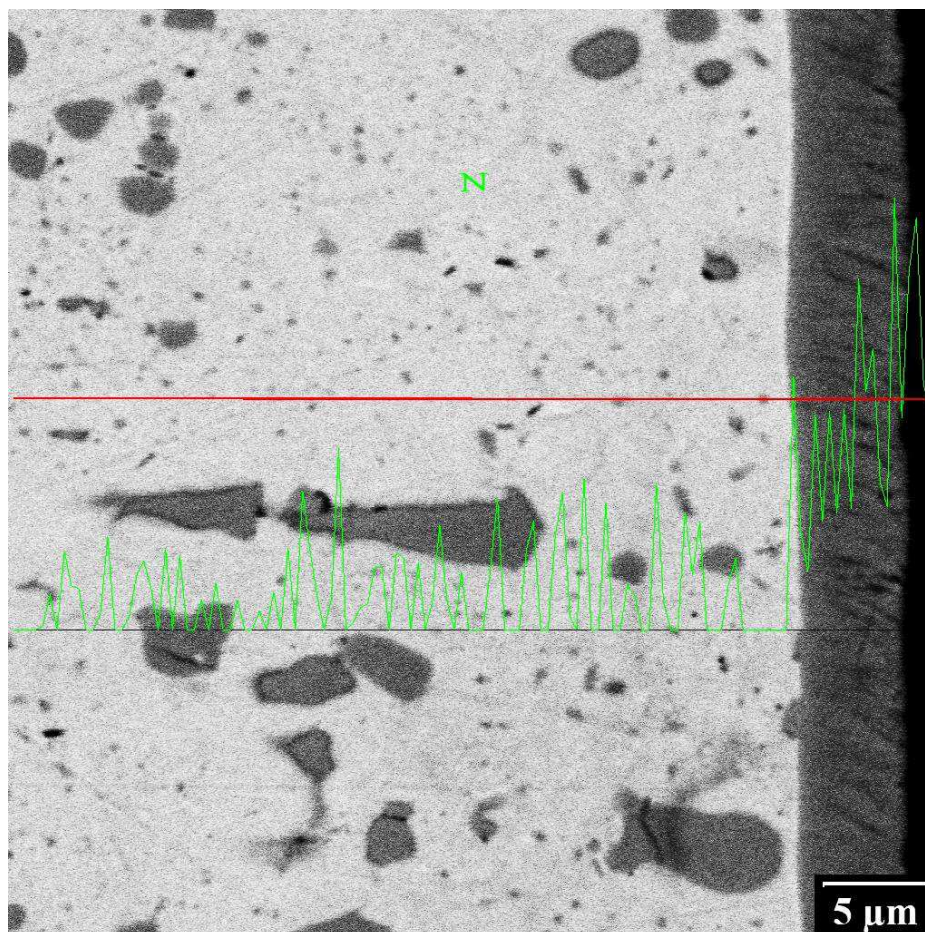
c) Povlak CrN

Obr. 33: Lomové plochy povlaků

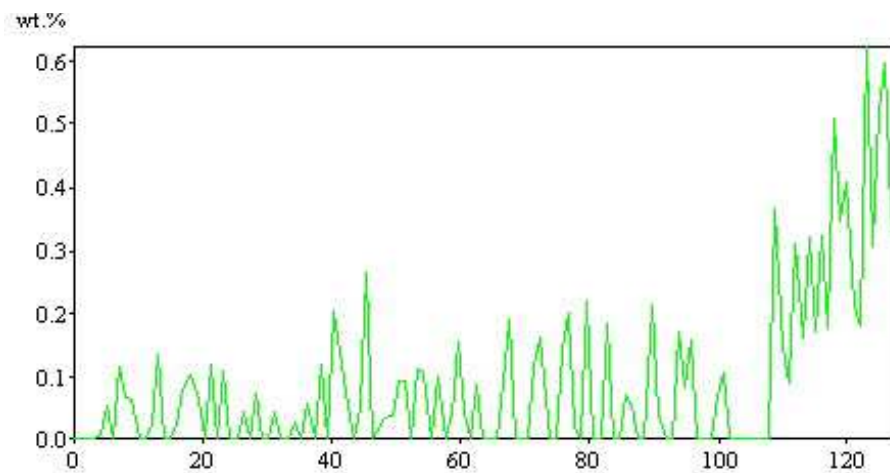
4.3. Chemická mikroanalýza

Na Obr. 34, Obr. 35, Obr. 36 a Obr. 37 jsou zobrazeny průběhy koncentrace dusíku v závislosti na vzdálenosti od povrchu na vzorcích s povlaky chromu, které byly iontově nitridovány. Nejvíce dusíku je zastoupeno na povrchu vzorku, směrem k jádru obsahu dusíku ubývá. Z technických důvodů bylo zapotřebí již zalisované vzorky do černého bakelitu vyjmout a zalít do bakelitu vodivého. Během této operace došlo k poškození povlaků a odstranění vrcholků krystalů. Tloušťky povlaků na obrázcích z měření chemické mikroanalýzy proto neodpovídají naprášeným tloušťkám povlaku chromu. Lze předpokládat, že ve vrcholcích krystalů by byl obsah dusíku největší. Z dostupných dat je možno říci, že na povrchu povlaku Cr 6 μm je téměř 0,6 % N a na rozhraní povlaku a základního materiálu je 0,3 % N. Na povrchu tlustšího povlaku Cr 20 μm je obsaženo přibližně 2,5 % N a na rozhraní 0,75 % N.

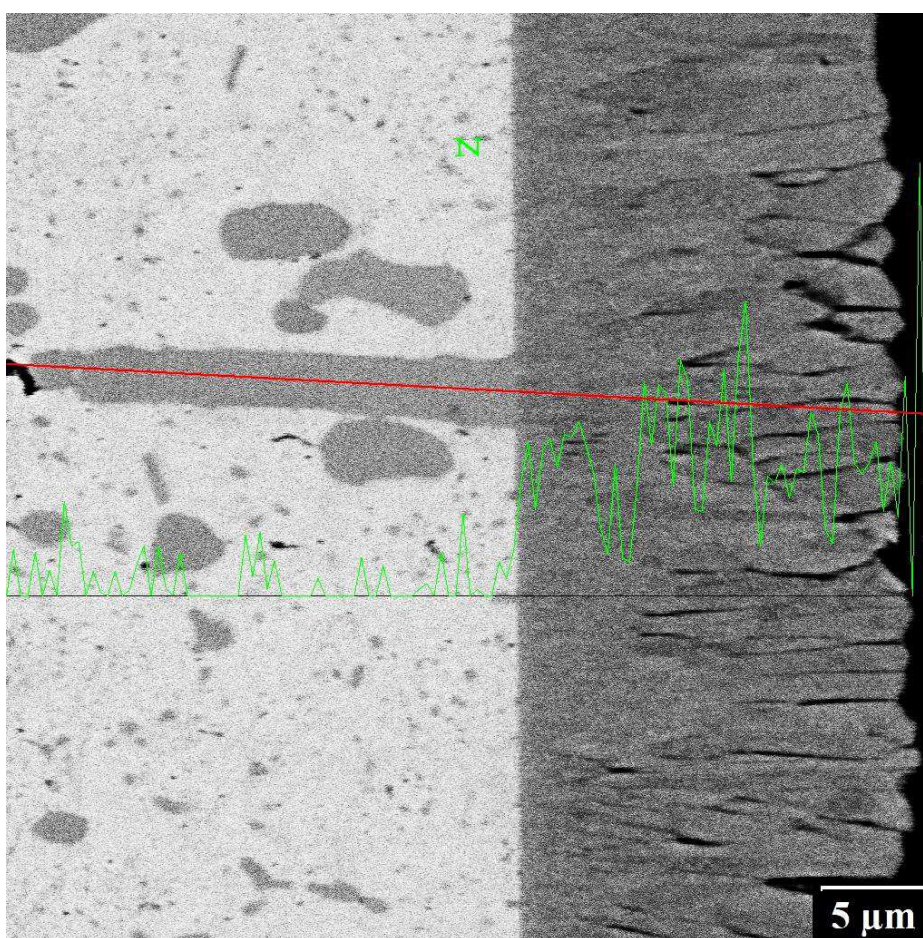
Dusík prodifundoval celým Cr povlakem v případě obou tloušťek (6 μm , 20 μm), ačkoli byla doba iontové nitridace relativně nízká (5hodin). Tento fakt může být vysvětlen skutečností, že Cr povlaky nejsou zcela kompaktní a atomy dusíku mohly difundovat po hranicích zrn (krystalů).



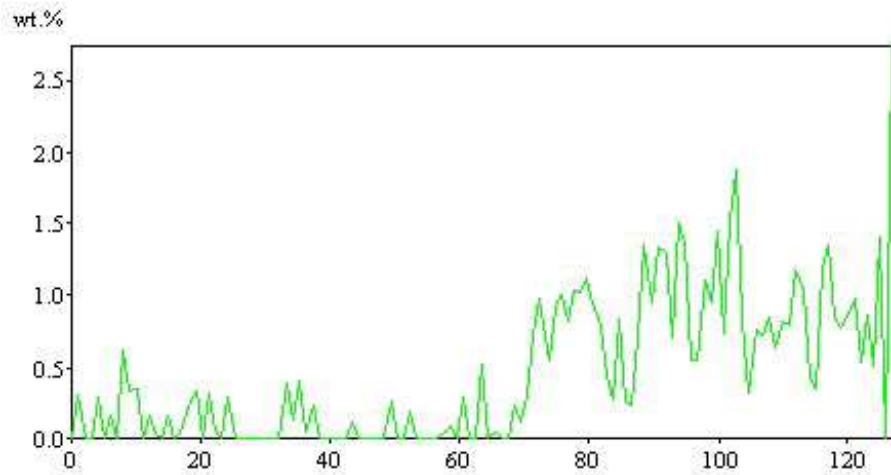
Obr. 34: Průběh obsahu dusíku v povlaku Cr 6 μm



Obr. 35: Grafické znázornění průběhu obsahu dusíku v povlaku Cr 6 µm



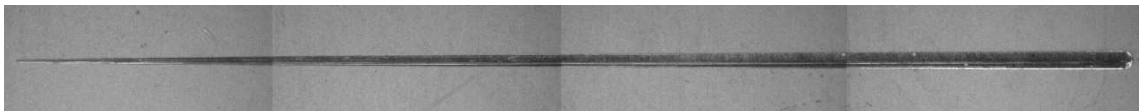
Obr. 36: Průběh obsahu dusíku v povlaku Cr 20 µm



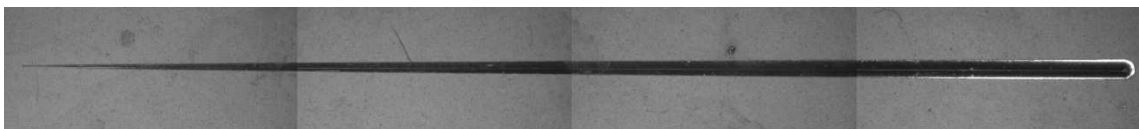
Obr. 37: Grafické znázornění průběhu obsahu dusíku v povlaku Cr 20 µm

4.4. Vyhodnocení adheze pomocí Scratch testu

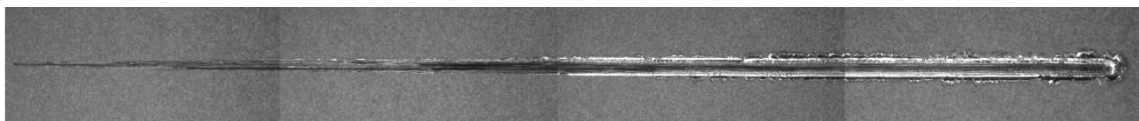
Vrypová zkouška byla provedena diamantovým kuželem při lineárně rostoucím zatížení od 1 N do 100 N s rychlostí nárůstu síly 100 N/min a rychlostí posuvu indentoru 10 mm/min na celkové vzdálenosti 10 mm. Získané vrypy po Scratch testu na vzorcích byly po částech nafoceny na světelném mikroskopu Neophot 32 a poté složeny do jednoho snímku, viz Obr. 38.



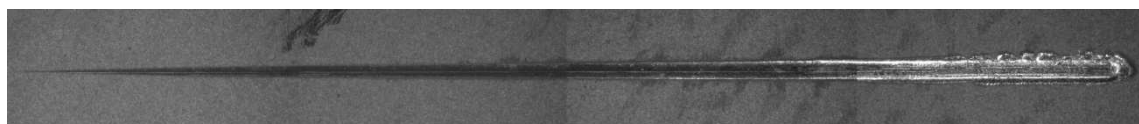
a) Cr 6 µm



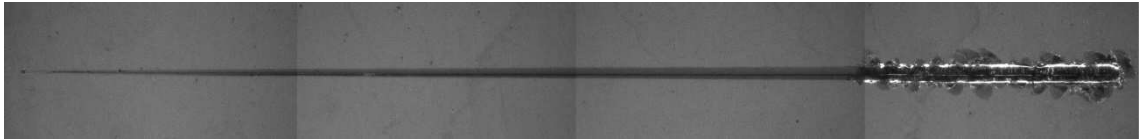
b) Cr 6 µm + N



c) Cr 20 µm



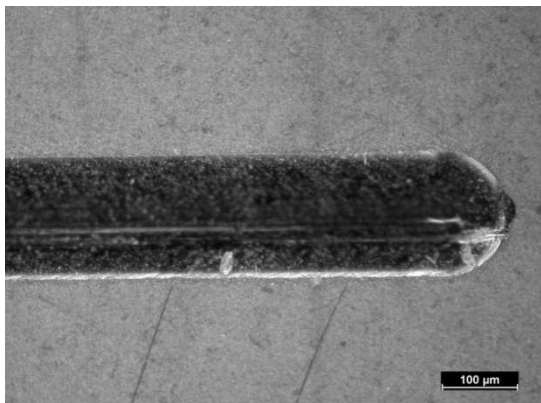
d) Cr 20 µm + N



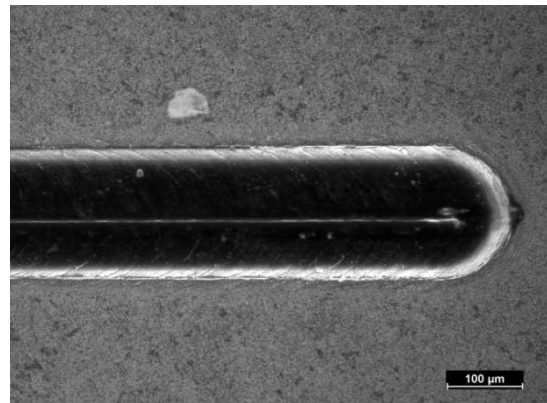
e) CrN

Obr. 38: Vryp po Scratch test na vzorku

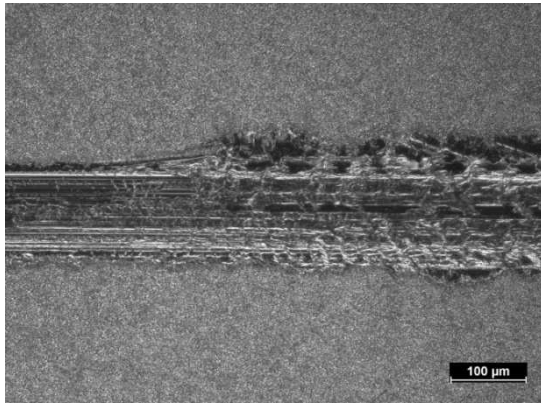
Na Obr. 39 jsou zaznamenány detaily po Scratch testu. U povlaků Cr s tloušťkou 6 μm a 20 μm a u povlaků Cr po iontové nitridaci nedochází k odlamování materiálu, ale spíše k jeho vyvalování (bulging), jelikož je materiál příliš měkký. Použité zatížení indentoru během provedené vrypové zkoušky způsobilo místo odtržení materiálu určitou plastickou deformaci materiálu. U povlaku Cr 6 μm a Cr 6 μm po iontové nitridaci nastala na okrajích vrypu při síle 100 N méně viditelná deformace materiálu ve srovnání s tlustším povlakem Cr při stejném zatížení z důvodu rozdílných tloušťek těchto povlaků. U povlaku Cr 20 μm vznikla první rozlišitelná deformace při síle 45 N a u povlaku Cr 20 μm po iontové nitridaci zhruba při 70 N. Míru adheze u daných materiálů z důvodu malé tvrdosti a deformace materiálu nelze určit. Je možné ji určit pouze u povlaku CrN. K první delaminaci (oddělení povlaku od základního materiálu) dochází přibližně při síle 75 N, což je přibližně v délce 7500 μm od počátku vytvořeného vrypu.



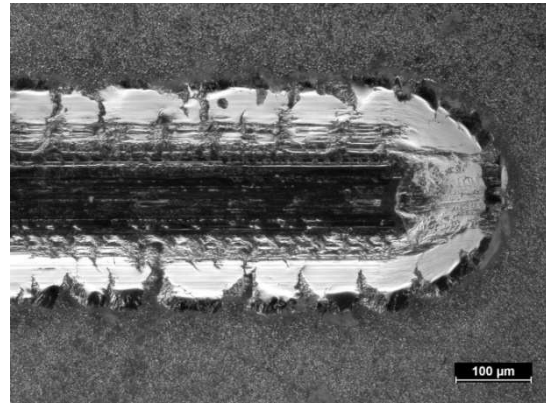
a) Cr 6 μm – deformace při 100 N



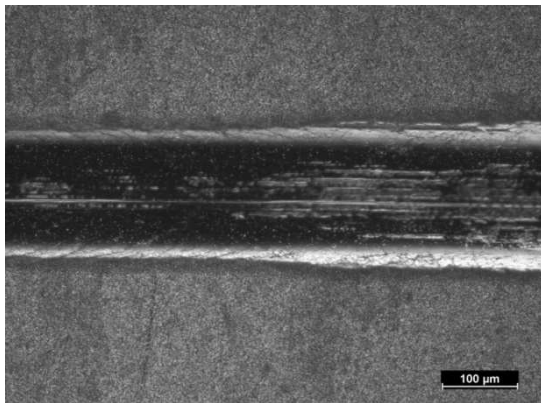
b) Cr 6 μm + N – deformace při 100 N



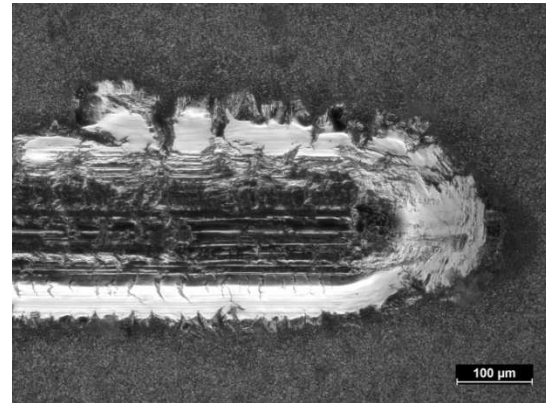
c) Cr 20 μm - deformace při 45 N



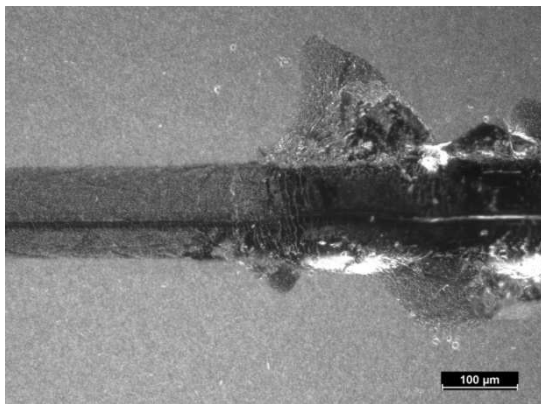
d) Cr 20 μm – deformace při 100 N



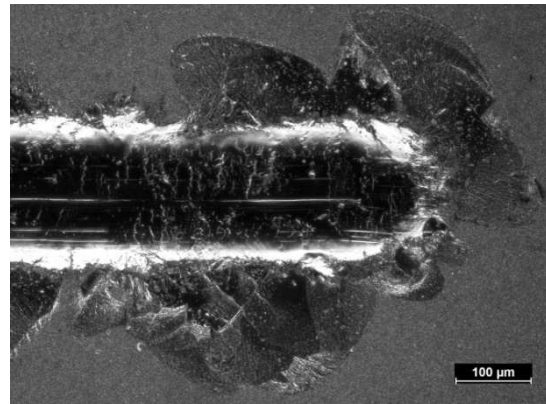
e) Cr 20 μm + N - deformace při 70 N



f) Cr 20 μm + N – deformace při 100 N



g) CrN - delaminace při 75 N



h) CrN – delaminace při 100 N

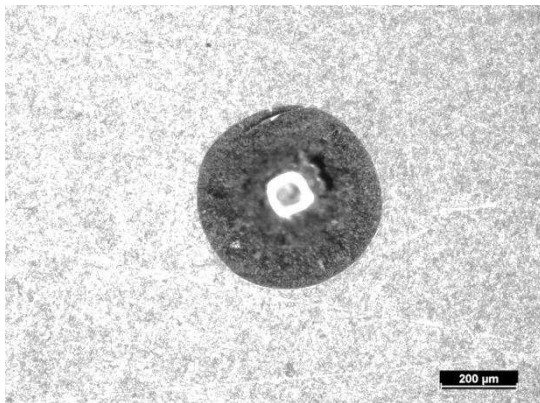
Obr. 39: Jednotlivé snímky z Scratch testu u povlaku

4.5. Mercedes test

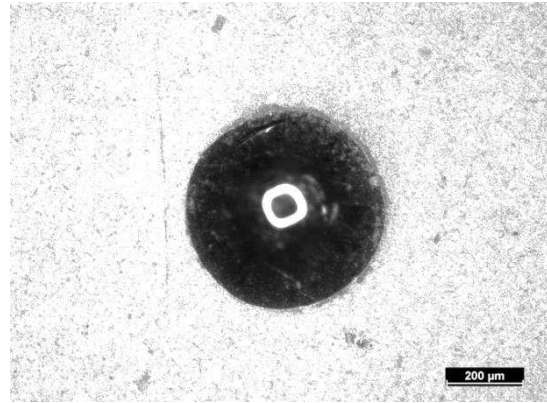
Tato vnikací zkouška slouží ke zjištění adheze povlaku k základnímu materiálu. Výsledné vtisky jsou po zkoušce přiřazeny k daným kategoriím (viz Obr. 14 v kapitole 2.4.3), které charakterizují stupeň popraskání nebo odloupenutí povlaku.

Snímky vtisků na vzorcích byly vytvořeny na světelném mikroskopu Neophot 32, viz Obr. 40. Vtisky na povlacích Cr a povlacích Cr po iontové nitridaci

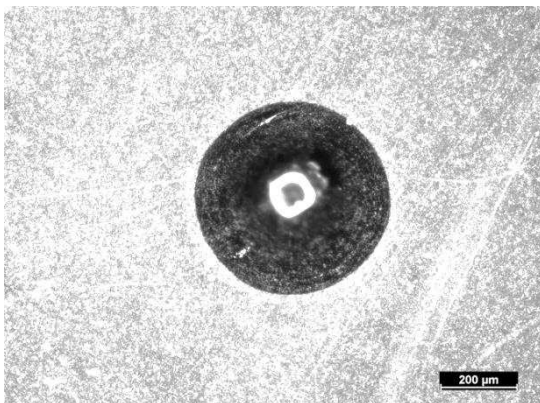
(Obr. 40 a, b, c, d) nelze přiřadit do příslušné kategorie hodnocení vtisků, protože jsou dané povlaky (jak již bylo zmíněno u vyhodnocení Scratch testu) poměrně měkké. Okolo vtisků se proto neobjevily trhlinky ani neproběhlo odloupení vrstvy a došlo pouze k plastické deformaci. Avšak u tlustšího povlaku Cr o tloušťce 20 μm a stejném povlaku po iontové nitridaci je ve vytvořeném vtisku viditelné porušení. Opět lze vyhodnotit pouze povlak CrN, u jehož tisku se vytvořily trhliny. Popraskání povlaku odpovídá kategorii K3.



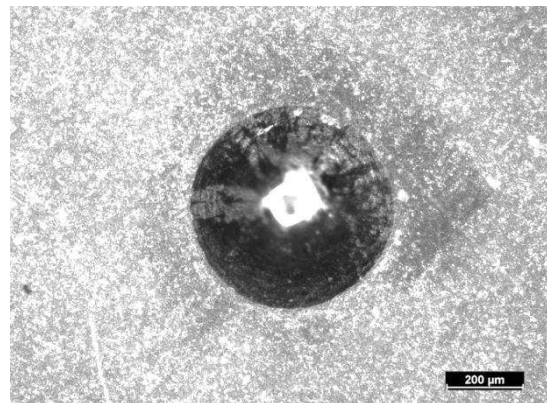
a) Cr 6 μm



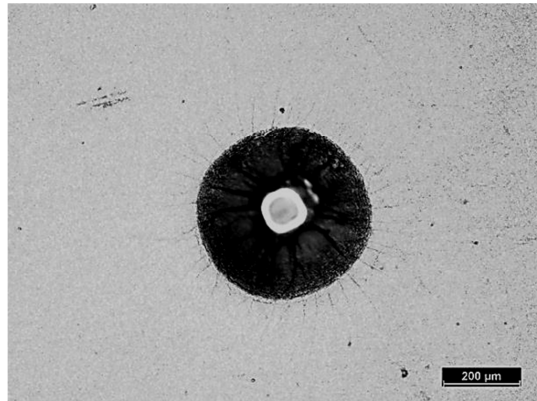
b) Cr 6 μm + N



c) Cr 20 μm



d) Cr 20 μm + N



e) CrN

Obr. 40: Vtisky po zkoušce Mercedes test

4.6. Nanotvrdość

Pomocí indentoru typu Berkovich na zařízení NanoTest bylo na každém vzorku provedeno 18 vpichů při zátěžné síle 200 mN a době zatížení 10 min. Výsledné hodnoty naměřených nanotvrdośćí jsou zaznamenány v Tab. 5. Z výsledků je patrné, že tenčí povlak Cr o tloušťce 6 μm je přibližně dvojnásobně tvrdší než povlak Cr o tloušťce 20 μm . Nanotvrdość tenčího povlaku Cr 6 μm dosáhla hodnoty $6,76 \pm 0,68$ GPa a nanotvrdość tlustšího povlaku Cr 20 μm je $3,28 \pm 0,5$ GPa. Ukázalo se, že oba povlaky o různé tloušťce naprášeného chromu s následnou iontovou nitridací dosahují větších hodnot nanotvrdośćí než povlaky chromu bez přidaného dusíku. Provedená iontová nitridace zvýšila hodnoty nanotvrdośći zhruba o necelý 1 GPa na $7,48 \pm 0,76$ GPa, respektive $4,13 \pm 0,59$ GPa. Nejvyšší hodnoty nanotvrdośći u zkoumaných povlaků se prokázaly u povlaku CrN, a to $18,20 \pm 2,44$ GPa. Tato skutečnost dobře koreluje s výsledky měření adheze, kdy se materiál během Scratch testu odlupoval a při zkoušce Mercedes test materiál popraskal.

Tab. 5: Naměřené hodnoty nanotvrdośćí povlaků

| | Nanotvrdość [GPa] | Směrodatná odchylka [GPa] |
|--|-------------------|---------------------------|
| Cr 6 μm | 6,76 | 0,68 |
| Cr 6 μm + N | 7,48 | 0,76 |
| Cr 20 μm | 3,28 | 0,50 |
| Cr 20 μm +N | 4,13 | 0,59 |
| CrN | 18,20 | 2,44 |

5. Závěr

Cílem práce bylo porovnání povlaků na bázi chromu o různé tloušťce vytvořenými magnetronovým naprašováním s následnou iontovou nitridací a povlakem CrN vytvořeným reaktivním magnetronovým naprašováním. Na základě výsledků získaných z měření lze konstatovat tyto závěry:

1. Morfologie povrchu má u hodnocených povlaků různý charakter. Charakter morfologie povrchu CrN má podobu šupin. Povlaky Cr a povlaky Cr, které byly iontově nitridovány, jsou tvořeny šestibokými podlouhlými krystaly.
2. Všechny povlaky mají sloupcovitou mikrostrukturu krystalů.
3. Obsah dusíku ve vzorcích po iontové nitridaci klesá směrem od povrchu k jádru vzorku.
4. Míru adheze u povlaků Cr a povlaků Cr po iontové nitridaci nelze vyhodnotit, jelikož je materiál příliš měkký. Tloušťka povlaku 20 μm v kombinaci s měkkým materiálem rovněž znesnadňuje určení adheze. U povlaků během Scratch testu a Mercedes testu došlo pouze k deformaci materiálu, nevznikly trhliny a nedošlo ani k odlupování materiálu. U povlaku CrN vznikla během Scratch testu první delaminace při 75 N, při Mercedes testu odpovídají vzniklé trhliny kategorii K3.
5. Z porovnávaných povlaků je nejtvrdší povlak CrN, jehož hodnota nanotvrdosti dosahuje $18,20 \pm 2,44$ GPa. Povrchová nanotvrdost nitridovaných Cr povlaků se pohybuje okolo 7 GPa a nejnižší nanotvrdost vykazovaly povlaky Cr 6 μm (kolem 4 GPa).
6. Proces iontové nitridace mírně zlepšil povrchovou nanotvrdost Cr povlaků, nicméně ne do takové míry, aby povlaky dokázaly odolat dlouhodobému otěru. Dále lze říci, že nanotvrdost iontově nitridovaných Cr povlaků hodnocených v této práci zdaleka nedosahuje hodnot nanotvrdosti uvedeného CrN povlaku. Řešením by mohlo být zvýšení doby nitridace a tím i koncentrace dusíku vedoucí k vytvoření tvrdších fází i ve větší vzdálenosti od povrchu.
7. Cíle práce byly splněny.

Seznam obrázků

| | |
|---|----|
| Obr. 1: Princip napařování [3] | 13 |
| Obr. 2: Rozdělení PVD – napařování, převzato a upraveno z [5] | 13 |
| Obr. 3: Princip napařování [2]..... | 14 |
| Obr. 4: Rozdělení PVD – napařování, převzato a upraveno z [5]..... | 14 |
| Obr. 5: Schéma magnetronového napařování, převzato a upraveno z [9] | 15 |
| Obr. 6: Iontové plátování [6] | 16 |
| Obr. 7: Princip iontové nitridace [3]..... | 18 |
| Obr. 8: Zařízení pro iontovou nitridaci [2] | 19 |
| Obr. 9: Složení nitridační vrstvy [3] | 20 |
| Obr. 10: Složení plynu a struktura iontově nitridované vrstvy [13] | 20 |
| Obr. 11: Fázový diagram CrN [16]..... | 22 |
| Obr. 12: Scratch test, převzato a upraveno z [29]..... | 27 |
| Obr. 13: Místa kritického zatížení [28]..... | 28 |
| Obr. 14: Vyhodnocení vtisků [28] | 29 |
| Obr. 15: Intendační křivky a vpichy[30] | 30 |
| Obr. 16: Profil vpichu při zatížení a po zatížení [30] | 30 |
| Obr. 17: Popouštěcí diagram oceli Böhler K110 [31] | 31 |
| Obr. 18: Zařízení Flexicoat 850 Hauzer [32]..... | 32 |
| Obr. 19: Detail povlakovací komory [32]..... | 32 |
| Obr. 20: Metalografická pila MSX 25 [32] | 34 |
| Obr. 21: Metalografická pila MTH Mikron 3000 [32] | 34 |
| Obr. 22: Lis LECO PR-4 [32]..... | 34 |
| Obr. 23: Bruska/leštička GPX 300 [32]..... | 34 |
| Obr. 24: Elektronový mikroskop JSM 7600F [32] | 35 |
| Obr. 25: Zařízení použitá na měření adheze [32] | 35 |
| Obr. 26: Nanotvrdoměr NanoTest [32]..... | 36 |
| Obr. 27: Povrch povlaku Cr o tloušťce 6 μm | 37 |
| Obr. 28: Povrch povlaku Cr o tloušťce 6 μm (detail)..... | 37 |
| Obr. 29: Povrch povlaku Cr o tloušťce 20 μm | 38 |
| Obr. 30: Povrch povlaku Cr o tloušťce 20 μm (detail) | 38 |

| | |
|--|----|
| Obr. 31: Povrch povlaku CrN | 38 |
| Obr. 32: Povrch povlaku CrN (detail) | 38 |
| Obr. 33: Lomové plochy povlaků | 39 |
| Obr. 34: Průběh obsahu dusíku v povlaku Cr 6 μm | 40 |
| Obr. 35: Grafické znázornění průběhu obsahu dusíku v povlaku Cr 6 μm | 41 |
| Obr. 36: Průběh obsahu dusíku v povlaku Cr 20 μm | 41 |
| Obr. 37: Grafické znázornění průběhu obsahu dusíku v povlaku Cr 20 μm | 42 |
| Obr. 38: Vryp po Scratch test na vzorku | 43 |
| Obr. 39: Jednotlivé snímky z Scratch testu u povlaku..... | 44 |
| Obr. 40: Vtisky po zkoušce Mercedes test | 46 |

Seznam tabulek:

| | |
|--|----|
| Tab. 1: Chemické složení oceli Böhler K110 | 31 |
| Tab. 2: Parametry magnetronového naprašování Cr | 33 |
| Tab. 3: Parametry iontové nitridace | 33 |
| Tab. 4: Parametry reaktivního magnetronového naprašování CrN | 33 |
| Tab. 5: Naměřené hodnoty nanotvrdostí povlaků | 46 |

Literatura

- [1] Současnost a trendy povlakování technologií PVD. *MM PRŮMYSLOVÉ SPEKTRUM*. [Online] 23. Duben 2003. [Citace: 1. Červen 2017.] <http://www.mmspektrum.com/clanek/soucasnost-a-trendy-povlakovani-technologiei-pvd.html>.
- [2] PODJUKLOVÁ, J. *Speciální technologie povrchových úprav I*. Dotisk. Ostrava: VŠB - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, 1997. ISBN 80-7078-235-8.
- [3] SUCHÁNEK, V., STIBALOVÁ, H. a KREIBICH, V. *Speciální technologie povrchových úprav*. Praha : Vydavatelství ČVUT, 1993. ISBN 80-01-01018-X.
- [4] SEDLÁČEK, V. *Povrchy a povlaky kovů*. Praha : Vydavatelství ČVUT, 1992. ISBN 80-01-00799-5.
- [5] PVD Coating Technology. *HAUZER TECHNO COATING*. [Online] ©2016. [Citace: 20. 12. 2016.] Dostupné z <http://www.hauzertechnocoating.com/en/plasma-coating-explained/pvd-coating-technology/>.
- [6] JURČI, P. *Nástrojové oceli ledeburitického typu*. Praha : Vydavatelství České vysoké učení technické v Praze, 2009. ISBN 978-80-01-04439-1.
- [7] Magnetron Sputtering. *HAUZER TECHNO COATING*. [Online] ©2016. [Citace: 21. 12. 2016.] Dostupné z <http://www.hauzertechnocoating.com/en/plasma-coating-explained/magnetron-sputtering/>.
- [8] SCHMIDTOVÁ, T. Magnetronové naprašování. *Chempoint*. [Online] Masarykova univerzita- Ústav fyzikální elektroniky, 15. 02. 2012. [Citace: 10. 12. 2016.] Dostupné z <http://www.chempoint.cz/magnetronove-naprasovani>.
- [9] Reflect Glass Magnetron Sputtering Coating Line. *GSM Gold Stone Group*. [Online] ©2015. [Citace: 10. 12. 2016.] Dostupné z <http://www.gsmgroup.cn/en/product/Magnetron-Sputtering-Coating-Line-For-Reflect-Glass.html>.
- [10] Iontové plátování: nanášení vrstev pomocí páry. *Technický týdeník*. [Online] 05. 11. 2014. [Citace: 10. 12. 2016.] Dostupné z http://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv-technik/iontove-platovani-nanaseni-vrstev-pomoci-pary_27770.html.
- [11] PTÁČEK, L. *Nauka o materiálu II*. Brno : Vydavatelství CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3

- [12] KRAUS, V. *Tepelné zpracování a slinování*. Plzeň : Vydavatelství Západočeská univerzita v Plzni, 2013. ISBN 978-80-261-0260-1.
- [13] MACEK, K., ZUNA, P. a JANOVEC, J. *Tepelné zpracování kovových materiálů*. Praha : Vydavatelství České vysoké učení technické v Praze, 2008. ISBN 978-80-01-04186-4.
- [14] ZUMBILEV, I. A. ION NITRIDING OF CONSTRUCTION STEELS. *Annals of the Faculty of Engineering Hunedoara* [online]. **2015**. 13.4 Dostupné z: <https://search.proquest.com.ezproxy.techlib.cz/docview/1734599974?pq-origsite=summon>
- [15] AOUADI, S.M., GORISHNYI, T.Z., SCHULTZE, D.M., ROHDE, S.L. Control and monitoring of growth of chromium nitride coatings using in-situ spectroscopic ellipsometry, *Surface and Coatings Technology*, Volume 153, Issue 1, 1 April 2002, Pages 1-9, ISSN 0257-8972
- [16] Calculated Cr-N phase diagram. *MTDATA – Phase Diagram Software from the National Physical Laboratory*. [Online] 12. Listopad 2010. [Citace: 1. Duben 2017.] <http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/crn.htm>.
- [17] MAYRHOFER, P.H., TISCHLER, G., MITTERER, C. Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr–N coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, Volumes 142–144, July 2001, Pages 78-84, ISSN 0257-8972
- [18] SEOK, J.W., JADEED, N.M., LIN, R.Y. Sputter-deposited nanocrystalline Cr and CrN coatings on steels, *Surface and Coatings Technology*, Volume 138, Issue 1, 2 April 2001, Pages 14-22, ISSN 0257-8972
- [19] TU, J.N., DUH, J.G., TSAI, S.Y. Morphology, mechanical properties, and oxidation behavior of reactively sputtered Cr–N films, *Surface and Coatings Technology*, Volumes 133–134, November 2000, Pages 181-185, ISSN 0257-8972
- [20] BEER, P., DJOUADI, M.A., MARCHAL, R., SOKOLOWSKA, A., LAMBERTIN, M., CZYZNIEWSKI, A., PRECHT, W. Antiabrasive coatings in a new application—wood rotary peeling process, *Vacuum*, Volume 53, Issue 1, 1999, Pages 363-366, ISSN 0042-207X
- [21] MAYRHOFER, P.H., WILLMANN, H., MITTERER, C. Oxidation kinetics of sputtered Cr–N hard coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volumes 146–147, September–October 2001, Pages 222-228, ISSN 0257-8972

- [22] PURUSHOTHAM, K.P., WARD, L.P., BRACK, N., PIGRAM, P.J., EVANS, P., NOORMAN, H., MANORY, R.R. Wear behaviour of CrN coatings MEVVA ion implanted with Zr, *Wear*, Volume 257, Issues 9–10, November 2004, Pages 901-908, ISSN 0043-1648
- [23] YAO, S.H., SU, Y.L., KAO, W.H., CHENG, K.W. Evaluation on wear behavior of Cr–Ag–N and Cr–W–N PVD nanocomposite coatings using two different types of tribometer, *Surface and Coatings Technology*, Volume 201, Issue 6, 4 December 2006, Pages 2520-2526, ISSN 0257-8972
- [24] KACIULIS, S., MEZZI, A., MONTESPERELLI, G., LAMASTRA, F., RAPONE, M., CASADEI, F., VALENTE, T., GUSMANO, G. Multi-technique study of corrosion resistant CrN/Cr/CrN and CrN : C coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volume 201, Issues 1–2, 12 September 2006, Pages 313-319, ISSN 0257-8972
- [25] FUENTES, G.G., DÍAZ DE CERIO, M.J., GARCÍA, J.A., MARTÍNEZ, R., BUENO, R., RODRÍGUEZ, R.J., RICO, M., MONTALÁ, F., QIN, Y. Gradient CrCN cathodic arc PVD coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volume 203, Issues 5–7, 25 December 2008, Pages 670-674, ISSN 0257-8972
- [26] ŞEN, Y., ÜRGEN, M., KAZMANLI, K., ÇAKIR, A.F. Stripping of CrN from CrN-coated high-speed steels, *Surface and Coatings Technology*, Volume 113, Issues 1–2, 12 March 1999, Pages 31-35, ISSN 0257-8972
- [27] MACEK, K., HNILICA, F. a STARÝ, V. *Experimentální metody v materiálovém inženýrství*. Praha : Nakladatelství ČVUT , 2008. ISBN 978-80-01-03934-2
- [28] SOSNOVÁ, M. *Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně-kohezivního a tribologického chování*. [Online] 2006. [Citace: 15. Červen 2017.] https://www.opi.zcu.cz/FRVS_zprava_dalsi_studium_sosnova.pdf.
- [29] *PVD Coatings*. [Online] [Citace: 1. Červenec 2017.] <https://www.pvd-coatings.co.uk/pvd-coating-technology/testing-equipment/scratch-tester/>.
- [30] SAVKOVÁ, J. a BLÁHOVÁ, O. *Nanoindentačné merania tenkých vrstiev-princípy, metódy, vplyvy*. [Online] 2006. [Citace: 15. Červen 2017.] https://www.kme.zcu.cz/download/seminar/savkova_nanoindentace_25_10_2006.pdf.
- [31] Nástrojové oceli pro práci za studena. *Böhler*. [Online] [Citace: 25. Červen 2017.] <http://www.bohler.cz/czech/files/downloads/K110.pdf>.
- [32] *Ústav materiálového inženýrství*. [Online] [Citace: 1. Červenec 2017.] <http://umi.fs.cvut.cz/veda-a-vyzkum/laboratore/>.