



ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ
KATEDRA MATERIÁLŮ A STROJÍRENSKÉ METALURGIE

Studijní program: **Doktorský studijní program P2301**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie 3911V016**

DISERTAČNÍ PRÁCE

k získání akademického titulu doktor

VLASTNOSTI A MIKROSTRUKTURA TENKÝCH VRSTEV TiAlSiN

Autor: Ing. Jarmila Savková
Školitel: doc. Ing. Olga Bláhová, PhD.

Plzeň 2014

Anotácia

Predkladaná práca sa zaoberá hodnotením vlastností tenkých oteruvzdorných vrstiev na báze TiAlSiN deponovaných na nástrojové ocele pre prácu za studena. Tvrdé vrstvy, najmä nitridy prechodných kovov, sú extenzívne využívané v priemysle na nástroje, formy a rôzne mechanické časti na zvýšenie životnosti a výkonu nástrojov. Cieľom týchto povrchových úprav obrábacích nástrojov je získanie tvrdej oteruvzdornej vrstvy, čím sa dosiahne zníženie intenzity opotrebenia nástroja. Zvýšenie trvanlivosti nástroja vedie k významnej úspore nákladov, pričom komplexné pôsobenie povlaku v mieste kontaktu nástroj – opracovávaná súčasť umožňuje výrazne zvýšiť technologické parametre obrábacieho procesu. Cieľom práce bolo hodnotenie mikroštruktúry a mechanických vlastností zvolených vrstiev. Skúmané vrstvy boli testované v praxi pre obstrihávaní plechov z niklových zliatin aby bolo možné zhodnotiť vlastnosti a vhodnosť pre dané účely.

Rešeršná časť obsahuje prehľad vrstiev na báze TiN a metódy depozície tenkých vrstiev. Na túto kapitolu nadväzuje prehľad metód hodnotenie vlastností tenkých oteruvzdorných vrstiev ako je nanoindentácia, rtg. difrakcia, tribologické metódy a hodnotenie kohezie – adhezívnych vlastností. Ďalej prehľad metód delenia materiálov a vlastností niklu z zliatin na bázi niklu.

Experimentálny program bol rozdelený na etapy, ktoré zahŕňali výber vhodného typu ocelí pre substrát zvolených vrstiev, ich tepelné spracovanie a hodnotenie mikroštruktúry po tepelnom spracovaní. V druhej etape bol skúmaný základný set tenkých vrstiev deponovaných podľa zvolenej matice so zameraním na výber vrstiev pre podrobnejšie hodnotenie. Tretia etapa bola zameraná na hodnotenie vybranej kombinácie vrstva – substrát ako aj testovanie zvolených vrstiev v praxi pri strihaní s cieľom odporučiť vhodnú kombináciu pre konkrétnu aplikáciu v praxi.

Kľúčové slová: TiAlSiN, tribológia, tenké vrstvy, nanoindentácia, delenie materiálov

Anotation

The present work deals with the evaluation of properties of wear resistant thin TiAlSiN films deposited on cold work tool steels. Thin hard films, particularly transition metal nitrides are extensively used in industry for different kind of tools, moulds and various mechanical parts to increase the lifetime. The purpose of these coatings is to reduction of tool wear and to increase the lifetime. Increase the durability of the tool results in a significant cost savings. Aim of this work was to study the microstructure and mechanical properties of TiAlSiN thin films. Investigated films were tested in industry for slitting of nickel based sheets in order to evaluate the properties and suitability for a given conditions.

The literature search covers TiN based thin film and their deposition methods as well as description of their properties and application field. This chapter is followed by an overview of various methods for evaluation of thin films properties as nanoindentation X-ray diffraction, tribology testing and thin film - substrate adhesion. The last part deals with an overview of the slitting and cold work processes and properties of the nickel and nickel-based alloys.

The experimental program was divided into three stages, the first stage deals with the selection of the steel substrate included heat treatment and evaluation microstructure after heat treatment. In the second stage has been studied primary set of thin films based on deposition condition matrix. It focused on the selection of promising films for detailed study. The aim of the third stage was to evaluate the chosen combination of steel and thin hard film. Selected films were tested in industry process for slitting the nickel based thin sheets to recommending appropriate combination for a specific application in practice.

Prehlásenie

Predkladám k hodnoteniu dizertačnú prácu na téma: „Vlastnosti a mikroštruktúra TiAlSiN vrstiev“, vypracovanú na záver môjho štúdia v doktorskom študijnom programe v odbore: Materiálové inžénýrství a strojírenská metalurgie“ na Fakultě strojní Západočeskej univerzity v Plzni.

Prehlasujem, že som predloženú dizertačnú prácu vypracovala samostatne s použitím vymenovanej literatúry a bibliografických odkazov. Práca bola vytvorená v súlade s predpismi pre vypracovanie dizertačných prác.

Predložená dizertačná práca je duševným vlastníctvom autora, Západočeskej univerzity v Plzni, ktorej súhlas podmieňuje využitie výsledkov tejto práce.

Dizertačná práca bola riešená s využitím prístrojovej techniky projektu CENTEM s registračným číslom CZ.1.05/2.1.00/03.0088, ktorý je spolufinancovaný z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI.

V Plzni dňa 12. 9. 2014

Upozornenie

Využitie a spoločenské uplatnenie výsledkov dizertačnej práce, vrátane uvedených vedeckých poznatkov alebo akékoľvek nakladanie s nimi, je možné výhradne na základe autorskej zmluvy a súhlasu Fakulty strojní a NTC, Západočeskej univerzity v Plzni.

Pod'akovanie

Velké pod'akovanie patrí mojim vedúcim doc. Ing. Olge Bláhovej PhD. a doc. Ing. Pavlovi Šuttovi PhD. za všestrannú podporu odborné vedenie, trpezlivosť a cenné rady. Moje pod'akovanie ďalej patrí všetkým kolegom z NTC a Katedry materiálov a mojej rodine a blízkym za ich podporu a trpezlivosť. Špeciálne pod'akovanie patrí Dr. Michalovi Kolegovi a Dr. Janovi Říhovi za pomoc s rtg. difrakciou a Ing. Marcele Čekalovej za pomoc s rtg. fluorescenciou.

Obsah

1	Úvod	1
2	Metódy depozície tenkých vrstiev	3
2.1	Fyzikálna depozícia vrstiev	3
2.1.1	Depozícia vrstiev naprašovaním	3
2.1.2	Depozícia vrstiev naparováním	4
2.1.3	Všeobecná charakteristika zariadení pre PVD technológie	7
3	Tenké vrstvy na báze TiN	10
4	Hodnotenie vlastností systémov tenká vrstva substrát	14
4.1	Mikroštruktúra tenkých vrstiev	14
4.1.1	Defekty tenkých vrstiev	17
4.1.2	Metódy hodnotenia chemického a fázového zloženia	19
4.2	Hodnotenie hrúbky tenkých vrstiev	27
4.3	Hodnotenie drsnosti povrchu	28
4.4	Mechanické vlastnosti	29
4.4.1	Adhezívne – kohezívne správanie systému tenká vrstva - substrát	29
4.4.2	Meranie tvrdosti tenkých vrstiev	32
4.4.3	Odolnosť voči opotrebeniu	39
5	Delenie materiálov	43
6	Nikel a jeho zliatiny	46
7	Ciele práce	51
8	Experimentálna časť	53
8.1	Ocele pre prácu za studena	53
8.2	Hodnotenie deponovaných vrstiev	58
8.2.1	Povlakovanie	58
8.2.2	Drsnosť a stav povrchu po depozícii	58
8.2.3	Morfológia povrchu	60
8.2.4	Hrúbka vrstiev	62
8.2.5	Fázové zloženie vrstiev	62
8.2.6	Adhézia deponovaných vrstiev	64
8.2.7	Tvrdosť a modul pružnosti	65

8.3	Hodnotenie vybraných systémov tenká vrstva – substrát	69
8.3.1	Morfológia povrchu	69
8.3.2	Drsnosť a stav povrchu po depozícii	71
8.3.3	Hrúbka vrstiev	72
8.3.4	Adhézia systému tenká vrstva – substrát	72
8.3.5	GDOES	77
8.3.6	Rtg. difrakcia a fluorescencia	78
8.3.7	Tvrdosť a modul pružnosti	81
8.3.8	Tribologické vlastnosti	84
8.3.9	Hodnotenie kotúčových nožníc	88
9	Záver	99
10	Literatúra	100
	Príloha	104

Zoznam použitých skratiek a symbolov

AFM	Atomic force microscopy
BSE	Back scattered electrons
CAPD	Cathodic Arc Plasma Deposition
CBC	Carbon – Based Coatings
CCD	Charge-coupled device
COF	Coefficient of friction
CVD	Chemical Vapor Deposition
DIWT	Dynamic Impact Wear Test
EDS	Energy dispersive spectroscopy
GD-OES	Glow Discharge Optical Emission Spectrometry
ICCD	International Committee for Diffraction Data
ISE	Indentation size effect
LARC®	Lateral Rotating Cathodes
nc-	nano crystalline
PACVD	Plasma Assisted CVD
PAS	Positron Annihilation Spectroscopy
PDF2	Powder diffraction database
PECVD	Plasma Enhanced CVD
PVD	Physical Vapor Deposition
SE	Secondary electrons
SEM	Scanning electron microscopy
T	Transition zone
TEM	Transmission Electron Microscopy
WDS	Wavelength dispersive spectroscopy
XRD	X- ray diffraction
δ	Braggov uhol [°]
μ	Lineárny absorpčný koeficient [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]
μ_m	hmotnostný absorpčný koeficient [$m^2 kg^{-1}$]
c	Polomer trhlín [mm]
ϵ	Tvarová konštanta indentora
d	medzirovinná vzdialenosť [nm]
E, E_r, E_{IT}	Modul pružnosti, redukovaný modul pružnosti, Indentačný modul pružnosti [GPa]
h	Hĺbka preniknutia indentora [nm]
H, H_{IT}	Tvrdosť, indentačná tvrdosť [GPa]
K_{IC}	lomová húževnatosť [mm]
L_C, L_S	kritickú silu [N]
R_a, R_z	Priemerná aritmetická odchýlka profilu, Najväčšia výška profilu [μm]
Re	Medza klzu [MPa]
S	Kontaktná tuhosť [K]
t	Hĺbka preniknutia rtg. žiarenia [μm]
T_m	bod topenia [K]
T_s	teplota substrátu [K]
U_s	predpätie substrátu [V]

u_z	Rýchlosť iónov [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
V	Iónový potenciál [V]
V_H	Napätie [V]
V_K	katódový úbytok []
W_e	vratná časť deformačnej práce [J]
W_p	nevratná časť deformačnej práce [J]
Z	Náboj atómu
θ	uhol difrakcie úhel [$^\circ$]
λ	vlnová dĺžka rtg. žiarenia [nm]
ρ	hustoty [kg/m^3]
u	Poissonovo číslo

1. Úvod

Tvrđé vrstvy, najmä nitridy prechodných kovov, sú často používané na rezné nástroje, formy a rôzne mechanické časti na zvýšenie životnosti a výkonu nástrojov. Prvé povlakované nástroje sa dostali na trh v roku 1975, vrstva TiC bola deponovaná metódu CVD (Chemical Vapour Deposition), dva roky na to sa na trhu objavila vrstva TiN. V roku 1975 sa na trhu objavili aj povlaky Al_2O_3 . PVD (Physical Vapour Deposition) vrstvy TiN sú známe od roku 1950, ale komerčne sa začali využívať až od roku 1980. Tento časový posun bol spôsobený najmä citlivosťou preddepozičného spracovania substrátu na príľnavosť vrstiev, spôsob upnutia a malú depozičnú dávku. Toto spôsobovalo, že PVD povlakovanie nebolo tak komerčne atraktívne pre veľkovýrobu ako CVD metódy. Od roku 1970 bolo vyvinutých veľa vrstiev (od TiN cez CrN, ZrN, Ti-Al-N, Ti-Cr-N) so širokým uplatnením v priemysle a technickom použití a tieto tvrdé vrstvy zohrali v povrchovom inžinierstve dôležitú úlohu v posledných dvoch desaťročiach.

V súčasnosti sa PVD vrstvy používajú najmä na nástroje pre vrtanie, rezanie závitov, sústruženie a frézovanie, kde je potrebná ostrá rezná hrana (polomer $< 10\mu m$) a kde dochádza pri práci k adhézii medzi opracovávaným materiálom a nástrojom. V dnešnej dobe tvoria vrstvy vytvárané metódu PVD väčšiu časť trhu, najmä z nasledujúcich dôvodov:

- PVD technológie, ako je oblúkové naparovanie a magnetronové naprašovanie, poskytujú výbornú a reprodukovateľnú príľnavosť.
- Celkový trend v obrábaní kovov sa mení v prospech nárastu množstva presného dokončovania, narastajú požiadavky na ostrú reznú hranu s vysokou pevnosťou.
- Nárast objemu nástrojov zo spekaných karbidov pre vrtanie a frézovanie, namiesto rýchloreznej ocele, a vývoj nových nástrojov zo spekaných karbidov špeciálne vhodných pre PVD depozíciu.

Cieľom týchto povrchových úprav obrábacích nástrojov je získanie tvrdej oteruvzdornej vrstvy, čím sa dosiahne zníženie intenzity opotrebenia nástroja a tým zvýšenie jeho trvanlivosti. Zvýšenie trvanlivosti nástroja vedie k významnej úspore nákladov, pričom komplexné pôsobenie povlaku v mieste kontaktu nástroj – opracovávaná súčasť umožňuje výrazne zvýšiť technologické parametre výrobného procesu. Na zlepšenie vlastností vrstiev sa používajú dva prístupy: pridanie legujúcich prvkov ako je uhlík, kremík, bór a chróm, alebo vytváranie nanoštruktúrnych vrstiev. Aktuálny záujem sa sústreďuje na nanoštruktúrne super tvrdé vrstvy s tvrdosťou vyššou ako 40 GPa, nízkym koeficientom trenia a zvýšenou termodynamickou stabilitou [1]. Viaczložkové vrstvy zložené z rôznych kovových a nekovových prvkov spájajú výhody jednotlivých zložiek a vedú k ďalšiemu zlepšovaniu vlastností vrstiev. Pretože správanie sa povlakovaných súčastí závisí od vlastností vrstiev, od vlastností substrátu a od pevnosti ich spojenia (adhézie), je treba hodnotiť ich vlastnosti komplexne.

Práca je zameraná na aplikáciu tenkých tvrdých vrstiev na nástrojové ocele pre prácu za studena. V minulosti bola omnoho väčšia pozornosť venovaná štúdiu tenkých oteruvzdorných vrstiev deponovaných na rýchlorezných oceliach, vzhľadom na prevládajúce aplikácie v oblasti rezných nástrojov. V posledných rokoch sa ťažisko mnohých výskumných prác presúva na ďalšie rozširovanie uplatnenia tenkých vrstiev, a to i smerom k nástrojovým oceliam na tvárnenie. V porovnaní s rýchloreznými ocelami, spekanými karbidmi alebo keramickými materiálmi používanými pre rezné nástroje, ocele na tvárnenie sú schopné znášať nižšie zaťaženia, tzn. dávajú menšiu mechanickú podporu

tenkým a krehkým vrstvám. V snahe dosiahnuť čo najlepšie exploatačné vlastnosti tvrdých, resp. tvrdých klzných vrstiev, povlakovaný povrch musí byť schopný znášať aplikované zaťaženie. Inými slovami, substrát by mal predstavovať dostatočnú oporu pre tvrdú krehkú vrstvu tak, aby funkčné vlastnosti nástroja zostali nezmenené pri pôsobení normálových a tangenciálnych síl pôsobiacich v systéme.

Cieľom práce je hodnotenie mikroštruktúry a mechanických vlastností vybraných TiAlSiN vrstiev pripravených katódovým oblúkovým naparovaním. Tento typ vrstiev je vhodné pre aplikáciu na nástrojových oceliach určených na prácu za studena teda napr. delenie materiálov, lisovanie a pod. Skúmané vrstvy boli testované v praxi pre obstrihávaní plechov z niklových zliatin aby bolo možné zhodnotiť vlastnosti a vhodnosť vrstiev pre dané účely. Súčasnú prácu skúmajú zmeny v mechanických vlastnostiach pri legovaní TiAlN vrstiev kremíkom a ukazujú ako formovanie multivrstiev vplýva na tvorbu trhlín u týchto vrstiev. Legovanie TiAlN pomocou Si vedie k výraznému zvýšeniu tvrdosti spôsobenej zjemnením veľkosti zrn popisanej Hall Petchovym efektom [2, 10]. V priebehu posledných rokov, nové vývojové trendy dovolili významné zlepšenie kvality týchto vrstiev. Metastabilné TiAlN materiály nielen vykazujú lepšiu vysokoteplotnú oxidačnú odolnosť v porovnaní s TiN a lepšie rezné správanie umožňujúce použitie vyšších rezných rýchlostí, ale aj veľmi zaujímavé fyzikálne vlastnosti. Pridanie Si do TiAlN vrstiev má za následok výrazné zjemnenie štruktúry a zlepšenie mechanických vlastností.

2. Metódy depozície tenkých vrstiev

Pre depozíciu tenkých vrstiev sa používa veľké množstvo rôznych techník. Dvomi najdôležitejšími sú chemická (CVD) a fyzikálna (PVD) depozícia. Chemická depozícia vrstiev (Chemical Vapour Deposition) je založená na princípe chemickej syntézy prvkov vrstvy z plynnej fázy pri teplotách okolo 1000°C. Reakčné zložky sú privádzané v plynnej fáze, za vysokých teplôt sa rozkladajú a vrstva vzniká na povrchu substrátu heterogénnou reakciou. Nevýhodou tejto metódy je vysoká teplota depozičného procesu, a teda problematická použiteľnosť u rýchlorezných ocelí, u ktorých by teplota depozície mohla spôsobiť tepelnú degradáciu základného materiálu nástroja alebo súčiastky. Pri fyzikálnych metódach depozície (Physical Vapour Deposition) sú atómy materiálu získavané fyzikálnymi metódami, a to buď naparovaním alebo naprašovaním. Ďalšie technológie kombinujú fyzikálno-chemickú metódu ako napríklad PACVD (Plasma Assisted CVD) alebo PECVD (Plasma Enhanced CVD). Plazmochemické vytváranie tenkých vrstiev zahŕňa všetky reaktívne procesy s asistenciou plazmy. Tenké vrstvy sa na povrchu substrátu vytvárajú v dôsledku fyzikálne – chemických procesov prebiehajúcich v objeme plazmy (homogénne reakcie) a priamo na rozhraní medzi plazmou a povrchom substrátu (heterogénne reakcie). Plazmatické prostredie umožňuje efektívny spôsob iniciácie chemických reakcií, ktoré síce prebiehajú medzi ťažkými časticami (iónmi, molekulami, atómami, radikálmi), ale hlavnú rolu pri vytváraní chemicky aktívnych častíc hrajú elektróny, ktoré vzhľadom k nízkej hmotnosti dosahujú podstatne vyššie rýchlosti a akumulujú dostatočnú kinetickú energiu pre udržovanie nepružných zrážok s neutrálnymi molekulami. Plazmochemické reakcie vedúce k vytváraniu vrstvy na substrátoch v plazme môžu teda prebiehať pri pomerne nízkych teplotách a tomu odpovedá aj možnosť udržania nízkej teploty substrátu [1].

2.1 Fyzikálna depozícia vrstiev

Fyzikálne vytváranie tenkých vrstiev patrí v praxi medzi najpoužívanejšie metódy. Pri PVD technológiách sú atómy získavané fyzikálnymi procesmi ako je naparovanie a naprašovanie. PVD technológie sú charakteristické nanášaním tenkých vrstiev pri zníženom tlaku (obvykle 0,1 až 1 Pa) a nízkych pracovných teplotách (obvykle pod 550°C). To umožňuje vytváranie tenkých, tvrdých oteruvzdorných vrstiev na nástrojových oceliach, súčiastkach z hliníka, hliníkových zliatin a pod.

2.1.1 Depozícia vrstiev naprašovaním

Naprašovanie je založené na rozprašovaní katódy dopadom urýchlených častíc (obvykle iónov) a kondenzáciou častíc na substráte. Pri určitom parciálnom tlaku argónu sú elektróny prítomné v systéme urýchľované elektrickým poľom na svojej dráhe ionizujú atómy argónu na ióny Ar^+ , Ar_2^+ , ... Tieto relatívne ťažké ióny, urýchlené elektrickým poľom, dopadajú na zápornú elektródu – katódu (terč) a vyrážajú z nej atómy, ktoré dopadajú na substrát, kde môžu kondenzovať. Energia naprašovaných častíc je všeobecne vyššia ako v prípade naparovania. Ióny argónu, dopadajúce na katódu, uvoľňujú z nej zároveň s naprašovaným materiálom aj elektróny, čím sa proces udržiavania tlejivého výboja reprodukuje.

Hlavnými prednosťami naprašovania pred naparovaním sú:

- pomerne presné prenesenie zloženia terča do naprašenej vrstvy;
- homogénna depozícia vrstiev;
- vplyvom neprítomnosti makročastíc deponovaného kovu hladký povrch.

Naprašovanie má okrem výhod aj celý rad nevýhod ako napr.:

- menšia rýchlosť depozície;
- poškodenie vytvárajúcej vrstvy elektrónovým bombardovaním (u diódových a triódových systémov);
- vplyvom neprítomnosti makročastíc väčšie pnutia vo vrstve, ktoré zhoršujú adhezívno - kohézne správanie systému substrát – vrstva [17].

2.1.2 Depozícia vrstiev naparovaním

Naparovanie vrstiev je založené na odparovaní materiálu vo vákuu a kondenzácii vzniknutých pár na substráte. Všeobecne môžeme proces naparovania vrstiev rozdeliť na tri základné etapy [2, 65]:

- vytváranie pár materiálu (oblasť zdroja),
- transport častíc od zdroja k substrátu (objemové procesy),
- tvorba vrstvy (oblasť substrátu).

K vyparovaniu kovov je možné využiť elektrický oblúk dvomi základnými spôsobmi:

- vyparovaním anódy: ohrev elektrónmi
 - systémy pracujúce s plazmovou katódou s charakteristickým nízkym napätím;
 - systémy s oblúkovým výbojom so studenou katódou s ohrevom a vyparovaním anódy.
- vyparovaním katódy (CAPD – Cathodic Arc Plasma Deposition)
 - v katódových škvrnách – výboj so studenou katódou;
 - z ohriatej katódy – tzv. D oblúk.

Katódové oblúkové naparovanie

Pri katódovom oblúkovom naparovaní je materiál oblúkom odparený z katódy a následne ionizovaný. Ionizovaný materiál je urýchlený smerom k substrátu záporným predpätím, cestou k substrátu ionizuje aj atómy plynnej atmosféry (obvykle N₂, Ar..), na povrchu vytvárajú tieto atómy reakciami vlastnú deponovanú vrstvu. Katódové oblúkové naparovanie dominuje ako metóda prípravy tenkých vrstiev kvôli vysokému stupňu ionizácie atómov, čo má výrazný vplyv na nukleáciu vrstvy, rast a účinné využitie predpätia substrátu. Procesy, pri ktorých sa uvoľňujú elektróny zahŕňajú prudké, nestacionárne premeny, ktoré môžu zničiť zdroj emisie elektrónov. Okamžitý tlak plazmy v katódovej škvrne rádovo presahuje atmosférický tlak. Preto nie je prekvapujúce, že katódové procesy pozorované vo vákuu je možné aplikovať aj pre oblúkový výboj v prítomnosti plynu medzi elektródami. Plyn má vedľajšie efekty najmä na povrchový stav katódy. Katódový oblúk môže fungovať vo viacerých módoch, predovšetkým v móde so žhavenou katódou, ten je charakteristický termickou emisiou elektrónov, ktorá nastane pri veľmi vysokých teplotách katódy. Anóda nemusí byť len pasívnym „zberačom“ elektrónov ale môže emitovať plazmu a paru. V prípade katódového oblúku s tzv. studenou katódou plazma vytvára nestacionárnu katódovú škvrnu [3].

Prúdovo napät'ovou charakteristikou oblúkového výboja je nízke napätie (približne -20 V) a vysoký prúd (50-500 A). Emisia elektrónov v dôsledku zohriatia katódy iónovým bombardom a Joulovým teplom, u samoudržateľného oblúkového výboja, ionizuje kovovú paru v ustálenom režime. Elektróny sú urýchlené katódovým úbytkom a ionizujú kovovú paru pri ustálenom stave procesu. Atómy vyparené vysokou teplotou sú ionizované elektrónmi urýchľovanými poklesom napätia v katóde. Na zapálenie oblúkového výboja je potrebná vysoká miestna ionizácia katódového povrchu, čím nastane tepelná emisia elektrónov spôsobená iónovým bombardom. Toto je možné dosiahnuť pomocou vysokonapät'ového preskoku iniciovaného mechanicky [5, 65].

Katódový proces je podstatou katódového oblúkového deponovania. Plazmový „zdroj“ alebo „pripojenie“ na katódu je lokalizované v katódovej škvrne mikrónových rozmerov. Pohyb katódovej škvryny po povrchu môže byť náhodný alebo riadený magneticky. Obvyklá veľkosť katódovej škvryny je 10-100 μm v priemere, dosahuje teplotu okolo 15 000°C a pohybuje sa s rýchlosťou okolo 1-10 m/s. Pokiaľ prúd oblúka narastie nad cca 100 A dochádza k rozštiepeniu na viacero oblúkov. Externé magnetické pole ovplyvňuje rýchlosť a smer oblúka. Prúd iónov opúšťajúci katódu tvorí asi 7-10% celkového prúdu oblúka pre veľkú oblasť materiálov katód.

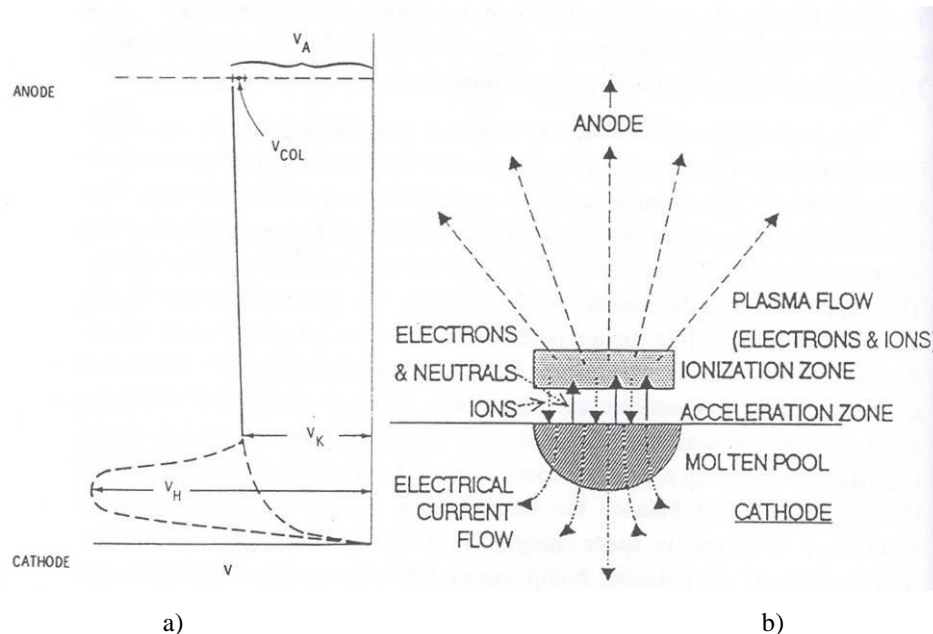
Plazmové oblúky sú plne ionizované s vysoko energetickými iónmi, podporujú adhéziu a tvorbu kompaktnej vrstvy, čo má priaznivé dôsledky na tvrdosť, pružnosť, index lomu atď. Samozrejme sa vyskytujú nevýhody a problémy. Vrstva môže byť pod nadmerným tlakovým pnutím, čo môže viesť až k delaminácii vrstvy, častejším problémom je ale tvorba makročastíc.

Hlavnou veličinou je prúdová hustota katódovej škvryny. Rozloženie prúdovej hustoty predurčuje rozloženie hustoty výkonu, čo zase riadi všetky procesy elektrónovej emisie, fázovej premeny a tvorby plazmy [3]. V katódových škvrnách dochádza k emisii elektrónov a ďalej k vyparovaniu materiálu katódy vo forme atómov, iónov a makročastíc (zhluky atómov uvoľnených vplyvom lokálneho prehriatia). Pomerné zastúpenie jednotlivých zložiek závisí na zložení katódy, jej teplote a čistote, prúde výboja, prítomnosti plynu a pod. Rýchlosť vyparovania je za daných podmienok priamo úmerná prúdu oblúka a koeficientu vyparovania, ktorý závisí od materiálu katódy a mení sa zhruba od 10 do 600 $\mu\text{g } ^\circ\text{C}^{-1}$ [2, 65].

Katódová škvrna sa skladá z interagujúcich aktívnych centier nazývaných aj „fragmenty“ [4]. Prúdová hustota katódovej škvryny je v rozsahu 108 A/cm², s možnosťou vyšších hodnôt v oblasti „fragmentov“ a nižších hodnôt v oblasti blízko škvryny. Nakoľko veľkosť škvryny je ťažké definovať, môže dôjsť k nesprávnemu stanoveniu hodnoty prúdovej hustoty, preto je lepšie používať časovo a priestorovo závislé rozloženie prúdovej hustoty. Pri použití zjednodušenej teórie prúdovej hustoty dostávame stále plošnú hustotu výkonu v rozsahu 109 W/cm² spôsobenú poklesom napätia na katóde v rozsahu 20 V. Táto výkonová hustota je dostatočná pre premenu materiálu katódy z tuhého stavu na plazmu za 10-100 ns. Fázovú transformáciu za takýchto podmienok možno nazvať aj explóziou. Explóziívna fázová transformácia je charakteristická pre katódový oblúk. Elektróny sú emitované súčinnosťou vysokej teploty, vysokého elektrického pola a ionizáciou materiálu katódy. Katódová škvrna plní funkciou zdroja emisie elektrónov a poskytuje podmienky pre nezávislé pôsobenie oblúku pri budení plazmy. Mikroexplózie menia topografiu povrchu a výrazne zohrievajú oblasť pod škvrnou. Okrem zmien miestnej vodivosti sa bude oblasť škvryny zväčšovať s časom v dôsledku tepelnej vodivosti. So zväčšovaním veľkosti škvryny sa znižuje prúdová a výkonová hustota. Objem katódového materiálu premeneného explóziívne sa bude teda s časom znižovať. Následne sa bude

s časom znižovať sila elektrického poľa a hustota výkonu spolu so znižovaním emisie elektrónov. Aktivita katódovej škvry prejde od nanosekundových explózií k pomalšej vyparovacej fáze. Výboj úplne ustane predtým, ako sa vytvorí nový zdroj pomocou mikroexplózie. To, čo sa javí ako makroskopický pohyb katódovej škvry, je skôr popísané ako rýchla sekvencia zapalovania a zhasňania aktívnych škvry v rôznych oblastiach. Vďaka veľmi vysokej hustote elektrického výkonu je kovová plazma, vytvorená v explóznei časti procesu, plne ionizovaná [3].

Vyparovanie materiálu katódy je dôsledok veľmi vysokej miestnej povrchovej teploty v mieste vytvorenia katódovej škvry, v tomto mieste sa vytvorí roztavená oblasť, z ktorej sa vyparuje ako materiál katódy tak je zdrojom emisie elektrónov. Elektróny sú následne urýchľované elektrickým polom a potom sa asi vo vzdialenosti jednej strednej dráhy zrážajú s odpareným materiálom katódy a ionizujú ho. Táto oblasť sa nazýva „ionizačná zóna“ (obr.1).



Obr.1 a) Rozdelenie potenciálu pre potenciálový hrb a dynamiku plynov
b) schematicky náčrt toku častíc v katódovej škvry [6].

Existujú dve teórie pre určovanie iónového potenciálu (V) a energie iónov $E = Z \times V$ kde Z je náboj. Rozloženie napätia je schematicky znázornené na obr. 1. Kvôli gradientom koncentrácie nastáva povrchová difúzia elektrónov a iónov z ionizovaných častí. Tieto elektróny sa pohybujú rýchlejšie ako ióny vytvárajúce pozitívny náboj, ktorý potom samoreguláciou udržuje rovnováhu elektrónového a iónového povrchového toku. Tento kladný náboj, V_H v obr.1, nazývaný aj „potenciálový hrb“, je základom teórie potenciálového hrbu (PH). Z tejto oblasti sú ióny elektrostaticky urýchľované v dvoch smeroch späť na napájaciu energiu katódy a ku katóde, čím udržujú termoemisiu elektrónov z katódy. Ióny sú tiež urýchľované do medzielektrodového priestoru. PH teória vyhovuje pre katódy z čistého kovu, predpokladá, že všetky ióny sa tvoria pri rovnakom napätí V_H , preto ich energia bude úmerná stavu náboja Z ($E_Z = V_H \times Z$). Rýchlosť iónov $u_Z = (2 \times E_Z / m)^{1/2}$, kde m je hmotnosť iónov, je úmerná $Z^{1/2}$. Napätie podľa dynamickej teórie plynov rastie postupne na hodnotu katódového úbytku V_K (nižšia krivka na obr.1). Podľa dynamickej teórie plynov je urýchlenie iónov v medzikatódovom priestore spôsobené tokom zahŕňajúcim kolízie ión - ión a ión - elektrón (označované aj ako ión -

elektrón trenie). Preto energia E pre ióny rovnakého prvku je konštantná, tak ako rýchlosť u , zatiaľ čo napätie klesá s rastom Z . Obe teórie (dynamická teória plynov, teória potenciálového hrbu) sú založené na statickom alebo kvázistatickom charaktere oblúka, zatiaľ čo bežne je jeho životnosť 25-250 ns a pohyb po povrchu katódy je krokový [5].

Oblúkový výboj je charakterizovaný priemerným stavom náboja a jeho rozložením, energiou odparených iónov a napätím oblúka. Za účelom udržania výboja na žiaruvzdornej kovovej katóde je potrebný vyšší príkon na vyvolanie emisie elektrónov. Preto je nevyhnutný väčší katódový úbytok a tento vyšší príkon, ktorý zvýši priemerný náboj a priemernú energiu iónov. To všeobecne znamená, že priemerný náboj, priemerná energia iónov a napätie oblúkového výboja sú nižšie pre kovy s nižším bodom topenia T_m v porovnaní s materiálmi s vysokými hodnotami T_m .



Obr.2 Tvorba makročastíc
v katódovej škvrne
z tekutého materiálu katódy
[6].

Okrem neutrálnych častíc, ktoré sú ionizované v ionizačnej oblasti, sú z katódovej škvry uvoľňované aj makročastice tvorené roztaveným materiálom katódy. Roztavený materiál katódy je na povrchu vytláčaný tlakom iónov urýchľovaných z ionizačnej zóny (obr.2).

Vysoký počet makročastíc môže viesť k zníženiu adhézie a rastúcej drsnosti povrchu deponovanej vrstvy. Je viacero možností ako potlačiť tvorbu makročastíc - použitie materiálov s vysokým bodom topenia, nízky prúd oblúka, vysokú rýchlosť pohybu oblúka po povrchu katódy, zväčšenie vzdialenosti medzi katódou a substrátom a tienenie prúdu oblúka, príp. použitie magnetických filtrov [5].

Makročastice sa môžu vyskytovať až do veľkosti 10 μm v priemere. Menšie častice (0,5-2 μm) majú často guľový tvar, väčšie častice môžu mať tvar tzv. „spletov“. Makročastice na povrchu substrátu alebo vo vrstve fungujú ako nukleačné body pre ďalší rast vrstvy. Tvorba makročastíc je výraznejšia vo vákuu než pri depozícii v dusíkovej atmosfére, pri použití iónového bombardu pred samotnou depozíciou sa na holý povrch substrátu nadeponuje značný počet makročastíc. Bombardovanie iónmi generuje vo vrstve vyššiu koncentráciu porúch a môže viesť k zmene mikroštruktúry zo stĺpkovitej štruktúry, charakteristickej pre zónu I, na štruktúru typickú pre zónu T, ktorá sa vyznačuje vyššou hustotou, vid' kap. 4.1. Pri katódovom oblúkovom naparovaní vrstva obsahuje väčšie zvyškové pnutia, čo môže prispieť k rastu tvrdosti vrstvy, ale i k prípadnému zhoršeniu adhézie. Zároveň ale iónový bombard zvyšuje adhéziu systému tenká vrstva - substrát tým, že odstraňuje nečistoty z povrchu substrátu, zvyšuje pohyblivosť adsorbovaných atómov, zvyšuje tepelnú energiu v povrchovej oblasti a vytvára nukleačné miesta. Ďalšou možnosťou ako vyriešiť problém s makročasticami je vybratie elektrónov z oblúkového výboja za účelom zvýšenia ionizácie argónového tlejivého výboja, ktorý sa používa na čistenie substrátu rozprašovaním.

Efekt iónového bombardovania substrátu pri vysokom predpätím počas depozície môže byť použitý k odstráneniu oxidickej vrstvičky z povrchu pred samotným povlakovaním. Efekt predpätia a iónového bombardovania môže byť využitý aj k ohrevu povrchu. Prúd iónov môže difundovať pod povrch súčiastky a taktiež môže zvyšovať jeho teplotu. Hĺbka penetrácie častíc pod povrch je rôzna. Tento efekt má takisto za následok úpravu rozhrania substrát - tenká vrstva a výrazné zvýšenie adhézie [65].

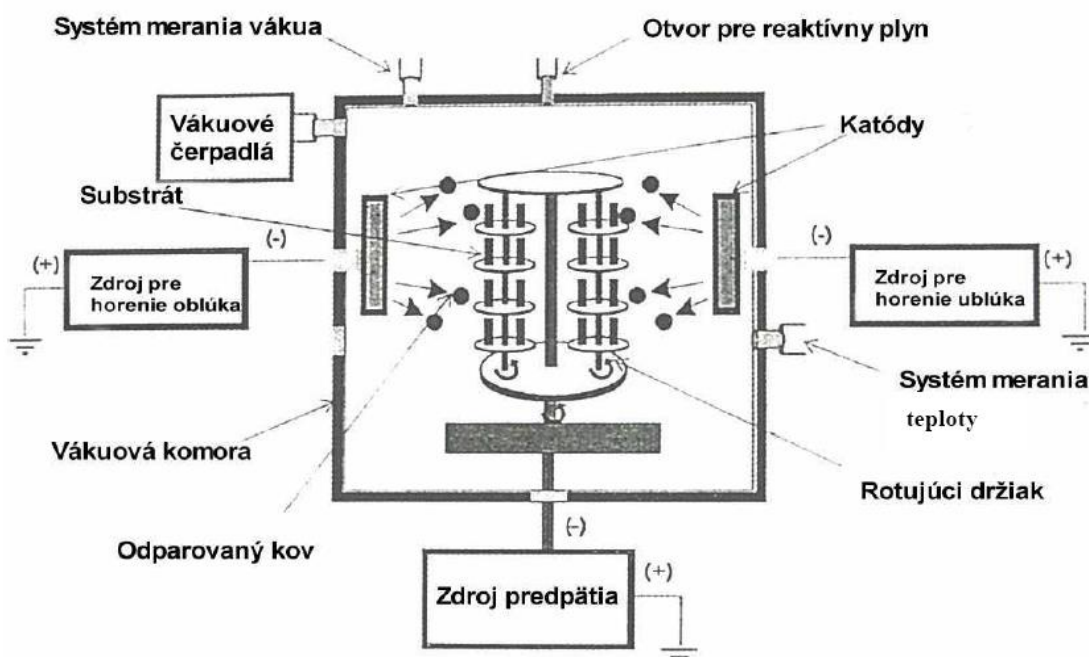
2.1.3 Všeobecná charakteristika zariadení pre PVD technológie

Všeobecne možno zariadenia, umožňujúce vytváranie tenkých tvrdých vrstiev PVD technológiami, charakterizovať ako prístroje s prítomnosťou buď pevného alebo tekutého zdroja najmenej jednej zložky vrstvy, umožňujúce využívať vysoké vákuum a aplikáciu plazmy.

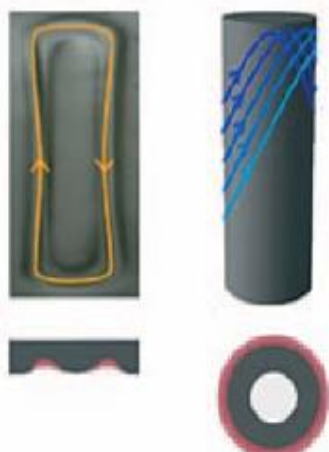
Plazma umožňuje pri napätiach niekoľko sto voltov depozíciu tvrdých zlúčenín titánu (alebo iných prvkov) pri teplotách do 600°C. Súčiastka, ktorá má byť povlakovaná, je umiestnená v blízkosti odparovaného/rozprašovaného terča. PVD proces zväčša prebieha v dvoch krokoch, pričom prvý krok je čistenie s aktiváciou povrchu, ktoré zaručuje dobrú priľnavosť vrstvy. Druhým krokom je bombardovanie deponovaného povrchu iónmi, pričom je vrstva vytváraná reakciou odparovaného/rozprašovaného prvku s ionizovaným inertným plynom, dusíkom alebo amoniakom.

V praxi sa pre tvorbu tvrdých oteruvzdorných vrstiev používajú takmer výhradne tri technológie :

- naparovanie katódovým oblúkom, obr.3;
- naparovanie nízko a vysoko napäťovým elektrónovým zväzkom;
- magnetronové naprašovanie.

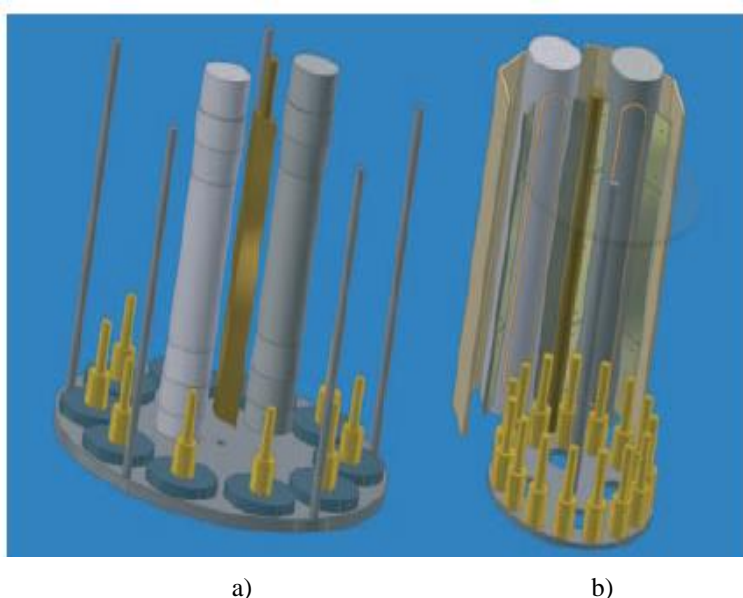


Obr.3 Schéma zariadenia pre katódové oblúkové naparovanie [6]



Obr.4 Plochá a valcová elektróda [7].

U konvenčných PVD zariadení vybavených tzv. planárnymi elektródami (doska, kruh) dochádza použitím silného magnetického pola k nadmernej a sústredenej erózii katódy. Silné magnetické pole zároveň redukuje tvorbu makročastíc, a tým znižuje drsnosť vrstiev. Erózia katód sa momentálne rieši používaním rotujúcich valcových elektród, obr. 4 [7]. Výhody rotujúcej katódy: optimálna adhézia vrstiev a nižšia drsnosť odstránením makročastíc. Pri rotujúcej katóde je pohyb škvryny rýchlejší a konštantný, to vyplýva z pridanej rotácie katódy a vertikálnej oscilácie magnetického pola. Usporiadanie katódového páru s minimálnou vzdialenosťou umožňuje presnú kontrolu nad hrúbkou vrstiev, vytváranie nanoštrukturovaných vrstiev a voľne nastaviteľnú stechiometriu vrstiev [8].



Obr.5 Umiestnenie katód v komore [7].



Obr.6 Spôsob uloženia nástrojov v komore [7].

Vnútročné usporiadanie povlakovacej komory pre oblúkové naparovanie s použitím rotujúcich katód môže byť

v strede komory, centrálne voči povlakovaným substrátom, obr. 5a

na boku komory, mimo držiak substrátov, obr. 5b

kombinované.

Rotácia substrátov, resp. synchronizácia rýchlosti rotácie vo vzťahu k prúdom na elektródach, umožňuje dosahovať optimálne hrúbky najmä u nanovrstiev (5-7 nm), obr. 6.

3. Tenké vrstvy na báze TiN

Tvrdé vrstvy, najmä nitridy prechodných kovov, sú často používané na rezné nástroje, formy a rôzne mechanické časti strojov a zariadení pre zvýšenie životnosti a výkonu nástrojov. Prvé povlakované nástroje sa dostali na trh okolo roku 1975, vrstva TiC bola deponovaná CVD metódou, dva roky na to sa na trhu objavila vrstva TiN. V roku 1975 sa na trhu objavili aj povlaky Al_2O_3 , ich väčší rozmach nastal ale až pri použití H_2S katalyzátora v priebehu depozície okolo roku 1980. PVD depozícia vrstiev TiN bola známa už od roku 1950, komerčné využitie bolo možné ale až po roku 1980; dôvodom bol preddepozíčný proces a dosiahnutie dobrej adhézie medzi substrátom a vrstvou, problematika upnutia substrátov a malá depozíčná dávka. Pre tieto dôvody bola metóda PVD menej ekonomicky atraktívna pre masovú produkciu ako CVD metóda [5].

Od roku 1970 bolo vyvinutých veľa vrstiev (od TiN cez CrN, ZrN, Ti-Al-N, Ti-Cr-N) so širokým uplatnením v priemysle a technickom použití a tieto tvrdé vrstvy zohrali v povrchovom inžinierstve dôležitú úlohu v posledných dvoch desaťročiach. Cez to všetko, aktuálny záujem sa sústreďuje na nanoštruktúrne super tvrdé vrstvy s tvrdosťou vyššou ako 40 GPa, nízkym koeficientom trenia a zvýšenou termodynamickou stabilitou. Najmä nanokompozitné vrstvy sú skúmané a vyvíjané mnohými výskumníkmi ako sľubná alternatíva k tradičným vrstvám kvôli ich pozoruhodným fyzikálnym a mechanickým vlastnostiam [9].

Vo väčšine prípadov sú tvrdé oteruvzdorné vrstvy hrubé iba niekoľko mikrometrov. Ich použitie je však opodstatnené iba vtedy, ak počas procesu depozície neovplyvníme žiadané vlastnosti podkladového substrátu. Tvrdé vrstvy potom môžu chrániť súčiastky s veľmi malou zmenou vlastností základného materiálu, čím vzniká "kompozitný" materiál s modifikovanými vlastnosťami [10].

Pretože správanie sa povlakovaných súčastí závisí od vlastností vrstiev, od vlastností substrátu a od pevnosti ich spojenia (adhézie), je treba hodnotiť ich vlastnosti komplexne. Ako už bolo spomenuté, vo svete existuje viacero spôsobov delenia tenkých vrstiev. Ako jedno z najprehľadnejších delení sa javí rozdelenie vrstiev podľa prevládajúcej atómovej väzby [10]:

- vrstvy s kovovou väzbou,
- vrstvy s kovalentnou väzbou,
- vrstvy s iónovou väzbou,
- iné (gradientné, multivrstvové, duplexné).

Prvou komerčne využívanou vrstvou deponovanou pomocou katódového oblúkového odparovania je TiN vrstva. Jej vlastnosti a štruktúra už boli detailne preštudované v mnohých prácach. Momentálne už bola nahradená inými vrstvami, ktoré poskytujú lepšiu ochranu pri zvýšených teplotách a pod. Vlastnosti a charakteristiky tejto vrstvy sa momentálne berú ako štandard pre porovnanie s inými vrstvami. Vrstva TiN môže byť deponovaná ako jednofázová s prednostnou orientáciou v smere [111] a ako sekundárny tuhý roztok s premenlivým obsahom N v rozsahu 37,5-50 at. %.

TiC vrstva kryštalizuje v NaCl štruktúre, fáza δ -TiC_x je stabilná v rozsahu od TiC_{0,73} do TiC_{0,98}. Uhlík má menšiu rozpustnosť v titane než dusík, preto na rozdiel od TiN vrstvy nie je fáza Ti₂C stabilná. Pri koncentrácii uhlíka vyššej ako 0,98 alebo nižšej ako 0,72 je vrstva zložená z grafitu, α -Ti a TiC_x. Pre priemyselnú aplikáciu bola vrstva TiC

deponovaná okolo roku 1967 firmou CERATEZIT [55]. V súčasnosti sa TiC vrstva už nevyužíva ako samostatná ale najmä ako súčasť multivrstvových povlakov.

Ďalšou z komerčne využívaných vrstiev je TiCN, čo je tuhý roztok TiC a TiN. Tento povlak sa vyznačuje vyššou tvrdosťou ako TiN a má veľmi dobrú chemickú a tepelnú stabilitu. TiCN má dobrú adhéziu k substrátu, oproti TiC sa vyznačuje nižšími vnútornými pnutiami. Veľkosť vnútorných pnutí u tejto vrstvy závisí najmä na pomere C a N ($TiC_{1-x}N_x$). Uhlík pôsobí ako mazivo a znižuje koeficient trenia v porovnaní s vrstvou TiN. Povrch vrstvy do teploty 200°C neoxiduje, s rastúcou teplotou rastie koeficient trenia.

Medzi najčastejšie využívané možnosti zlepšovania vlastností PVD povlakov patrí ich dopovanie ďalšími prvkami a vytváranie ternárnych, quaternárnych a viackomponentných systémov ako aj vytváranie multivrstvových systémov. Medzi najpoužívanejšie prísady do základných typov vrstiev patria: Cr, Y, Zr, V, Si, B, Hf a pod. Chróm a ytrium majú priaznivý vplyv na korózne a oxidačné vlastnosti vrstiev na báze TiN. Ytrium tiež zjemňuje zrno, čo sa v konečnom dôsledku prejaví na nižších zvyškových pnutiach vo vrstve. Prísada Zr zvyšuje odolnosť proti opotrebeniu TiN vrstiev. Zr stabilizuje fcc TiN mriežku a tiež vytvára veľmi stabilnú oxidickú vrstvičku podobnú Al_2O_3 . Umiestnenie atómov vanádu v mriežke TiN zvyšuje tvrdosť vrstvy, ale vyšší obsah vanádu znižuje jeho plastické vlastnosti. Prísada Si zvyšuje tvrdosť a odolnosť proti pôsobeniu chemicky agresívnych prostredí, čo má vplyv i na zvýšenie rezných vlastností pri obrábaní. Znižovanie koeficientu trenia je možné dosiahnuť pridaním vrchnej vrstvy na báze CBC (Carbon – Based Coatings), MoS_2 (MOVICP®P) [17].

Vrstvu TiN nahradila vrstva TiAlN, ktorá sa vyznačuje vyššou tvrdosťou a oxidačnou odolnosťou. TiAlN vrstva vykazuje súvislú stĺpcovú štruktúru, ktorá pozostáva zo stĺpcových zŕn o šírke 30–50 nm v smere rastu. Mikrotvrdosť vrstvy rastie s rastúcim obsahom Al, maximum tvrdosti dosahuje pri 60% Al. Ďalšie zvýšenie podielu Al, spôsobuje rapidný pokles tvrdosti s minimom pri 90 at.% Al. Ďalšími faktormi, ktoré ovplyvňujú tvrdosť vrstvy, sú predpätie substrátu a zloženie katódy. Rovnako ako oxidačná odolnosť a tvrdosť, závisia na obsahu Al aj ostatné mechanické vlastnosti tejto vrstvy. Substitúcia Ti atómov v B1 NaCl štruktúre TiN pomocou Al spôsobí vytvorenie (Ti,Al)N fázy, pričom parameter mriežky klesá s rastom podielu Al, z dôvodu menšieho polomeru atómu Al v porovnaní s Ti. Mriežkový parameter plynule klesá s rastom obsahu Al z 0,423 na takmer 0,417 nm [17]. Tento pokles môže byť odstránený legovaním prvkami zvyšujúcimi tepelnú odolnosť ako chróm, titan, kremík, ytrium a vytvorením vrstiev AlCrN, TiAlYN, TiAlSiN alebo vytvorením nanoštruktúrnych vrstiev ako TiN/ Si_3N_4 , (TiAlN)/(Si_3N_4), alebo (AlCrN)/(Si_3N_4) [8]. Prísada bóru zvyšuje odolnosť proti abrazívnemu opotrebeniu TiAlN vrstiev, tiež tvorba kubického nitridu bóru významne zvyšuje tvrdosť vrstvy.

Odolnosť vrstiev na báze (Ti,Al)N proti opotrebeniu môže byť zvýšená znížením predpätia substrátu, najlepšie výsledky boli získané pre predpätie 25 V [15]. Táto vrstva je tepelne odolná, vhodná i pre suché obrábanie vysokými rýchlosťami. Vrstvy na báze (Ti,Al)N vytvárajú na povrchu v oxidačnom prostredí a pri teplotách okolo 700°C ochrannú, vysoko adhéznú vrstvičku Al_2O_3 , ktorá zabraňuje prenikaniu kyslíka do povlakovaného materiálu, zabraňuje ďalšej oxidácii, znižuje opotrebenie za pôsobenia vysokých teplôt. Pri zvýšených teplotách je tvrdosť vrstvy (Ti,Al)N väčšia ako tvrdosť TiN. Vrstvy s vyšším obsahom Al majú väčšiu tvrdosť pri vyšších teplotách. Takisto ako oxidačná odolnosť, závisia na obsahu Al aj mechanické vlastnosti tejto vrstvy. Počas oxidácie vrstvy (Ti,Al)N vzniká dvojvrstvový systém, pri ktorom vonkajšia vrstva, bohatá

na Al, vytvárá Al_2O_3 a vnútorná, bohatá na Ti, vytvárá TiO_2 . Celková hrúbka oxidačnej vrstvy klesá so vzrastajúcim obsahom Al [10].

V práci [16] bol pozorovaný zvýšený výskyt makročastíc na povrchu (Ti,Al)N vrstvy pripravenej metódou CAPD, a tým aj zhoršená drsnosť povrchu po depozícii, čo pravdepodobne súvisí s vyššími koeficientmi trenia [17].

TiAlSiN – legovanie TiAlN pomocou Si vedie k výraznému zvýšeniu tvrdosti spôsobenej zjemnením veľkosti zŕn popísanej Hall Petchovym vzťahom. Mechanické vlastnosti TiAlN/TiAlSiN multivrstiev boli veľmi podobné priemeru týchto dvoch vrstiev [54, 62, 66]. Toto nasvedčuje na zanedbateľný vplyv rozhrania na tvrdosť a modul pružnosti. Tvorba trhlín je výrazne potlačená a odolnosť voči lomu je lepšia u TiAlSiN multivrstiev v porovnaní s jednoduchými vrstvami. Medzná sila pre šírenie trhlín je vyššia v multivrstvách, kvôli účinnejšiemu rozdeleniu napätia medzi dve vrstvy s rôznymi modulmi pružnosti. Pri väčších objemoch Si než je 2,8 at% dochádza k zmene prednostnej orientácie z (111) TiAlN na (200). V práci [9] skúmali vedci chemické zloženie vrstiev TiAlSiN pomocou röntgenovej spektroskopie; z tejto práce vyplýva, že Si je vo vrstve viazané najmä ako Si_3N_4 . Táto fáza sa ale neobjavuje na difraktogramoch z röntgenu, preto je možné povedať, že Si_3N_4 sa vyskytuje vo vrstve ako amorfná fáza. Pridaním Si (viac ako 3 at.%) do TiAlN vrstvy dochádza k zmene stĺpcovej štruktúry na jemnozrnnú s kryštálmi veľkosti menej ako 10 nm. S. Carvalho a jeho spolupracovníci informovali že, v štvorčlennom (Ti, Al, Si)N systéme vrstvy je v podmienkach nízkej povrchovej pohyblivosti deponovaný tuhý roztok Ti–Al–Si–N, zatiaľ čo v prípade zvýšenej povrchovej pohyblivosti je tvorený dvomi fázami, nc- TiAlN/ Si_3N_4 . [8, 9, 62, 66].

TiAlCrN-legovanie vrstiev TiAlN 3% chrómu zvyšuje jeho oxidačnú odolnosť za vysokej teploty. Oxidačná odolnosť sa zvýši oproti TiAlN (870°C) o 50°C na 920°C . Táto vrstva sa využíva pri agresívnych obrábacích operáciách najmä v automobilovom priemysle. Pri depozícii veľmi rozdielnych materiálov sa komponenty (Ti, Cr, Al na jednej strane a Si na druhej) nezmiešajú úplne ale vytvoria dve fázy. Nanokryštalický TiAlN alebo AlCrN sú v Si_3N_4 mriežke, čo sa prejavuje najmä pri vrstvách s vyšším obsahom Si [8]. Pridanie Cr podporuje tvorbu tvrdej kubickej (Cr,Al)N fázy oproti mäkšej (Al,Ti)N. Vo všeobecnosti sú Cr-N vrstvy charakteristické svojou jemnozrnnosťou a štruktúrou s nízkymi pnutiami. Cr-N kryštalizuje v dvoch odlišných kryštalových fázach: β - Cr_2N (hexagonálna mriežka) a CrN (kubická plošne centrovaná mriežka). Cr-N vrstvy teda môžu byť pripravené ako jednofázové (CrN alebo Cr_2N) alebo so zmiešanou štruktúrou ($\text{Cr}_2\text{N} + \text{CrN}$ alebo $\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{N}$), čo závisí predovšetkým od použitého predpätia a tlaku dusíka [13,14]. Majú omnoho nižší koeficient trenia ako (Al, Ti)N a tiež nižší ako TiN. Jednofázový CrN vytvorený pri nižších, ale aj vyšších teplotách má nižší koeficient trenia a nižšiu tvrdosť v porovnaní s TiN rovnakej hrúbky [12]. Cr-N vrstvy majú dobrú odolnosť voči oxidácii, lepšiu ako TiN [13]. Pri teplotách okolo 450°C sa na povrchu vytvára ochranná vrstvička Cr_2O_3 , ktorá chráni substrát pred ďalšou oxidáciou. Zvyškové napätia sú u Cr-N vrstvách, ktoré boli vytvorené pri nižších teplotách ($200\text{-}230^\circ\text{C}$), vyššie (2050 až 2520 MPa) ako v Cr-N vrstvách vytvorených pri vyšších ($480\text{-}540^\circ\text{C}$) teplotách (990 až 2040 MPa). V porovnaní s TiN vrstvami však obidva druhy vrstiev (vytvorené pri nižších aj vyšších teplotách) majú hodnoty zvyškových pnutí menšie (pre TiN je to v rozmedzí 3000 až 5000 MPa) [10]. Nižšie zvyškové pnutia môžu priaznivo vplyvať na niektoré vlastnosti Cr-N vrstiev, napr. na odolnosť voči opotrebeniu.

Ďalšie zlepšenie vlastností vrstiev je dosahované ich multivrstvovou štruktúrou. Multivrstvy sú tvorené striedajúcimi sa vrstvami dvoch alebo troch rôznych fáz. Hrúbka individuálnych vrstiev môže variovať od niekoľkých nm do 10 nm. Početné rozhrania

vytvorené medzi jednotlivými vrstvami vedú k významnému zvýšeniu tvrdosti a pevnosti. Na základe tvrdosti sa vrstvy rozdeľujú obvykle do dvoch skupín. Na vrstvy s tvrdosťou nižšou ako 40 GPa a na supertvrde vrstvy s tvrdosťou nad 40 GPa. Priľnavosť v multivrstvových systémoch je lepšia v porovnaní s jednovrstvovými vrstvami a tiež ich odolnosť proti rázovému zaťaženiu v kolmom smere je vynikajúca. K hlavným výhodám multivrstiev patria zníženie adhézneho opotrebenia vďaka nanokryštalickej štruktúre, ako protikladu k stĺpcovým zrnám u jednoduchých tenkých monovrstiev, a mechanizmus ich porušovania. Jednotlivé stĺpcové zrná v konvenčných PVD vrstvách sa pri mechanickom zaťažovaní deformujú plasticky, čo vedie k pomerne rozsiahlej delaminácii vrstvy a tiež k vzniku trhlín v kolmom smere, na rozdiel od veľmi jemnej miery porušovania pozorovanej na povrchu multivrstiev, u ktorých nebola pozorovaná ani plastická deformácia ani tvorba kolmých trhlín [17].

4. Hodnotenie vlastností systému tenká vrstva – substrát

4.1 Mikroštruktúra tenkých vrstiev

Mikroštruktúra tenkých vrstiev rozhoduje o výsledných fyzikálnych i mechanických vlastnostiach vytváraných vrstiev. Vznik rozdielnych mikroštruktúr tenkých vrstiev vytváraných za rôznych depozičných podmienok priamo súvisí so zmenami mechanizmu rastu vrstiev pri zmene depozičných podmienok. Mechanizmus rastu vrstiev súvisí s typom povrchových procesov prebiehajúcich na povrchu vytváratej vrstvy a na objemových procesoch prebiehajúcich vo vnútri vytváratej vrstvy. O tom, ktoré procesy pri vytváraní vrstvy dominujú rozhodujú dva základné faktory, a to teplota substrátu T_s a pohyblivosť adsorbovaných atómov a hraníc jednotlivých zrn. Pohyblivosť môže byť indukovaná rôznymi spôsobmi, napr. zahriatím substrátu na teplotu T_s , bombardovaním substrátu iónmi urýchlenými predpätím substrátu U_s alebo riadením energie dopadajúcich častíc nastavením tlaku pracovného plynu p , fázovými transformáciami vyvolanými kryštalizačným procesom spojeným s uvoľneným teplom. Boli vypracované kvalitatívne modely mikroštruktúry tenkých vrstiev v závislosti na T_s a p , vid' str. 17 [18].

Prakticky všetky vlastnosti mechanické, optické, elektrické, magnetické, atď. sú závislé na kryštálovej štruktúre látky. Ďalej o výsledných vlastnostiach vrstvy rozhoduje jej chemické a fázové zloženie, prednostná kryštalografická orientácia (textúra), pnutie, typ rozhrania so substrátom, adhézia a pod. Všetky tieto vlastnosti vrstvy zložitým spôsobom závisia na depozičných podmienkach [19, 20].

Čistota povrchu substrátu môže podstatne meniť absorpčnú energiu častíc vznikajúcej vrstvy aj parametre ich povrchovej difúzie, a tým ovplyvniť proces nukleácie, ale aj následné štádiá rastu a koalescencie ostrovčekov. Prichytené častice, voda, masné škvrny a pod., sa odstraňujú chemickým a ultrazvukovým čistením. Na očistenie povrchu substrátu od nečistôt po chemickom čistení sa využíva proces iónového bombardu. Tým sa odstránia aj častice zvyškových alebo pracovných plynov, ktoré sa pohybujú v pracovnom priestore a môžu dopadať na substrát. Počet dopadajúcich častíc plynu je pri bežných hodnotách vákua v aparátúrach porovnateľný alebo väčší ako počet napařovaných častíc. Ďalšie nečistoty sa môžu uvoľňovať tepelnou desorpciou zo stien a ďalších súčastí aparatury. Tieto väčšinou reaktívne častice sa môžu do vrstvy zabudovať oveľa pevnejšie ako častice pracovného plynu, ktorý je obvykle inertný s malým koeficientom príľnavosti. Možno ich odstrániť predbežným odplynením všetkých súčastí aparatury pri najvyššej možnej teplote. Ich ďalšiemu uvoľňovaniu pri depozičii sa zabraňuje následným chladením stien aparatury [2,20].

Štruktúra substrátu a jej defekty ovplyvňujú najmä nukleačné štádium na začiatku depozičného procesu. Štruktúra substrátu na povrchu je vo veľkej miere ovplyvnená procesom iónového bombardu, ktorý prebieha pred vlastnou depozičiou (vzniknuté defekty majú vyššiu väzbovú energiu).

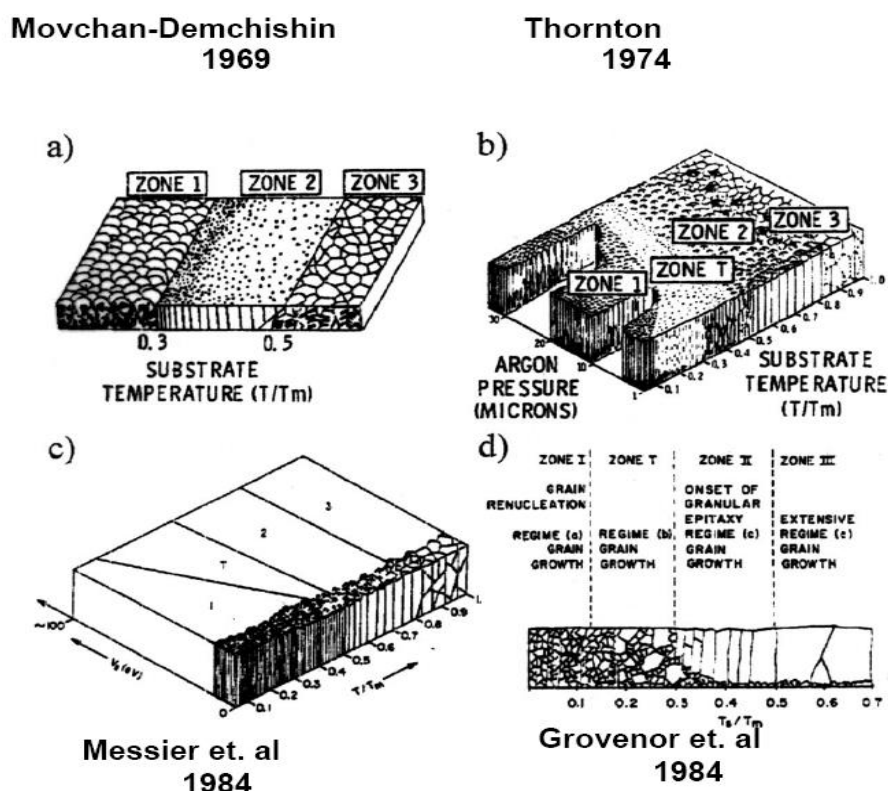
Mikromorfológia povrchu substrátu silne ovplyvňuje mikromorfológiu povrchu výslednej vrstvy, pretože tenké vrstvy pri depozičii väčšinou kopírujú povrch substrátu. Nerovnosti na tvrdých vrstvách ovplyvňujú ich správanie najmä pri kontakte s iným telesom, kedy pôsobia ako koncentrátoři napätia: vplyvom nerovností sa môže zmenšiť plocha kontaktu (telesá sa dotýkajú predovšetkým vrcholmi nerovností), čo spôsobuje, že

vo vrstve s väčšími nerovnosťami vzniká lokálne napätie vyššie ako u hladších vrstiev. Z toho vyplýva, že u drsnejších vzoriek rastie pravdepodobnosť porušenia vrstiev pri nižších zaťaženiach, čo má vplyv napr. na adhezívne – kohezívne správanie sa pri vrypovej skúške. [17]

Čistota východzieho materiálu pre depozíciu vrstvy vplyva na mikroštruktúru a vlastnosti výslednej vrstvy. Zloženie vrstvy nemusí presne zodpovedať zloženiu zdroja, pretože častice rôznych prvkov sa môžu uvoľňovať zo zdroja a kondenzovať na substráte s rôznou pravdepodobnosťou.

Teplota substrátu pri depozícii T_s , resp. homologická teplota T_s/T_m (T_m je teplota topenia materiálu vrstvy), ovplyvňuje tiež štruktúru vrstiev. Pri zvýšení teploty sa zvyšuje pohyblivosť častíc, takže rastie pravdepodobnosť formovania väčších trojrozmerných ostrovčekov. Zároveň rastie pravdepodobnosť, že častice budú mať dost' energie, aby zaujali pozície odpovedajúce monokryštalickej štruktúre, takže až od tzv. teploty epitaxie môže vzniknúť orientovaná (epitaxná) vrstva. [2,17].

Teplota substrátu T_s je rozhodujúca predovšetkým pri nízkej energii a ionizácii dopadajúcich častíc. Pre tieto prípady bol zostrojený štruktúrny model s charakteristickými oblasťami mikroštruktúry vrstiev, ktoré súvisia len s T_s/T_m (v podstate nezávisia na zložení vrstvy) [17].



Obr. 7 Konvenčné modely štruktúrnych zón [2]

Pre naparovane vrstvy vypracoval Movčan a Demčišin model vývoja mikroštruktúry na základe tepelne indukovanej pohyblivosti (obr. 7a). Mikroštruktúra vrstiev sa výrazne mení s pomerom T_s/T_m , kde T_m je teplota topenia vrstvy. V prípade dvojkomponentných vrstiev sa hranica zóny I a II posúva do nižších hodnôt. Typ mikroštruktúry v jednotlivých zónach priamo súvisí s dominujúcim fyzikálnym procesom: objemová difúzia, povrchová difúzia alebo tienenie medzi rastúcimi kryštálmi [21].

Zóna I ($T_s / T_m < 0,3$) obsahuje kuželové kryštály s vypuklými vrškami, ktoré sú oddelené poréznym rozhraním. Vnútna štruktúra kryštálov nie je dobre definovaná a má vysokú dislokačnú hustotu. Priemer kryštálov rastie s rastúcou homologickou teplotou. Kovové vrstvy majú vysokú tvrdosť, ale malú priečnu pevnosť. Zóna I je charakteristická minimálnou povrchovou difúziou.

Zóna II ($0,3 < T_s / T_m < 0,5$) obsahuje stĺpovité zrná oddelené zreteľnými hustými medzikryštálickými rozhraniami. Povrch je hladký a matového vzhľadu. Dislokácie sú predovšetkým v oblasti rozhrania. Veľkosť zrna sa s rastúcou homologickou teplotou zväčšuje a pri vysokých hodnotách homologickej teploty môžu zrná prestupovať celú hrúbku vrstvy. Kovové vrstvy môžu mať vlastnosti liatych kovov. Zóna II je charakteristická rozvinutou povrchovou difúziou.

Zóna III ($0,5 < T_s / T_m < 1$) obsahuje rovnoosé zrná s lesklým povrchom. Priemery zrn sa s rastúcou homologickou teplotou zväčšujú.

Parciálne tlaky, toky častíc reaktívneho a pracovného plynu, sú ďalšími dôležitými parametrami pre reaktívne procesy, ktoré ovplyvňujú plazmochemické procesy prebiehajúce na povrchu, a tým aj mikroštruktúru vytvárajúcej vrstvy. Pri zvyšovaní tlaku pracovného plynu dochádza ku zrážkam častíc a ku zníženiu ich energie, takže sa zvyšuje tok nízkoenergetických častíc na povrchu rastúcej vrstvy [2, 17].

Zvyšovanie parciálneho tlaku pracovného plynu vedie k posunu hraníc medzi štruktúrnymi zónami k vyšším hodnotám T_s / T_m . Mikroštruktúrny model zobrazený na obr. 7 b, znázorňuje vplyv teploty substrátu a tlaku inertného plynu. K zónam I, II, III uvedeným na obr. 7 a tu ešte pristupuje tzv. tranzitná zóna T (zavedená Thorntonom pre naprašované vrstvy) medzi zónami I a II, pre ktorú je charakteristická neúplne rozvinutá pohyblivosť adsorbovaných častíc a v ktorej sú vzniknuté vrstvy charakteristické veľmi hutnou mikroštruktúrou [17, 22]. Model Thortona vychádza z modelu Movčana a Demčišina a vysvetľuje vývoj mikroštruktúry na základe pohyblivosti súčasne indukovanej teplotou a tlakom pracovného plynu. Vrstvy vytvorené v tranzitnej zóne majú veľmi husto uloženú vláknitú bezporéznú mikroštruktúru [21].

Štruktúra zóny T, vid' obr.7b, je definovaná ako limitná forma štruktúrnej zóny I. Ide o veľmi husto uloženú vláknitú štruktúru s vysokou dislokačnou hustotou. Kovové vrstvy so štruktúrou zóny T majú preto vysokú tvrdosť a pevnosť, ale malú ťažnosť. Celkovo dosahujú vrstvy so štruktúrami zóny T mimoriadne mechanické vlastnosti. S rastúcou energiou dopadajúcich častíc (teda s rastúcou veľkosťou záporného predpätia na substráte) sa hranice medzi jednotlivými zónami posúvajú do nižších homologických teplôt, naopak pri zvyšovaní tlaku pracovného plynu dochádza ku zrážkam a k znižovaniu ich energie, čo vedie k posunu hraníc medzi zónami smerom k vyšším homologickým teplotám [2].

Energia častíc dopadajúcich na substrát výrazne ovplyvňuje procesy pri vzniku vrstiev. Pôsobenie urýchlených častíc, ktorých energia rastie s rastúcim záporným predpäťím substrátu, výrazne ovplyvňuje procesy nukleácie, koalescencie a povrchovú pohyblivosť adsorbovaných atómov, a tým aj mikroštruktúru vytvárajúcej vrstvy. Relatívne vysoké energie iónov môžu pôsobiť podobne ako zvýšená teplota substrátu. Bombardovaním substrátu iónmi tiež možno realizovať čistenie a vyhrievanie substrátu pred depozíciou [2, 17].

S rastúcou energiou dopadajúcich častíc (s rastúcim záporným predpäťím substrátu U_s) sa hranice medzi štruktúrnymi zónami posúvajú k nižším hodnotám T_s/T_m . To

znázorňuje Messierov štruktúrny model, ktorý zahŕňa vplyv teploty substrátu, tlak inertného plynu a predpätie substrátu na mikroštruktúru vznikajúcich vrstiev.

Messier rozšíril Thorntonov model o vplyv predpätia substrátu, čo umožňuje sledovať vývoj mikroštruktúry na základe pohyblivosti súčasne indukovanej teploty T_s , tlakom inertného plynu p a predpätím U_s , obr. 7c. Pri depozícii vrstiev oblúkovým odparovaním dopadajú na povrch substrátu a kondenzujúcej vrstvy energetické atómy, ióny a makročastice odparovaného materiálu, atómy, molekuly a ióny reaktívneho plynu, atómy a ióny inertného plynu. Tieto častice prinášajú na povrch substrátu energiu potrebnú na jeho ohrev a k udržaniu stacionárnej teploty a ďalej energiu potrebnú pre vytváranie kvalitnej vrstvy a hustej mikroštruktúry [21].

Rýchlosť depozície ovplyvňuje významne vlastnosti vytváratej vrstvy a rozhoduje o produktivite depozičného zariadenia. Depozičná rýchlosť závisí na vzdialenosti substrátu a katódy, orientácii substrátu, na rýchlosti odparovania, na tlaku a zložení pracovného plynu. [21] Použitie čo najväčšej naparovacej rýchlosti vedie k väčšej pravdepodobnosti, že sa častica na povrchu stretne s inou časticou skôr ako sa spätne vyparí, a tým sa na povrchu stabilizuje. Rastie teda koeficient kondenzácie (pomer počtu častíc, ktoré na povrchu zostanú, k počtu častíc dopadajúcich) a zároveň rovnovážna koncentrácia kritických jadier, teda za daných podmienok vzniká väčší počet malých ostrovčekov [17].

Model podľa Grovenora, obr. 7d, pre naparované vrstvy predpokladá, že zóna I je zložená z veľmi jemných zŕn s približne rovnakými rozmermi (cca 20 nm) vo všetkých troch smeroch. Z týchto jemných zŕn sa vytvárajú vláknité kryštality, ktoré sú usporiadané do zväzkov. Jemné vlákna o priemere rádu 10 nm sú v skutočnosti zložené z veľkého množstva veľmi jemných zŕn. Tento model je založený na zmenách pohyblivosti hraníc jednotlivých zŕn vo vrstve, mikroštruktúra podľa tohto modelu závisí od počtu pohyblivých hraníc zŕn. Počet hraníc, ktoré sú pohyblivé, závisí na teplote a je tým nižší, čím nižšia je teplota T_s . Zavádzajú sa tri režimy rastu, zodpovedajúce rastúcej T_s :

- žiadna, alebo maximálne jedna hranica zrna je pohyblivá (zóna I),
- dve hranice zrna sú pohyblivé (zóna T),
- všetky hranice zrna sú pohyblivé (zóny II a III).

4.1.1 Defekty tenkých vrstiev

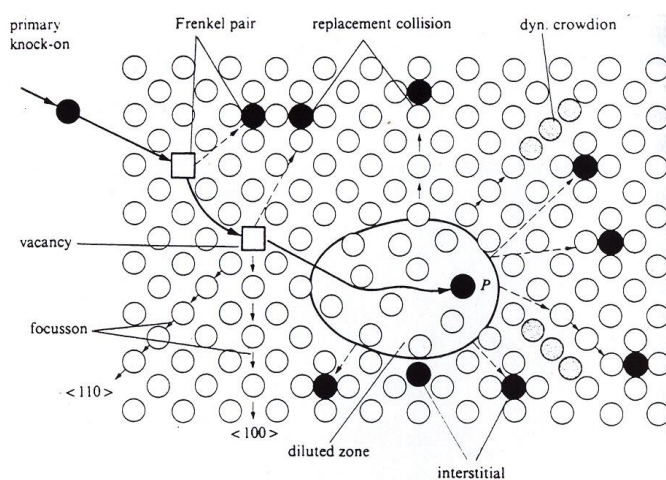
V priebehu oblúkového naparovania je povrch substrátu kontinuálne bombardovaný iónmi prevažne tvorenými prvkami vrstvy, ako napr. Ti^+ , Ti^{2+} a Ti^{3+} v prípade TiN vrstiev, ale aj atómov reaktívneho plynu (N_2). Energia vstupujúcich iónov je v rozmedzí 50 až 1000 eV. Keď aktívne častice narazia do povrchu substrátu môže nastať viacero javov ako napr. odraz, naprášenie, implantácia, a pod.; schematicky sú znázornené na obr. 8. Časť vrstvy, kde dochádza k najväčšiemu počtu kolízii, sa nazýva kolízna kaskáda. V dôsledku kolízie jediného atómu, získajú všetky zasiahnuté atómy v kolíznej kaskáde energiu umožňujúcu im premiestnenie. Zatiaľ čo k nárazom („knock on“, vid' obr. 8) dochádza primárne v smere od povrchu substrátu do vnútra, vakancie sa tvoria bližšie k povrchu než interstície.

Defekty nemusia pozostávať len z jedného atómu (interstícia) alebo z chýbajúceho atómu (vakancia), teda bodové poruchy, ale veľmi často pozostávajú z komplexu porúch, kde kombinácia bodových porúch môže redukovať celkové napätie mriežky. Najmenšia

komplexná porucha sa nazýva Frenkelov pár a pozostáva z jednej interstície a jednej vakencie. Frenkelov pár môže byť disociovaný, alebo umiestnený tak blízko dvojbodovej poruche, že kladné napätie spôsobené interstíciami vyrovná negatívne napätie vyvolané vakanciami. Takisto ostatné zhluky bodových porúch môžu znižovať celkové napätie mriežky.

Ohrievanie vzoriek obsahujúcich veľké množstvo defektov spôsobí zánik časti z nich alebo precipitáciu a rast dislokačných slučiek a mikroporozity. Typ a množstvo defektov bude samozrejme závislé na metóde depozície a depozičných parametroch.

PAS (Positron Annihilation Spectroscopy) je metóda zisťovania defektov ako sú vakencie. Tvorbu vakancií in situ je možné skúmať aj pomocou TEM (Transmission Electron Microscopy). Ak je teplota depozície nižšia a rýchlosť depozície sa zvýši, zvýši sa aj počet defektov vo vrstve.



Obr. 8 Schematické znázornenie možných defektov mriežky spôsobených nárazom (knock on) atómu [5]

Produkty emitované z katódovej škvŕny zahŕňajú aj kvapôčky materiálu katódy priemeru od 0,1 μm do 100 μm , ktoré sa nazývajú makročastice. Sú nežiaducim produktom depozície, pretože sú deponované spolu s atómami a sú natrvalo včlenené do vrstvy. Prítomnosť makročastíc pri katódovom naparovaní obmedzuje použitie tejto technológie na oblasti, kde nie je vyžadovaná vysoká kvalita povrchu súčiastky (lesk, drsnosť). Vplyvom tvorby makročastíc narastá drsnosť povrchu vrstiev deponovaných touto metódou oproti drsnosti pred depozíciou [17].

Negatívne pôsobenie makročastíc spočíva vo väzobnom oslabení rozhrania makročastica – vrstva, čo môže viesť pri akomkoľvek zaťažení vrstvy k rozvoju porušenia. Tiež v dôsledku tienenia môže byť pod makročasticou nežiaduca trhlina, ktorej veľkosť sa pôsobením pnutí pri zaťažovaní zväčšuje. Uvoľnené častice spôsobujú odhalenie substrátu a tým sa znižuje schopnosť systému vytvárať antikorošnú bariéru [22]. Kovové makročastice v keramických vrstvách môžu pôsobiť aj priaznivo, pretože umožňujú relaxáciu napätí, čím je redukované vnútorné napätie, ktoré má vplyv na mechanické vlastnosti systému tenká vrstva – substrát (kohezívne – adhezívne správanie, odolnosť voči abrazívnemu opotrebeniu) [5].

Obsah makročastíc pri katódovom naparovaní môže byť redukovaný jednoduchým znížením teploty povrchu katódy efektívnym chladením, príp. operačným znížením prúdu.

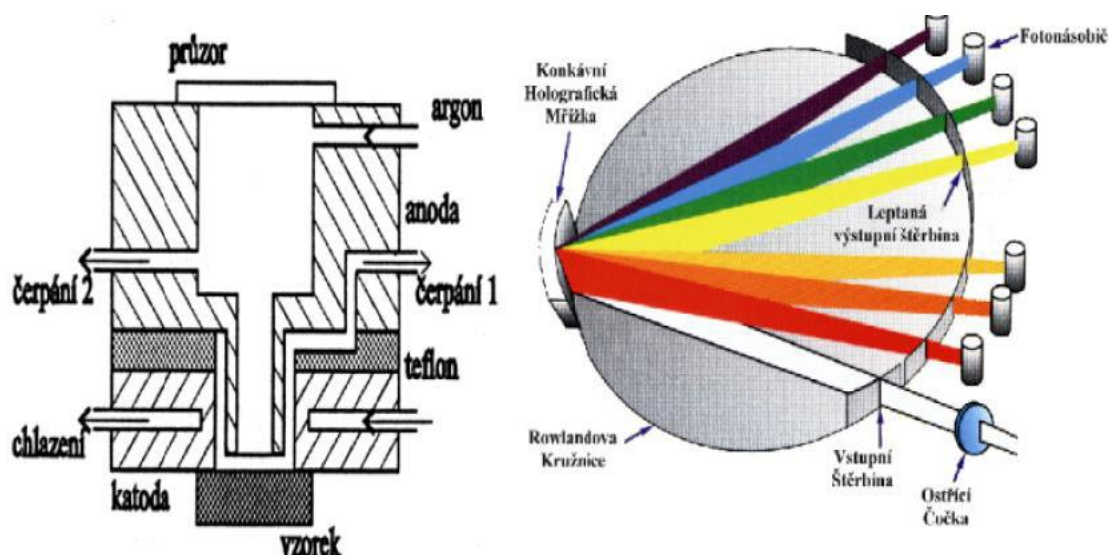
Jednou z technológií, ktorá umožňuje depozíciu vrstvy so zníženým množstvom makročastíc je LARC[®] systém, ktorý využíva PVD-povlakovací jednotku s dvomi rotujúcimi katódami s možnosťou ich bočného posunu [23]. V práci [24] je opísaná možnosť rozrušenia makročastíc spracovaním nasledujúcim po depozícii vrstvy.

4.1.2 Metódy hodnotenia chemického a fázového zloženia.

Optická emisná spektrometria s tlejivým výbojom

Emisná spektrálna analýza meria kvantitatívne a kvalitatívne zloženie vzorky zo získaného spektra. Spektrum je tvorené súborom vln s rôznymi frekvenciami (vlnovými dĺžkami), ktoré sú vzorkou v danom zdroji vysielané. Oblasť optických atómových spektier sa pohybuje v rozsahu vlnových dĺžok medzi 30 až 15 000 Å. Toto optické spektrum vzniká prechodmi vnútorných a vonkajších, tzv. valenčných elektrónov z vyšších na nižšie kvantové hladiny, príp. základné hladiny. Podľa charakteru dodanej budiacej energie zo zdroja ku vzorke sa zdroje delia na plameňové a elektrické. U plameňových zdrojov sa analyzované látky pridávajú k excitácii do plameňov plyných palív vo forme aerosólu. Pri použití elektrických zdrojov sa ako zdroj emisie najčastejšie využíva oblúkový alebo anomálny výboj.

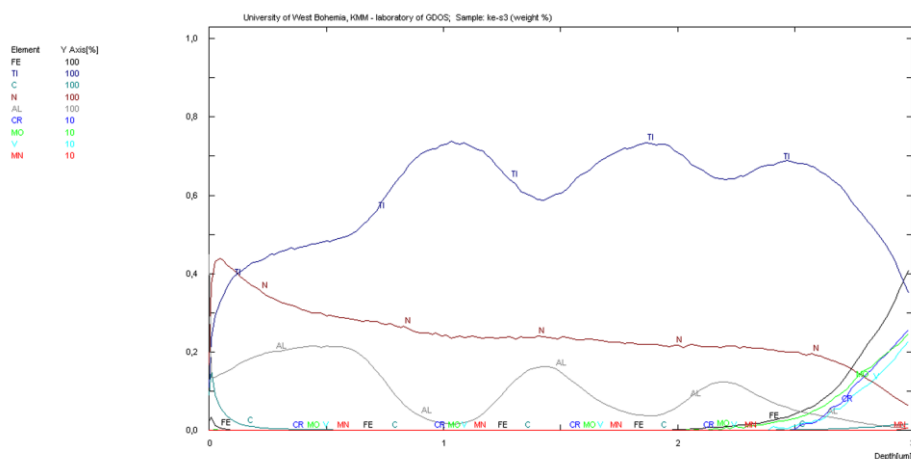
Hlavnou časťou prístroja je zdroj, ktorý nám umožňuje vznik spektrálneho žiarenia. Základným prvkom, ktorý sa používa pri GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) excitácii je lampa tzv. Grimmovho typu, ktorá sa používa na generáciu charakteristického žiarenia, zodpovedajúceho zloženiu vzorky. Schematický náčrt Grimmovej lampy je na obr. 9. Tento zdroj je spojený s optickým spektrometrom, ktorý umožňuje meranie intenzity žiarenia [26].



Obr.9 Schéma Grimmovej lampy a optického emisného spektrometra [25]

Optická emisná spektrometria je vhodná nielen k analýze objemového zloženia materiálov, ale aj pre analýzu hĺbkových koncentračných profilov a tenkých vrstiev. GD-OES je modifikáciou optickej emisnej spektroskopie, ktorá ako budiaci zdroj využíva tzv. Grimmovu lampu pracujúcu v režime tlejivého výboja. Napätie na elektródach spôsobí, že sa elektróny pohybujú vysokou energiou od povrchu vzorky k anóde. V priestore anódy sa za prítomnosti argónu, vplyvom zrážok jeho atómov s elektrónmi, vytvára plazma s následnou ionizáciou. Kladné ióny argónu sú potom elektricky urýchľované smerom ku vzorke. GD-OES je moderný, výkonný a rýchly nástroj pre chemickú analýzu prvkov v tuhých látkach ako sú kovy. Jeho výhodou je, že pri hĺbkovej profilovej analýze sa používa rovnaký zdroj a rovnaké zariadenie ako pri objemovej analýze. Typická veľkosť analyzovanej oblasti je 4 mm (vnútorný priemer anódy) a rýchlosť odprašovania je $10\text{-}50\text{ nm.s}^{-1}$.

Princíp merania spočíva na postupnom odprašovaní atómov vzorky z povrchu a ich excitácii pomocou tlejivého výboja. Pomocou optického spektrometra je analyzované charakteristické žiarenie excitovaných atómov. Excitáciou atómov sa získa žiarenie s vlnovou dĺžkou typickou pre daný prvok, ktoré je po výstupe z lampy analyzované optickým spektrometrom. Prístroj sa skladá zo zdroja tlejivého výboja, optického mriežkového spektrometra, pomocných a vyhodnocovacích zariadení. V priestore Grimmovej lampy, obr.9, je odprašovaný povrch analyzovanej vzorky, uvoľnené atómy sú v tlejivom výboji excitované a pri prechode do základného stavu dochádza k emisii. Toto žiarenie je následne v spektrometri rozložené na jednotlivé vlnové dĺžky konkávnou holografickou mriežkou a registrované fotonásobičmi. V Grimmovej lampe vzorka funguje ako katóda v jednosmernom výboji v argóne. Vzdialenosť anóda-katóda je menšia ako rozmer katódovej škvŕny. Výstupný prúd fotonásobičov je odovzdávaný spolu so stavovým hlásením o tlaku, prúde a napätí v Grimmovej lampe do analógového riadiaceho počítača [25]. Pri postupnom odprašovaní vzorky vstupujú do výboja atómy z jednotlivých hĺbkových vrstiev, čím je možné sledovať závislosť koncentrácie prvkov na analyzovanej hĺbke. Riadiaci počítač posiela predspracované dáta do analytického počítača, kde pomocou vopred spravenej kalibrácie môže byť prepočítaný výstupný signál na hĺbkový koncentračný profil meranej vzorky, obr. 10 .



Obr.10 hĺbkový koncentračný profil TiAlN multivrstvy deponovanej na oceli

Presnosť tejto analýzy závisí na správnej kalibrácii odprašovania materiálu. Medzi nevýhody patrí možné ovplyvnenie hĺbkových profilov spôsobené nerovnomernosťou odprašovania analyzovaného materiálu spôsobenej konštrukciou Grimmovej lampy. Vyššia

prúdová hustota pri okraji krátera vyvoláva väčšie odprašovanie materiálu, následkom čoho sa v týchto miestach vytvára kráterový efekt. Kráterový efekt môže spôsobiť, že dno krátera bude v oblasti tenkej vrstvy, ale na okrajoch sa už bude odprašovať substrát. Tým môže dôjsť ku skresleniu výsledkov v oblasti rozhrania, pretože odprašené atómy pochádzajú z rôznych hĺbok vzorky. Tento jav sa zvyrazňuje s narastajúcou dobou analýzy. Na vonkajšom okraji krátera dochádza k spätnému usadzovaniu rozprašeného materiálu, ktorý nebol z tejto oblasti podtlakovo odvedený.

Prístroj GDOES je teoreticky schopný detekovať cca od $1\mu\text{g.kg}^{-1}$ do $50\mu\text{g.kg}^{-1}$ množstva v závislosti na použitej vzorke, čase odprašovania a odprašovanej látke. Je schopný merať aj ľahké prvky ako sú N, C, O, B a H. Táto schopnosť je však podmienená nutnosťou merania komparačných štandardov s dostatočne presným chemickým zložením a vysokou homogenitou [25].

Hĺbka krátera po GDOES je závislá na celom rade faktorov použitých pri meraní. Rýchlosť odprašovania vzorky je závislá na odprašovacej rýchlosti použitých štandardov, kde je táto veličina uvádzaná ako konštanta. Ďalším problémom je znižujúca sa odprašovacia rýchlosť so vzrastajúcou hĺbkou merania. Prepočtový systém by mal obsahovať korekcie tejto konštanty v závislosti na dosiahnutej hĺbke merania [26].

Kľúčovú úlohu pri interpretácii analýz je najst' reláciu medzi intenzitou spektrálnej čiary analyzovaného prvku a jeho zastúpením (koncentráciou) vo vzorke. Intenzita čiary závisí na hustote atómov príslušného prvku vo výboji, na pravdepodobnosti excitácie príslušnej vyššej hladiny a na ďalších faktoroch. Hustota atómov analyzovaného prvku vo výboji závisí jednak na ich koncentrácii v matici, jednak na rýchlosti odprašovania. Koncentračný profil sa dá merať až do hĺbky rádovo $50\mu\text{m}$. Vyhodnocované dáta sa potom dajú spracovávať graficky aj číselne.

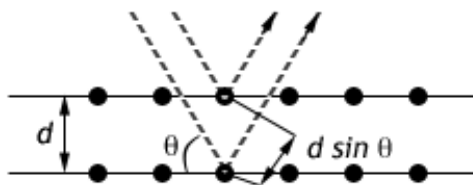
Röntgenová difrakčná analýza

Kryštalické látky sú charakterizované pravidelným usporiadaním častíc, z ktorých sú zložené. Častice sú umiestnené v uzlových bodoch kryštálovej mriežky, ktorá predstavuje pravidelné usporiadanie v priestore. Uzlové body ležia na priamke, tie určujú roviny, ktoré sú usporiadané podľa určitých zákonitostí a vytvárajú priestorovú mriežku [27].

Základná rovnica, ktorou sa riadi difrakcia rtg. žiarenia bola odvodená Braggovcami v roku 1945, na základe geometrického modelu interakcie rtg. žiarenia s kryštalickou látkou, obr. 11,

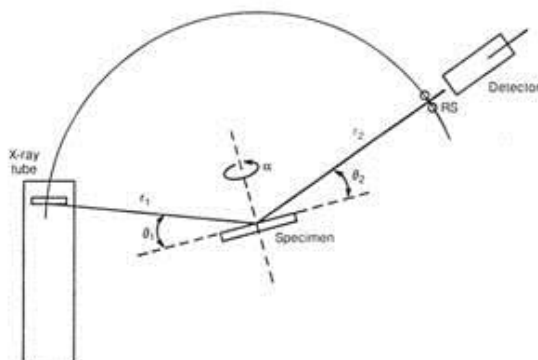
$$n\lambda = 2d \sin \Theta \quad (1)$$

kde n je celé číslo reprezentujúce rád difrakcie, λ je vlnová dĺžka použitého žiarenia, d je medzirovinná vzdialenosť a θ je uhol difrakcie.



Obr.11. Difrakcia na rovinách mriežky [27, 61].

S rozvojom počítačovej techniky je súčasné prístrojové vybavenie založené na dvoj až štvorkruhovách goniometroch, ktoré umožňujú priamu registráciu difraktovaného rtg. žiarenia v závislosti od uhla natočenia vzorky a detektora k primárnemu zväzku. Najčastejšie sa používa usporiadanie Bragg-Brentanovo s rovinnou vzorkou, ktoré zabezpečuje súčasné polohovanie ohniska rtg. lampy, vzorky a detektora na fokusačnej kružnici, obr. 12, [17, 60, 63, 64].



Obr.12 Základné usporiadanie Bragg- Brentano rtg. difraktometra [27, 60]

Röntgenové difrakčné metódy je možné rozdeliť podľa rôznych kritérií: podľa charakteru použitého žiarenia, podľa druhu vzorky alebo podľa druhu registrácie difrakcie. Najobvyklejšie delenie je podľa druhu vzorky na metódy štúdia monokryštálov a metódy štúdia polykryštálov [27, 59, 64]. Digitalizácia nameraných dát umožňuje okamžité a reprodukovateľné vyhodnotenie difrakčného obrazu analyzovanej vzorky pomocou kvalitatívnej fázovej analýzy. Dáva informáciu o hmotnostnom podiele koexistujúcich fáz, o hodnote vnútorných napätí v oblastiach koherentného rozptylu rtg. žiarenia, o veľkosti kryštálov, o kryštálovej štruktúre, o hustote dislokácií, o textúre a o úrovni makroskopických povrchových napätí [17, 61, 63].

Hĺbka prenikania röntgenového žiarenia

Röntgenové žiarenie preniká materiálom len do určitej vzdialenosti t (2) od povrchu vzorky. Hĺbka vnikania je závislá na lineárnom absorpčnom koeficiente μ a uhle ν , ktorý odpovedá reflexiám od rovín (hkl) v hĺbke t . Hĺbku t pre Braggove-Brentanove usporiadanie je možné vypočítať podľa vzťahu:

$$t = \frac{\sin \nu}{2\mu} \quad (2)$$

Hodnota μ je závislá na vlnovej dĺžke použitého žiarenia, na fázovom zložení a hustote absorbujúcej látky, je teda charakteristickou veličinou daného materiálu. Koeficient μ je možné vypočítať z hustoty látky ρ a hmotnostného absorpčného koeficientu μ_m , ktorý je možné nájsť pre jednotlivé prvky a rôzne vlnové dĺžky v tabuľkách.

$$\mu = \mu_m \rho \quad (3)$$

Ak poznáme chemický vzorec zlúčeniny napr. $A_{n_1}B_{n_2}$, môžeme hmotnostný absorpčný koeficient μ_m vypočítať podľa vzťahu (4):

$$\mu_m = \frac{n_1 a \mu_{mA} + n_2 b \mu_{mB} + \dots}{n_1 a + n_2 b + \dots} \quad (4)$$

kde a,b – sú relatívne atómové hmotnosti prvkov A,B

μ_{mA} , μ_{mB} - sú hmotnostné absorpčné koeficienty jednotlivých prvkov A,B [27, 59, 61].

Metódy skúmania fázového zloženia látok difrakciou röntgenového žiarenia

Röntgenová difrakčná fázová analýza má dve oblasti – kvalitatívnu a kvantitatívnu. Predmetom štúdia kvalitatívnej fázovej analýzy je určenie fázového zloženia skúmanej vzorky, tj. registrácia a identifikácia prítomných fáz. Kvantitatívna analýza poskytuje navyše informácie o percentuálnom zastúpení jednotlivých fáz. K hlavným prednostiam difrakčnej fázovej analýzy patrí rozlíšiteľnosť polymorfných modifikácii tej istej látky. Za nedostatok je možné považovať obmedzenie metódy na kryštalické látky [27, 61].

Kvalitatívna fázová analýza

Princípom difrakčnej fázovej analýzy je porovnanie difraktogramu analyzovanej látky s referenčným súborom difraktogramov známych látok. Hodnoty medzirovinných vzdialeností a relatívnych intenzít rôznych kryštalických fáz sú v tabuľkách databázy PDF2 a PDF4 (Powder Diffraction File), ktorú celosvetovo spravuje ICDD (International Committee for Diffraction Data) v USA.

Pokiaľ vopred poznáme chemické zloženie skúmanej látky, pozostáva kvalitatívna analýza z porovnaní experimentálne zisteného difrakčného spektra s obmedzeným počtom možných fáz.

Využitie Braggovej rovnice umožňuje presnú identifikáciu kryštalických látok a vytvorilo základ pre kvalitatívnu fázovú analýzu, ktorá je založená na porovnávaní nameraných medzirovinných vzdialeností identifikovanej fázy s tabelovanými dátami v súčasnosti už 250 182 anorganických a organických fáz a čistých kovov uložených v rôznych databázach. U funkčných PVD povlakov sa kvalitatívna fázová analýza používa predovšetkým na určenie fázového zloženia [17, 63, 64].

Kvantitatívna fázová analýza

Vychádza z merania integrálnej intenzity difrakčných línií, ktorá je úmerná koncentrácii príslušnej fázy v analyzovanej vzorke. Intenzita difrakcií závisí na štruktúre elementárnej bunky danej fázy, na parametroch experimentálneho usporiadania, na tvare, rozmeroch a charaktere povrchu a na jeho reálnej kryštalovej štruktúre, ktorá je hlavným zdrojom chýb pri kvantitatívnej fázovej analýze [27].

Prednosti kvantitatívnej fázovej analýzy

- možnosť analýzy zmesí tvorených polymorfnými modifikáciami tej istej látky,
- určenie relatívneho množstva fáz vo vzorke,
- nedeštruktívny charakter merania,
- potreba veľmi malých objemov analyzovaného materiálu,

Obmedzenia kvantitatívnej fázovej analýzy

- priemerná chyba stanovenia sa pohybuje okolo 1-10%,
- rozmery kryštálov pre analýzu sa pohybujú v rozmedzí 0,1 až 10 μm , amorfné látky nie je možné určovať priamo,
- Rtg. žiarenie používané pri difrakcii má malú penetračnú schopnosť, takže výsledok analýzy vyjadruje fázové zloženie tenkej povrchovej vrstvy o hrúbke niekoľko μm až desiatok μm .

Meranie veľkosti mikroskopických deformácií

Mikroskopické deformácie a malé rozmery kryštálov sa prejavujú rozšírením difrakčných profilov. Nehomogénne deformácie a štruktúrne poruchy sa prejavujú tým, že medzirovinné vzdialenosti dhkl kryštalografických rovín nebudú v celom objeme zrna konštantné. Podľa Braggovho zákona sa rozptyl hodnôt medzirovinných vzdialeností prejaví rozptylom hodnôt difrakčných uhlov, t.j. rozšírením profilu difrakčného maxima. Experimentálne určenie mikrodeformácií z rozšírenia reflexií sťažuje prekryv fyzikálneho rozšírenia spôsobeného mikrodeformáciami a fyzikálne rozšírenie spôsobené malými rozmermi kryštálov.

Profil difrakčných línií vyrovnaný krivkami Pearson VII má v sebe aj informáciu o priemernej veľkosti kryštálov $\langle D \rangle$ a priemernej mikrodeformácii $\langle \varepsilon \rangle$, ktoré sú reprezentované Cauchyho (Lorentzovou) a Gaussovou zložkou integrálnej intenzity difrakčnej línie. Preto je možné použiť tzv. metódu jednej línie, kedy vďaka dekonvolúcii profilu difrakčných línií odseparujeme príspevky Cauchyho (Lorentzovou) a Gaussovy zložky. Jednotlivé parametre potom vyjadríme pomocou rovníc:

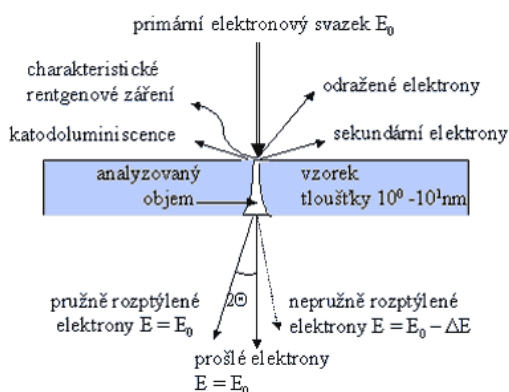
$$\langle D \rangle = \frac{\lambda}{\beta_C^f \cdot \cos \vartheta} \quad (5)$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\beta_G^f}{4 \cdot \tan \vartheta} \quad (6)$$

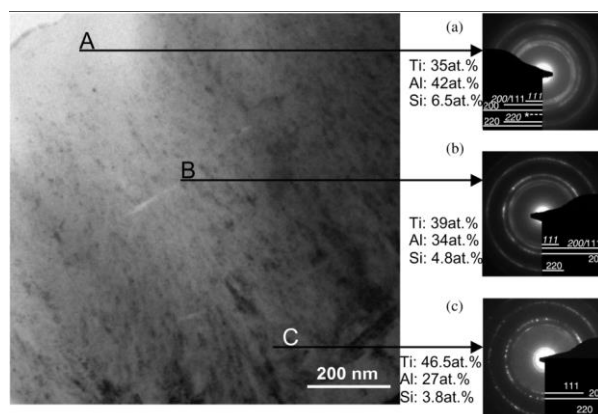
kde $\langle D \rangle$ je stredná veľkosť koherentne difraktujúcich oblastí v smere kolmom k povrchu vzorky, $\langle \varepsilon \rangle$ je hodnota strednej mikrodeformácie, λ je vlnová dĺžka použitého RTG žiarenia, β_C^f je Cauchyho zložka integrálnej šírky difrakčnej línie, β_G^f je Gaussova zložka integrálnej šírky difrakčnej línie a ϑ je Braggov uhol. Detailnejšie je metóda stanovenia mikrodeformácií i veľkosti kryštálov popísaná v [17, 63, 64].

Transmisná a skenovací elektrónová mikroskopia a mikroanalýza

Transmisný elektrónový mikroskop umožňuje pozorovanie preparátov do hrúbky rádovo 100 nm pri vysokom zväčšení a s veľkou rozlišovacou schopnosťou. Je možné ho považovať za analógiu svetelného mikroskopu v prechádzajúcom svetle. Na tvorbu obrazu sa využíva pružný a nepružný odraz elektrónov. Praktickým výstupom z transmisného elektrónového mikroskopu je trvalý záznam pozorovaného obrazu. V súčasnosti sa obraz zaznamenáva buď na špeciálny fotografický materiál alebo v digitálnej podobe pomocou CCD kamier. Veľkou prednosťou digitálneho záznamu je možnosť vyhnúť sa mokrému fotografickému procesu, ktorý je prácny, časovo i finančne náročný [28, 58]. Pre štúdium štruktúry tenkých vrstiev a ich rozhrania so substrátom pomocou TEM sa používajú pričné rezy. Príprava pričných rezov zahŕňa celý rad operácií počnúc lepením, rezaním a brúsením, končiac jamkovaním a iónovým leptaním vzorky. Posledné dve operácie hrajú dôležitú úlohu pre získanie úzko vymedzenej transparentnej oblasti, ktorá je daná konštrukciou priečného rezu [17].



Obr.13 interakcia zväzku elektrónov s pevnou látkou [29].



Obr.14 TEM mikrograf TiAlSiN vrstvy [30].

Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) umožňuje pozorovanie kovových alebo pokovených suchých vzoriek s výraznou morfológiou povrchu alebo častíc do 100tis. násobného zväčšenia. Informácie o štruktúre a zložení látok z povrchu vzoriek je možné získať detekciou elektrónov rôznych druhov. Pre ich detekciu sú mikroskopy vybavené rôznymi typmi detektorov:

SE - sekundárne elektróny, emitované veľmi tenkou povrchovou vrstvou vzorku. Zobrazuje morfológiu povrchu s rozlíšením $\sim 0,1$ μ m. Vyžaduje vákuum < 13 Pa, v prípade nekovového materiálu je potrebné vzorku pokoviť (C, Au, Ag), aby sa odvádzal povrchový náboj generovaný elektrónovým zväzkom [17].

BSE - späťne odrazené elektróny. Odrazivosť (scattering) rastie s rastúcim atómovým číslom, takže v zobrazení vzniká tzv. materiálový kontrast.

Pri kontakte elektrónového zväzku s materiálom dochádza okrem emisie sekundárnych a späťne odrazených elektrónov aj ku vzniku röntgenového žiarenia. Röntgenové spektrum nesie informácie (energia, vlnová dĺžka) o atómových prvkoch prítomných v interakčnej oblasti. Analýzou tohto spektra pomocou polovodičového spektrometra je možné získať kvalitatívne a kvantitatívne informácie o obsahu jednotlivých prvkov v danej oblasti, na ktorých bolo röntgenové žiarenie vybudené. Podstata identifikácie jednotlivých druhov atómov (chemická analýza) v mikroobjeme

zasiagnetom zväzkom primárnych elektrónov záleží teda na analýze spektra, ktoré je z tejto oblasti emitované. Spektrálnu analýzu je možné robiť buď na základe analýzy vlnovej dĺžky röntgenového žiarenia (vlnovo disperzná mikroanalýza WDS) alebo na základe analýzy energií spektrálnych čiar (energiovo disperzná analýza EDS) [31]. EDS analýza je v porovnaní s WDS rýchlejšia, ale menej presná (nepresnosť kvantitatívneho stanovenia cca 1% pre ľahké prvky ako je B, C a 0,1% pre ťažšie prvky), nevýhodou je prekryvanie sa niektorých prvkov (Pb-S). Nevýhodou WDS analýzy je nutnosť rovného povrchu, dlhý merací čas a nutnosť vysokého vakuu, oproti tomu má táto metóda vysokú citlivosť (0,01%) [31]. Všeobecne môžeme EDS analýzu uskutočniť ako bodovú, lineárnu alebo plošnú. Bodovú analýzu je vhodné uplatniť pri identifikácii inklúzií, segregácií v heterogénnych materiáloch a v difúzných zónach. Pomocou lineárnej analýzy je možné získať priebehy koncentrácií analyzovaných prvkov. Pomocou plošnej EDS mikroanalýzy je možné získať plošné rozloženie prvkov jednak na povrchu vrstvy, jednak v oblasti pozorovaných stôp po adhezívne-kohéznych a tribologických skúškach. Na obrazovke zodpovedá rozličným koncentráciám prvku rad odtieňov sivosti – od bielej v miestach s vysokou koncentráciou prvku (veľká hustota impulzov) až po čiernu v miestach, kde prvok nie je vôbec identifikovaný [17].

Výhodou skenovacej elektrónovej mikroskopie je nenáročnosť prípravy vzoriek. SEM sa s výhodou využíva na hodnotenie morfológie povrchu vrstvy, resp. povlaku (počet a distribúcia makročastíc), na hodnotenie adhezívne-kohézneho porušenia po vrypovej a vnikacej skúške i na pozorovanie stôp po tribologických skúškach. Štúdium lomovej plochy systému tenká vrstva-substrát umožňuje sledovať jeho charakteristické štruktúrne vlastnosti.

4.2 Hodnotenie hrúbky tenkých vrstiev

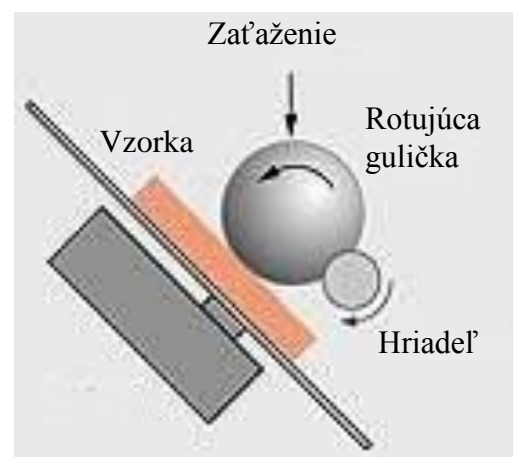
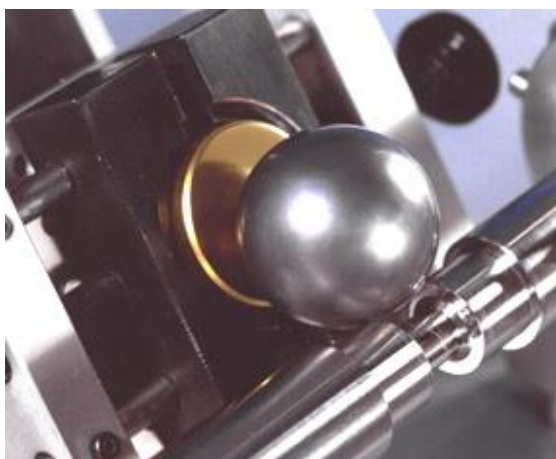
Hrúbka vrstvy patrí medzi základné parametre, ktoré vplývajú na ochranné, dekoratívne a technické vlastnosti. Je nepriamym ukazovateľom očakávanej účinnosti ochrany voči vplyvom vonkajšieho prostredia. Pre tenké vrstvy sa používajú najčastejšie deštruktívne metódy.

K základným metódam merania hrúbky patrí hodnotenie pomocou optickej alebo elektrónovej mikroskopie na priečnom reze meraného systému tenká vrstva-substrát. S klesajúcou hrúbkou vrstvy však rastie chyba merania; presnosť merania je závislá na kvalite pripraveného výbrusu. Metalografické hodnotenie optickou mikroskopiou na priečných rezoch nám neposkytuje dostatočnú rozlišovaciu schopnosť s ohľadom na hrúbky vrstiev, preto sa na presnejšie meranie používa meranie hrúbky pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu. Vzorka s vrstvou sa zmrazí na teplotu tekutého dusíka, aby sa zabránilo plastickej deformácii v povrchových oblastiach a rozlomí sa. Tento spôsob je presnejší než hodnotenie hrúbky pomocou metódy Calotest, avšak ide o deštruktívnu skúšku, ktorú nie je vhodné použiť na hotových súčiastkach [2,16, 17].

K najpoužívanejším a najdostupnejším patrí meranie pomocou Calotestu. Takisto ale podáva informácie o štruktúre multivrstvových a gradientných vrstiev. Princíp skúšky spočíva v prebrúsení vrstvy rotujúcou guľôčkou vlhčenou suspenziou metylalkoholu, v niektorých prípadoch s obsahom diamantových častíc. Obvykle sa používa ložisková guľôčka s priemerom $d = 25 \text{ mm}$, princíp je znázornený na obr. 15. Po prebrúsení vrstvy sa objaví na povrchu medzikružie. Hrúbku vrstvy potom získame zo vzťahu:

$$h = \sqrt{R^2 - r_2^2} - \sqrt{R^2 - r_1^2} \quad (7)$$

Hodnoty r_1 a r_2 získame odmeraním kružníc v spodnej a vrchnej časti vrstvy. Takýmto spôsobom môžeme odmerať hrúbky individuálnych oblastí multivrstvových vrstiev. Ťažkosti môžu nastať na vzorkách, ktorých povrch má vysokú drsnosť a pri vrstvách, ktoré majú výrazne difúzne previazanie so substrátom. Pri zvýšenej drsnosti klesá presnosť merania. Takisto musí byť vhodne zvolená pozorovacia technika pre určenie polomerov r_1 a r_2 .



Obr.15 Princíp merania hrúbky vrstvy pomocou Calotestu [17]

Pri meraní hrúbky pomocou Calotestu sa môže vyskytnúť chyba až 10%. Tieto zistenia vyplynuli z porovnaní hrúbok tenkých vrstiev zistených pomocou Calotestu a hrúbok vrstiev zistených po zmrazení, rozlomení a následnom meraní na skenovacom elektrónovom mikroskope.

Výhodou merania pomocou Calotestu je nenáročnosť a minimálna príprava vzoriek pred meraním, skúška môže byť uskutočnená aj priamo na vyrobených kusoch, ktoré nie sú príliš rozmerné.

Existuje viacero ďalších metód na hodnotenie hrúbky vrstiev, napr. na princípe vírivých prúdov, ultrazvuku, ale v praxi sa pre PVD vrstvy používajú len minimálne.

4.3 Hodnotenie drsnosti povrchu

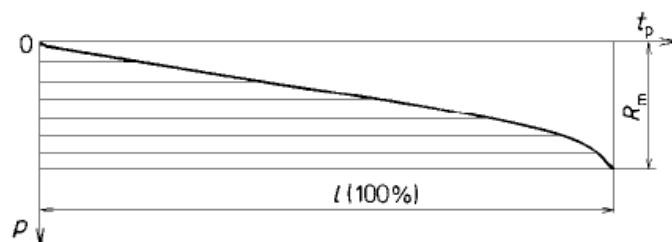
Drsnosť je definovaná ako súbor nerovností skutočného povrchu, obvykle popisovaných ako výchylka meraného profilu od nulovej čiary v rozsahu meranej dĺžky bez uvažovania vlnitosti povrchu [32]. Vyjadruje sa nasledovnými charakteristikami definovanými v normách a predpisoch [33]:

Priemerná aritmetická odchýlka posudzovaného profilu R_a je jedným z najpoužívanejších parametrov. Jedná sa o štatistickú hodnotu, ktorá nepodáva obraz o tom, ako povrch vytvorený konkrétnou technologickou operáciou vlastne vyzerá. I napriek tomu je táto hodnota široko používaná pre relatívnu jednoduchosť merania a nízku cenu používaných meracích prístrojov.

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (8)$$

Najväčšia výška profilu R_z je definovaná ako súčet výšok výstupkov profilu najvyššieho výstupku profilu a hĺbky priehlbín profilu najnižšej priehlbiny profilu v rozsahu základnej dĺžky. Medzi hodnotou R_z a R_a platí (v závislosti na spôsobe obrábania) určitá závislosť. V prípade posudzovania členitých a pórovitých povrchov tenkých vrstiev s občasnými trhlinkami nepodáva hodnota R_a dostatočne presné informácie o drsnosti povrchu [17].

Základnú predstavu o drsnosti povrchu môžeme získať z profilovej krivky. Z nej sú odvodené všetky kvantitatívne ukazovatele drsnosti. Z hľadiska únosnosti, trenia, opotrebenia a celkovej funkčnosti v tribosystéme má dôležitú úlohu nosná krivka drsnosti povrchu (obr. 16), ktorá je odvodená z profilovej krivky. Táto ukazuje ako narastá nosná dĺžka povrchu v prechode profilom drsnosti smerom dovnútra materiálu a v prevádzke tiež ako sa zväčšuje nosná dĺžka povrchu s postupujúcim opotrebením. Krivka materiálového pomeru profilu (tzv. Abbot Firestoneova krivka) predstavuje materiálový pomer profilu v závislosti na výške úrovne [33].



Obr. 16 Nosná krivka profilu [33]

4.4 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti tenkých vrstev odrážajú celý rad faktorov ovplyvňujúcich ich konečný stav a tým i možnosti ich použitia. Medzi základné mechanické vlastnosti, ktoré popisujú systém tenká vrstva-substrát, nesporne patrí mikrotvrdosť (nanotvrdosť) a sledovanie adhezívne - kohézneho správania.

4.4.1 Adhezívne – kohezívne správanie systému tenká vrstva – substrát.

Adhézia (prilnavosť) vrstvy k substrátu je jedným z najdôležitejších parametrov rozhodujúcich o kvalite pripravených vrstev. Adhézia je definovaná ako „stav, pri ktorom dva povrchy držia spolu medzipovrchovými silami“, ktoré môžu byť valenčné, väzbové alebo ich kombinácia. [10].

Prilnavosť medzi vrstvou a substrátom je lepšia ak vzájomná rozpustnosť zložiek vrstvy a substrátu v tuhom stave umožňuje vytvorenie tenkej difúznej vrstvy na rozhraní vrstva - substrát. Prilnavosť vrstvy k substrátu je ovplyvnená popri čistote povrchu aj zvyškovými napätiami, stupňom opracovania povrchu (menšia drsnosť- lepšia prilnavosť) ako aj rozdielom v tvárnosti substrátu a vrstvy [34].

Znalosť spôsobu porušovania systému tenká vrstva substrát je potrebná pre hodnotenie mechanických vlastností daného systému.

Dobrá prilnavosť vrstvy zabraňuje jej drobeniu a odtrhávaniu vplyvom teploty, vnútorných interakcií mechanického charakteru a vplyvom zvyškových pnutí. Prilnavosť sa najčastejšie analyzuje pomocou vrypovej skúšky tzv. „scratch testu“ alebo pomocou skúšky vpichom „indentation test“ [34, 36].

Vnikacia skúška

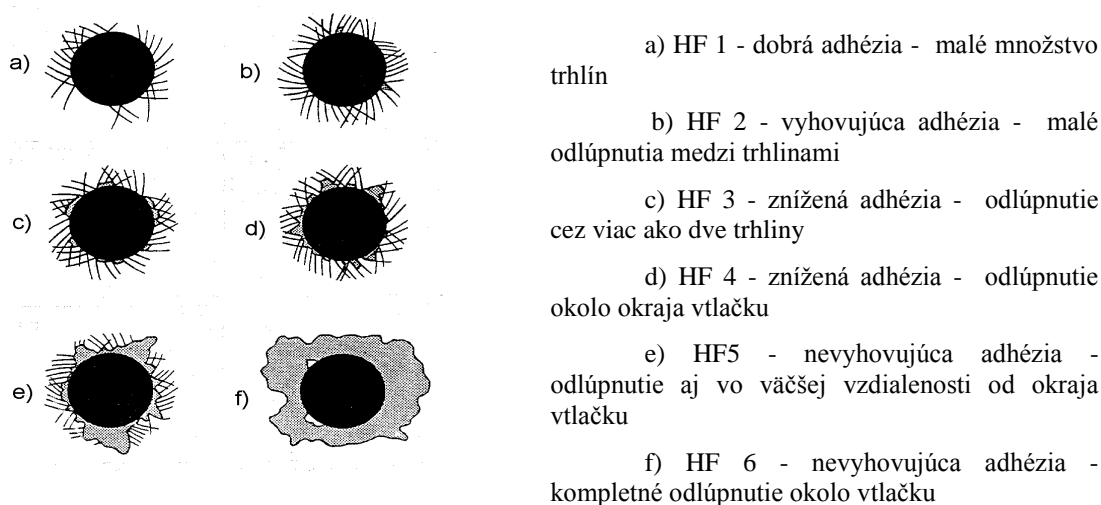
Indentačný test bol vyvinutý pre analýzu systémov s vyššou drsnosťou. Pri skúške sa do povrchovej vrstvy vtlačá diamantový indentor (najčastejšie Rockwellovho typu) vzrastajúcim zaťažením. Skúška vychádza zo zistení napätí potrebných pre prekonanie väzieb medzi vrstvou a substrátom, pri statickom vtlačaní indentoru (obdoba meranie tvrdosti). Pokiaľ je sila zaťaženia malá, deformuje sa vrstva spolu so substrátom. Veľkou prednosťou je, že pre zistenie adhezívne-kohézneho správania systému nie je nutná deštrukcia materiálu.

V prípade vzrastajúcej sily dochádza k postupnému odlupovaniu vrstvy. Používajú sa dve obdoby vnikacej metódy:

- metóda, pri ktorej postupne zvyšujeme zaťažujúcu silu L a zisťujeme kritickú silu L_C pri ktorej sa nám začnú tvoriť postranné trhliny. Sila odpovedajúca počiatku odlupovania vrstvy sa považuje za kritickú hodnotu prilnavosti. Z hodnoty kritickej sily sa dá následne určiť lomová húževnatosť rozhrania K_{IC} .

- vytvorenie vtláčku pri konštantnom zaťažení a vyhodnotenie vzniknutých trhlín. Vyhodnotenie môže byť kvalitatívne (vyhodnotenie druhu porušenia) a kvantitatívne zmeranie (polomeru c alebo priemeru $2c$) postranných trhlín, šíriacich sa pozdĺž rozhrania a v okolí oblasti plastickej deformácie pri vpichu diamantového

indentora. Pri kvalitatívnom vyhodnocovaní sa ako vyhovujúca priľnavosť hodnotia stupne HF1 až HF4, ako nevyhovujúca priľnavosť HF5 až HF6 [37], obr.17.



Obr. 17 Základné spôsoby porušenia pri vnikacej skúške [37]

Pretože podmienky skúšky sú totožné s meraním tvrdosti podľa Rockwella, ide o nenáročnú, ľahko dostupnú a kvantitatívne ľahko vyhodnotiteľnú skúšku. Takisto nie sú vysoké požiadavky na presnosť prístrojov. Ďalšou výhodou je možnosť použitia tejto metódy na skúšobných vzorkách aj na reálnych súčiastkach zložitejších tvarov bez zvýšených nárokov na drsnosť substrátu.

Vrypová skúška

Scratch test slúži na hodnotenie vlastností povrchu vzoriek. Hlavným cieľom scratch testu v materiálovom výskume a skúšaní je:

- vyhodnotiť adhéziu medzi vrstvou a substrátom
- objasnenie mechanizmov deformácie a odstraňovania materiálu vrstvy
- merať vrypovú tvrdosť
- hodnotiť materiály podľa relatívnej abrazívnej odolnosti. [35]

Princíp metódy hodnotenia priľnavosti vrypom (scratch test) je založený, takisto ako metóda hodnotenia priľnavosti vnikacou skúškou, na generovaní napätia na rozhraní substrát – tenká vrstva. Pri hodnotení priľnavosti vrypom sa iniciuje napätie deformovaním povrchu pri pohybe zaťažovaného diamantového hrotu. Diamantový hrot je totožný s hrotom používaným pre hodnotenie tvrdosti podľa Rockwella (kužel s vrcholovým uhlom 120° a zaoblením špičky 0,2 mm). Tento hrot je do vzorky vtláčaný definovaným normálovým zaťažením a posúvaný po vzorke konštantnou rýchlosťou (obvykle $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$).

V norme [36] sú definované tri metódy skúšania priľnavosti pomocou scratch testu. Najčastejšie používanou metódou je zaťažovanie vzorky plynule narastajúcou silou, kedy je diamantový hrot vtláčaný do vzorky definovanou rýchlosťou na stanovenej dráhe. Po ukončení skúšky sa vyhodnocuje spôsob porušenia a sila, pri ktorej porušenie nastalo. Druhou metódou uvedenou v norme je zaťažovanie vzorky konštantnou silou sériou vrypov (10mm/min, 10mm), veľkosť zaťažujúcej sily volíme ako 20% z kritickej sily zistenej z testu s plynulým nárastom sily. Tretou metódou je tzv. opakovaný scratch, kedy pomocou testu s plynulým nárastom sily vyhodnotíme silu potrebnú na dosiahnutie

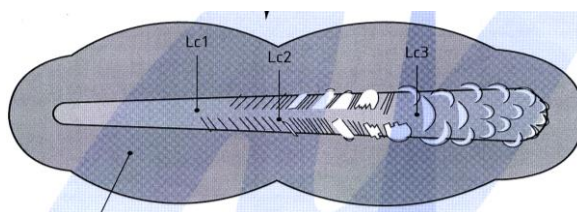
hodnoteného spôsobu porušenia. V ďalšom kroku volíme polovičnú silu a rýchlosť posuvu 10mm/min a dĺžku 3mm, silu neustále znižujeme až do dosiahnutia požadovaného poškodenia vrstvy.

V praxi sa používa viacero spôsobov určovania kritického zaťaženia, pri ktorom dôjde k poškodeniu vrstvy:

- optickým pozorovaním,
- akustickou emisiou,
- nárastom (tangenciálnej) sily pri pohybe hrotu,
- nárastom trecieho koeficientu $\mu = F_t/F_n$.

Na starších prístrojoch sa využívala skutočnosť, že hodnota príľnavosti je chápaná ako moment, kedy je vrstva „pretrhnutá“ až na podklad. Tento okamžik sa dá pomerne presne zaznamenať pomocou optických alebo skenovacích elektrónových mikroskopov. Ak poznáme celkovú dĺžku stopy, zaťaženie, dĺžku neporušenej stopy, môžeme potom určiť, pri akom zaťažení došlo k porušeniu vrstvy.

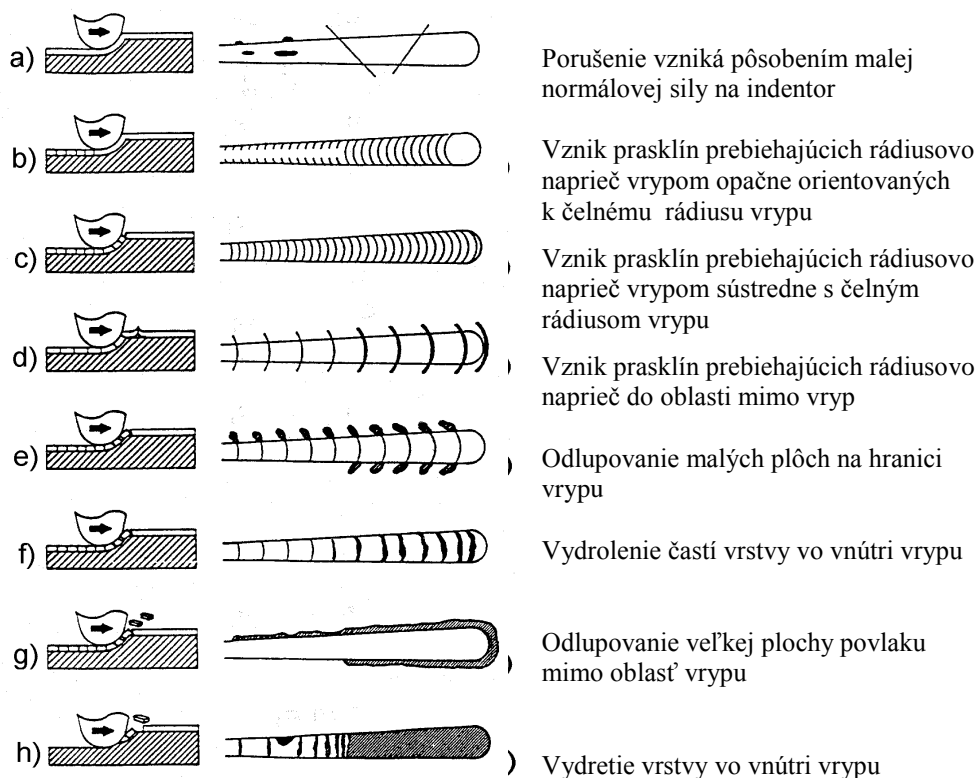
Z priebehu tangenciálnej sily je možné určiť dolnú a hornú kritickú silu. Dolná kritická normálová sila L_{C1} zodpovedá počiatku prasknutia vrstvy, L_{C2} zodpovedá odlupovaniu vrstvy (typicky na okraji stopy) a sila spôsobujúca preniknutie vrstvy do substrátu v strede dráhy je normou označená ako L_{C3} (obr.18). Okrem týchto troch charakteristických síl udávaných v norme je v práci [2] stanovená aj horná kritická normálová sila L_s , ktorá zodpovedá okamžiku odhalenia substrátu (odtrhnutia vrstvy od substrátu).



Obr. 18 Schéma vyhodnotenia skúšky scratch test [36]

Hlavným problémom zatiaľ zostáva určenie presne definovaného vzťahu medzi nameraným kritickým zaťažením L_C (normálovou silou) a skutočnou hodnotou adhézie, t.j. energiou potrebnou na vytvorenie trhliny na rozhraní substrát – tenká vrstva.

Experimentálne výsledky ukazujú veľmi dobrú zhodu medzi hodnotami získanými akustickou emisiou a monitorovaním tangenciálnej sily. Taktiež bolo zistené, že metóda akustickej emisie je s dobrými výsledkami použiteľná iba pre väčšie hrúbky vrstiev, asi nad 1,5 μm , zatiaľ čo pre malé hrúbky (pod 0,8 μm) bol signál akustickej emisie takmer nemerateľný. Najväčší vplyv na hodnotu kritickej normálovej sily má hrúbka vrstvy, tvrdosť vrstvy a hodnota vrcholového polomeru použitého indentora. Kritické zaťaženie L_C väčšinou vzrastá s rastúcou tvrdosťou vrstvy, s rastúcou tvrdosťou substrátu a poklesom jeho modulu pružnosti E , s poklesom koeficientu trenia, s rastom vnútorného napätia vo vrstve, so znižovaním drsnosti substrátu (hodnota R_a by nemala prekročiť hodnotu 0,25 μm , kedy dochádza k skresleniu výsledkov vplyvom stavu povrchu). Zvyšuje sa tiež s rastom hrúbky vrstvy (neplatí všeobecná závislosť L_C na hrúbke) [17].



Obr. 19 Základné typy porušenia vznikajúce pri skúške priľnavosti [17]

Okrem vyhodnocovania kritickej sily sa často sleduje aj typ mechanizmu porušovania pri vrypovej skúške, obr. 19.

Mnohé súčiastky majú malé rozmery alebo tvar neumožňujúci urobenie dostatočne dlhého vrypu. Ak drsnosť, popr. stav povrchu nevyhovujú podmienkam stanoveným pre presné meranie, je treba hľadať iné spôsoby, ako zistiť adhezívne-kohézne správanie pri zaťažovaní systému tenká vrstva-substrát [16].

4.4.2 Meranie tvrdosti tenkých vrstiev

Tvrdosť materiálu je chápaná ako schopnosť odolávať miestnej deformácii pri vtláčaní cudzieho telesa. Spôsob zaťaženia potom definuje niekoľko metód určovania tvrdosti. Tvrdosť je potom definovaná ako odpor materiálu voči plastickej deformácii pri vnikaní indentora [2, 38, 39, 40, 41].

Meranie tvrdosti tenkých vrstiev tvorí veľmi rozsiahlu a špecifickú oblasť zisťovania mechanických vlastností. Problémy spôsobujú predovšetkým malé hrúbky tenkých vrstiev. Pri malých hrúbkach tenkých vrstiev sa zvyčajne musí voliť aj malé zaťaženie indentoru, pretože vnikacie teliesko musí vniknúť iba do určitej hĺbky vrstvy, aby nebola tvrdosť meranej vrstvy ovplyvnená vlastnosťami substrátu. Vo väčšine literárnych prameňov sa zhodne uvádza, že vniknutie indentora by nemalo presahovať 5 až 10% z hrúbky vrstvy. Pri vtláčaní indentora do materiálu však okrem trvalej deformácie vzniká aj pružná deformácia. Vtláčok meraný pri pôsobení zaťaženia je väčší ako po odľahčení. To platí tým viac, čím je zaťažovacia sila menšia, pretože v tom prípade podiel pružnej deformácie vzrastá [2].

Mikrotvrdość systému tenká vrstva – substrát

Mikrotvrdość patří mezi základné mechanické vlastnosti, informuje o elastickom a plastickom chování v lokálnom objeme. Je to odpor materiálu proti lokálnej plastickej deformácii, ktorá je vytvorená zaťažovaním indentora. Plastickej mikrotvrdość vychádza z hĺbky indentora po odľahčení.

Mikrotvrdość (rovnako ako tvrdość) je vyjadrená pomerom skúšobného zaťaženia [kg] k ploche vtlačku [mm²], o ktorom sa predpokladá, že má rovnaký tvar ako tá časť indentora, ktorá prenikla do materiálu. Vtlačok vznikne pôsobením zvoleného zaťaženia po stanovenú dobu. Po odľahčení sa zmeria väčšinou rozmer vtlačku. Zaťaženie indentora sa obvykle pri mikrotvrdości pohybuje maximálne do 200g [39,40].

Klasické meranie mikrotvrdości je jednoduchá a rozšírená metóda. Interpretácia výsledkov však naráža na niektoré problémy, pretože namerané hodnoty mikrotvrdości nemajú fyzikálny význam a sú ovplyvňované mnohými faktormi (tvar a vlastnosti indentora, dynamika procesu tvorby vtlačku a čas pôsobenia indentora, vnútorné vibrácie prístroja, vonkajšie vibrácie, ľudský faktor pri vytváraní a meraní vtlačku ...). Význam týchto javov vzrastá so znižovaním zaťažovacej sily. Pri znižovaní zaťaženia rastie aj vplyv drsnosti povrchu, trenia a odlišných vlastností povrchových vrstiev materiálu. Pri nízkych zaťaženiach ovplyvňujú namerané hodnoty tiež dislokačné štruktúry a mechanizmy, hranice zŕn a ich orientácia, nehomogenita deformácií a ďalšie faktory [2]. Všetky spomenuté javy v oblasti nízkych hodnôt zaťaženia spôsobujú závislosť nameranej hodnoty mikrotvrdości na veľkosti zaťaženia indentora (teda aj na veľkosti vtlačku) tzv. ISE (indentation size effect) [2,38, 39,40,41].

ISE sa prejavuje predovšetkým pri nízkych zaťaženiach (pod 100g) a pri malej veľkosti vtlačku (t.j. pri skúšaní veľmi tvrdých materiálov). Bolo zistené [2], že typ závislosti nameraných hodnôt mikrotvrdości a zaťaženie závisí na type prístroja. Ovplyvnenie je spôsobené rozdielom skutočnej a nominálnej zaťažovacej sily, ktorý vyvoláva superpozícia dynamických účinkov prístroja a vibrácie z vonkajších zdrojov.

Závislosť nameraných hodnôt mikrotvrdości na zažžení (teda aj na veľkosti vtlačku) môže mať rôzny priebeh, v literatúre sa však najčastejšie vyskytujú závislosti spĺňajúce predpoklad: Namerané hodnoty mikrotvrdości pri klesajúcom zažžení monotónne rastú! [2,38]. To je možné vysvetliť tým, že pri menších zažženíach vzrastá podiel pružnej deformácie.

Aj keď na meranie mikrotvrdości vplýva tak veľa činiteľov, stále je meranie mikrotvrdości systémov tenká vrstva – substrát základnou skúškou hodnotenia lokálnych mechanických vlastností.

Na meranie tvrdości (tvrdých alebo supertvrdých) materiálov sa najčastejšie používajú statické indentačné metódy podľa Vickersa alebo Knoopu, pre ich dostupnosť.

Medzi hlavné činitele ovplyvňujúce presnosť merania mikrotvrdości tenkých vrstiev je samotná hrúbka vrstiev a potreba merať bez vplyvu substrátu. Z geometrie Vickersovho ihlanu vyplýva vzťah medzi jeho výškou a uhlopriečkou podstavy, ktorá je často používaná pre vyjadrenie vzťahu medzi hĺbkou vniknutia indentora do materiálu h a strednou veľkosťou uhlopriečky vtlačku d :

$$h = \frac{1}{4} \sqrt{2} \cdot d \cdot \operatorname{tg} 22^\circ \cong \frac{d}{7} \quad (9)$$

Z tohto vzťahu vyplýva problém, ktorý je spojený s meraním tvrdosti tenkých vrstiev. Podľa vzťahu (11) by napríklad u 5 μm tenkej vrstvy mohla byť veľkosť uhlopriečky maximálne 4,3 μm . Pri rozmeroch bežne produkovaných tenkých vrstiev 2 až 4 μm tým nastávajú problémy. V prípade, že použijeme malé zaťaženie, vtláčky nemusia byť dobre čitateľné. Problém s čitateľnosťou vtláčkov sa dá čiastočne vyriešiť tak, že na zmeranie vtláčkov použijeme riadkovací elektrónový mikroskop. Takéto meranie však takisto môže byť ovplyvnené chybami [39].

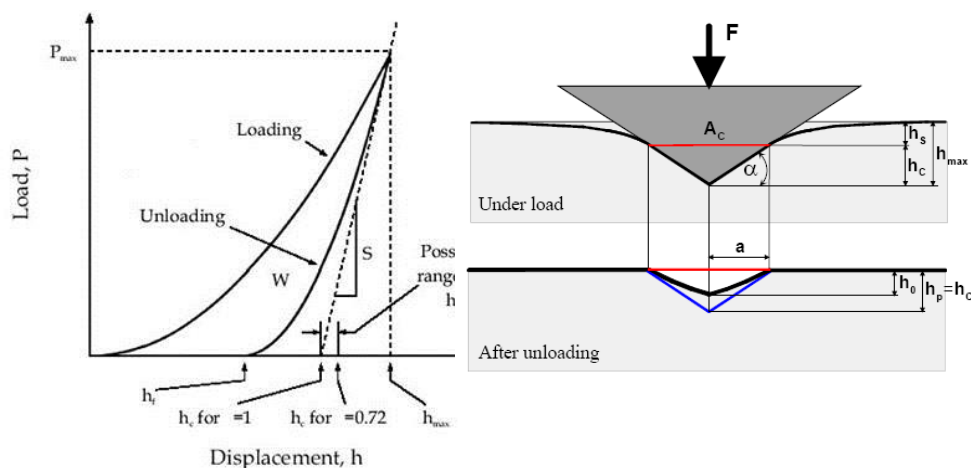
Okrem iného existujú aj rôzne tzv. kombinačné modely (law of mixtures), ktoré vyjadrujú mikrotvrdosť systému vrstva – substrát ako váženú strednú hodnotu mikrotvrdosti vrstvy a substrátu (váhovou funkciu závislú na hĺbke vtláčku).

Indentačná tvrdosť systému tenká vrstva - substrát

Nanoindentačné merania umožňujú hodnotiť tvrdosť a ďalšie mechanické vlastnosti materiálov vo veľmi malých objemoch (tenké vrstvy, nanoštruktúrne materiály ...). Pri týchto meraniach sa využíva indentácia pomocou veľmi malých síl (až 0,01 g) a hĺbka preniknutia v rozmeroch μm a nm. Pri takto malých vtláčkoch nie je možné hodnotiť tvrdosť pomocou plochy vytvoreného vtláčku, nakoľko rozmery sú mimo rozsah optickej mikroskopie a pri jej použití by dochádzalo k príliš veľkým chybám.

Z tohto dôvodu boli vyvinuté metódy a modely počítania kontaktnej plochy medzi indetorom a meraným materiálom pomocou registrácie hĺbky preniknutia indetora.

Prístroje zaznamenávajú závislosť zaťaženia indetora F a hĺbky preniknutia indetora h v priebehu zaťažovania a odľahčovania indetora, tzv. indentačná krivka $F(h)$, obr.20, ktorej tvar je pre daný materiál charakteristický. Indentačná krivka pozostáva zo zaťažujúcej a odľahčujúcej časti. Zaťažujúca časť popisuje elastické aj plastické vlastnosti materiálu a odľahčujúca časť už popisuje len elastické vlastnosti materiálu. U moderných prístrojov je presnosť zaznamenávania sily aj hĺbky preniknutia veľmi vysoká, až 0,05 μN u sily a 0,01 nm u posunutia.

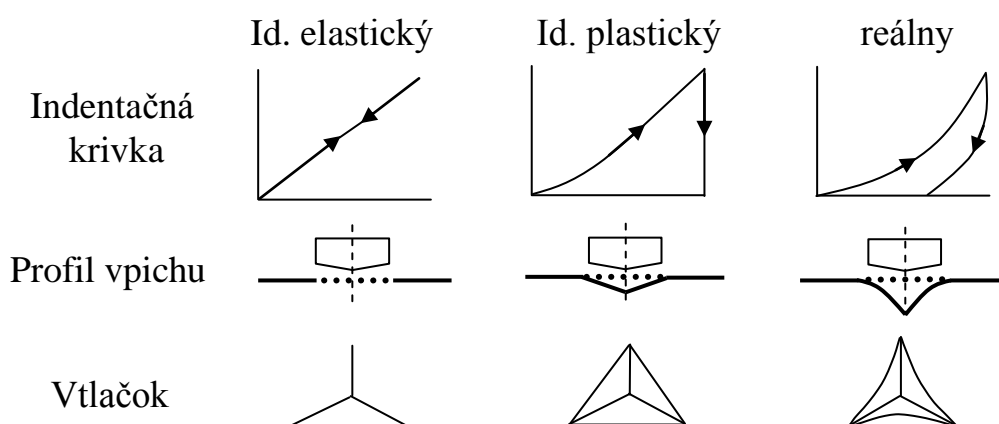


Obr.20 Indentačná krivka [43].

Pri konvenčných nanoindentačných meraniach, je plocha kontaktu medzi indetorom a vzorkou pri maximálnej sile počítaná z priemeru alebo z veľkosti trvalej deformácie po odľahčení. Veľkosť trvalej deformácie je považovaná za zhodnú s plochou kontaktu medzi vzorkou a indetorom pri maximálnej sile aj keď hĺbka preniknutia môže byť výrazne ovplyvnená elastickým zotavením. Priame sledovanie trvalej deformácie v submikronovom rozsahu je veľmi problematické, preto sa pri indentácii zaznamenávajú sily a hĺbky preniknutia počas zaťažovania a odľahčovania [17]. Tieto merania sú potom

použité na stanovenie kontaktnej plochy kvôli výpočtu tvrdosti a modulu pružnosti. Toto meranie je v praxi spojené s mnohými chybami. Najväčšími prejavmi týchto chýb je odchýlka hĺbky. Ďalšie chyby vychádzajú z podmienok okolia počas merania a geometrických odchýlok indentora od ideálneho tvaru. Ďalej sú merania ovplyvnené samotnými vlastnosťami hodnoteného materiálu, ktoré samozrejme tiež ovplyvňujú výsledok. Najvýznamnejšími z týchto efektov sú ISE (indentation size effect), pile-up a sink-in (vtiahnutie) efekt, vid' obr. 21.

Táto metóda je obzvlášť vhodná pre hodnotenie vlastností tenkých vrstiev, ako aj systémov tenká vrstva-substrát. Umožňuje nielen hodnotenie základných charakteristík ako je tvrdosť a modul pružnosti ale pomocou ďalších výpočtových modelov a metód merania hodnotenie napr. lomovej húževnatosti, stanoviť únavové vlastnosti, zvyškové napätia a pod.



Obr.21 Indentačné krivky pre ideálne elastický, plastický a reálny materiál [2].

Analýzou zaťažovacej a odľahčovacej krivky je možné určiť:

- elastickú časť deformačnej práce W_e , ktorá určuje do akej miery materiál reaguje vratnou deformáciou na vonkajšie (viac osé) namáhanie;
- nevratnú časť deformačnej práce W_p , ktorá poskytuje informácie o húževnatosti a odolnosti voči plastickej deformácii;
- tvrdosť podľa Martensa H_M , ktorá je odvodená zo závislosti zaťaženie – hĺbka preniknutia a zahŕňa teda elastickú aj plastickú deformáciu materiálu [66];
- indentačnú tvrdosť H_{IT} , ktorá je mierou rezistencie voči trvalej deformácii alebo poškodenia [66];
- kontaktnú tuhosť S – sklon dotýčnice odľahčujúcej krivky;
- indentačný modul pružnosti E_{IT} .

K základným metódam hodnotenia indentačných meraní patrí metóda Olivera a Pharra [43]. Táto metóda vychádza z rovnice elastického kontaktu a spolu s údajmi získanými z odľahčujúcej časti krivky, obr. 20, stanovuje tvrdosť a modul pružnosti meraného materiálu.

Tvrdosť podľa Martensa je definovaná ako pomer skúšobného zaťaženia F [N] a plochy povrchu $A_S(h)$ vnikacieho telesa penetrujúceho za nulovým bodom dotyku a je vyjadrená v $[N/mm^2]$ [66]:

$$HM = \frac{F}{A_S(h)} \quad (10)$$

Pre plochu A platí:

$$A = A(h) = c_1 \cdot h^2 \quad (11)$$

c_1 je konštanta závislá na type indentora. Pre Vickersov indentor, ktorý je najpoužívanejší, má hodnotu $c_1 = 26,43$, h je hĺbka vniknutia indentora do materiálu. Po dosadení dostaneme vzťah [66]:

$$HM = \frac{F_{\max}}{26,43h^2} \quad (12)$$

Pre indentačnú tvrdosť platí:

$$H_{IT} = \frac{F_{\max}}{A_p} \quad (13)$$

Kde F_{\max} je maximálne skúšobné zaťaženie a A_p je priemet (pričný rez) kontaktnej plochy vnikacieho telesa a skúšobného telesa určený z krivky zaťaženie – hĺbka vtlaku a zo znalosti funkcie plochy vnikacieho telesa. Priemet plochy je v prvom priblížení daný teoretickým tvarom vnikacieho telesa, pre Vickersov indentor platí [66]:

$$A_p = 24,50h_c^2 \quad (14)$$

pre Berkovičov indentor platí:

$$A_p = 23,96h_c^2 \quad (15)$$

Odľahčovaciu krivku je možné popísať závislosťou:

$$F = C(h-h_0)^m \quad (16)$$

F je veľkosť zaťaženia, C a m sú faktory závislé na použítom indentore.

Oliver a Pharr počítajú kontaktnú plochu pomocou stanovenia kontaktnej hĺbky medzi indentorom a vzorkou pri maximálnom zaťažení.

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{F_{\max}}{dF/dh} \quad (17)$$

h_c je kontaktná hĺbka, h_{\max} je maximálna hĺbka dosiahnutá pri indentácii, F_{\max} je maximálna sila, dF/dh je kontaktná tuhosť a ε je konštanta závislá na geometrii indentora.

Indentačný modul pružnosti E_{IT} je možné vypočítať zo smernice dotyčnice slúžiacej k výpočtu indentačnej tvrdosti H_{IT} a je porovnateľný s Youngovým modulom pružnosti. Medzi indentačným a Youngovým modulom pružnosti sa môžu vyskytovať významné

rozdiely v prípade, kedy indentačná deformácia je sprevádzaná efektom “pile-up“ alebo “sink-in“ [66]:

$$E_{IT} = \frac{1 - (\nu_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (\nu_i)^2}{E_i}} \text{ kde } E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p}} \quad (18)$$

kde ν_s je Poissonov pomer skúšobného telesa, ν_i Poissonov pomer vnikacieho telesa, E_r je redukovaný modul indentačného kontaktu, E_i modul vnikacieho telesa, S je kontaktná tuhosť, A_p je priemet kontaktnej plochy.

Smernica dotyčnice k odľahčujúcej časti krivky popisuje kontaktnú tuhosť meraného systému [66].

$$S = dF/dh \quad (19)$$

Modul pružnosti vyjadruje vnútorný odpor materiálu proti pružnej deformácii. Je to konštanta vyjadrujúca lineárnu závislosť medzi napätím a elastickou pomernou deformáciou v jednoosom ťahu. Čím je modul pružnosti väčší, tým väčšie napätie je potrebné na vyvolanie pružnej deformácie. Modul pružnosti rôznych kovov závisí najmä na ich atómovom objeme, a tým na polohe v periodickej tabuľke prvkov.

Jednou z možností ako určiť modul pružnosti materiálu je statická skúška ťahom v lineárnej časti diagramu σ - ϵ . Pre malé objemy materiálov nie je tato skúška vhodná, pomocou metódy vyvinutej Oliverom a Pharrrom sa modul pružnosti určuje z odľahčovacej krivky [43].

Niektoré experimentálne štúdie z oblasti tribológie poukazujú na dôležitosť pomeru H/E pre odolnosť voči opotrebeniu [56 - 59]. Leyland a Matthews [60 - 62] sa touto problematikou zaoberali podrobne a navrhli pomer H/E ako kľúčový parameter pre odolnosť voči opotrebeniu daného materiálu. Vysoký pomer H/E sa vzťahuje k pružnej deformácii pred plastickou deformáciou a v prípade tribologického kontaktu medzi dvomi povrchmi s vyššou drsnosťou čisto elastický kontakt vedie k zníženiu opotrebenia [63]. U tvrdých povlakov s podobnými pomermi H/E tie, ktoré vykazujú nižšie hodnoty E majú aj lepšie tribologické správanie [9]. Podľa výskumu prof. Musila sú povlaky s pomerom

$H/E_{IT} > 0,1$ ideálne pre aplikácie kde je nutná vysoká odolnosť voči opotrebeniu [64 - 65].

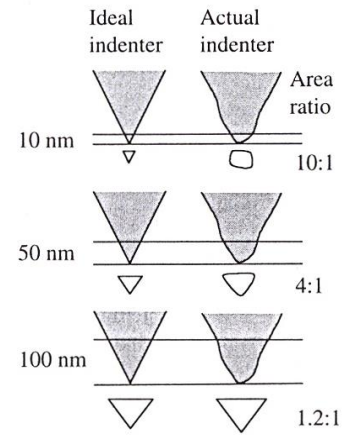
Faktory ovplyvňujúce nanoindentačné merania.

Bod prvého kontaktu - v praxi sa kontakt medzi indentorom a materiálom stanovuje na základe malého nárastu sily pri definovanom približovaní indentora ku vzorke, nárast sily pre iniciáciu záznamu hĺbky preniknutia je obvykle stanovený na 1 μ N. Výsledné merania budú touto počiatočnou hĺbkou preniknutia ovplyvnené a je potrebná následná korekcia. Merania ovplyvňujú aj faktory ako tuhosť prístroja resp. tuhosť rámu prístroja.

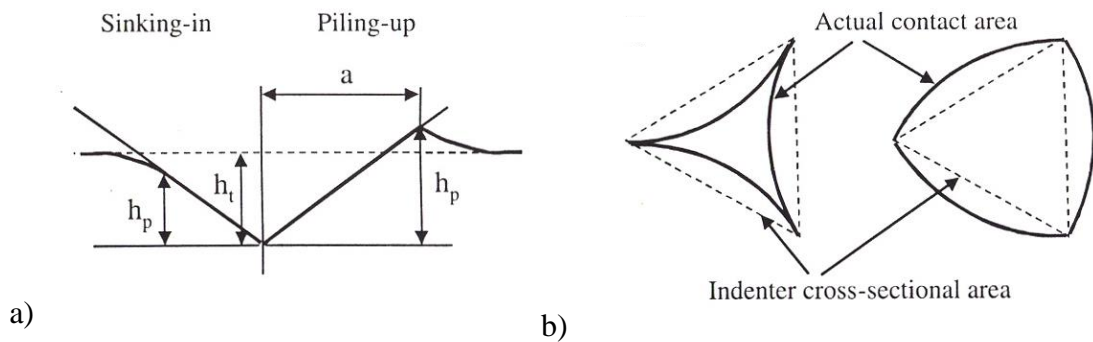
Tvar indentora - reálny tvar indentora je možné zistiť pomocou priameho merania napr. pomocou AFM alebo SEM. V praxi sa pre korekciu tvarového faktora používa nepriama metóda merania pomocou indentácie s rôznou maximálnou silou do materiálu so známym modulom pružnosti a Poissonovým číslom. Na obr. 22 je porovnanie veľkosti plochy vtlačku pre ideálny a reálny indentor. Pri rovnakej hĺbke preniknutia, skutočná plocha kontaktu je vždy väčšia ako pri výpočtoch s ideálnou geometriou indentora [43].

Kolísanie teploty - ovplyvňuje presné sledovanie prenikania indentora do materiálu.

Efekt pile-up a sink-in - pri vníkaní indentora do elastického materiálu je povrch materiálu typickým spôsobom ťahaný do vnútra a dole pod indentor a vzniká sink-in efekt. Pokiaľ kontakt vyvolá plastickú deformáciu, môže dochádzať tak isto k vytlačovaniu materiálu a k vytváraní valu okolo vtláčku. Pri plnom plastickom kontakte je tento jav závislý na pomere E/Y a na mechanickom spevňovaní materiálu. Na obr. 23 je znázornený vplyv pile-up a sink-in efektu na kontaktnú plochu medzi indentorom a materiálom a teda na stanovenie kontaktnej hĺbky. Pri efekte pile – up dochádza k nadhodnoteniu meraných hodnôt



Obr.22 Schematické porovnanie plochy kontaktu s ideálnym a reálnym indentorom [43].



Obr. 23 Efekt pilled-up a sink-in a) v reze b) pri pohľade zhora [43].

Pre materiály vykazujúce mechanické spevnenie medza klzu narastá s rastom deformácie. Preto v priebehu nanoindentácie sa materiál v plastickej zóne spevňuje s rastom deformácie. To znamená že najkrajnejší materiál plastickej zóny, ktorý je momentálne „najmäkší“, je citlivejší na plastickú deformáciu - tzn. plastická zóna sa posúva smerom do materiálu. Zatiaľ čo materiál vo vzdialenejšej oblasti od indentora deformuje, materiál v blízkosti indentora je vťahovaný do materiálu spolu s pohybom indentora

Nerovnosť, drsnosť povrchu patrí k najvýznamnejším parametrom ovplyvňujúcim nanoindentáčnym meraním. V prípade drsného povrchu dochádza k plastickej deformácii nerovnosti už na začiatku indentačnej skúšky, čo spôsobuje dosahovanie väčších hĺbok preniknutia než u jednobodového kontaktu u vzorky s hladkým povrchom. Toto má za následok zväčšenie projekčnej plochy a tým následné nesprávne určenie lokálnych mechanických vlastností. Pre odstránenie vplyvu drsnosti je potrebné dosahovať indentačnú hĺbku väčšiu než je relatívna nerovnosť povrchu.

4.4.3 Odolnosť voči opotrebeniu

Trenie je definované ako strata mechanickej energie v priebehu, na začiatku alebo na konci relatívneho pohybu hmotných plôch vzájomne sa dotýkajúcich. Opotrebenie je trvalá zmena tvaru, príp. zmena materiálu na plochách pevných telies, ktorá vznikla následkom trenia a nie zámernou zmenou tvaru alebo materiálu [34]. Väčšinou sa trením myslí trenie medzi pevnými telesami. Pri každom trení existuje trecia sila, ktorá pôsobí vždy proti smeru pohybu.

Trenie môže byť definované ako:

- vonkajšie – zahŕňa relatívne premiestnenie povrchu dvoch materiálov vo vzájomnom kontakte. Tento druh trenia je charakteristický vzájomným ovplyvnením v mieste dotyku, poukazuje na odolnosť proti relatívnemu premiestneniu v tangenciálnom smere vzhľadom na plochu kontaktu.

- vnútorné – ak dochádza k relatívnemu premiestneniu častíc jedného celku.

Pre povrchové inžinierstvo je zaujímavý prvý spôsob trenia - externý. Z pohľadu miery opotrebenia je možné rozdeliť trenia na:

- degračné - vo väčšine praktických aplikácii, spojené s menším alebo väčším stupňom poškodenia trecích povrchov, sprevádzané vysokou intenzitou opotrebenia

- nedeštruktívne – vyskytuje sa v špeciálnych prípadoch ako je zábeh, prvý kontakt - ako dôsledok tzv. selektívneho premiestňovania materiálu. V týchto prípadoch je intenzita opotrebenia podstatne menšia ako u degračného opotrebenia.

Z pohľadu relatívnej rýchlosti trecích povrchov je možné rozdeľovať trenie na :

- statické - trenie medzi dvomi časťami vo vzájomnom kontakte, ktoré nemení ich relatívne polohy; vyjadruje silu, ktorá musí byť prekonaná na iniciáciu relatívneho pohybu týchto telies,

- kinetické – trenie medzi dvomi časťami, ktoré sú vo vzájomnom relatívnom pohybe; vyjadruje silu, ktorá musí byť prekonaná na udržanie pohybu týchto telies.

Trenie je komplexný proces, ktorý ovplyvňujú:

- mechanické a fyzikálne vlastnosti materiálu meranej vzorky, stav a kvalita povrchu vzorky,

- okolité prostredie (vlhkosť, teplota) a prítomnosť lubrikačnej látky,

- teplota povrchu vzorky,

- počet cyklov, resp. doba trenia,

- relatívna rýchlosť pohybu medzi povrchmi,

- zaťažujúca sila [17].

Tribologický systém je možné riešiť buď z pohľadu „makromodelu“ alebo „mikromodelu“, pričom oba modely sa môžu navzájom prelínať. „Makromodel“ súvisí s napätím, ktoré spôsobujú deformácie (plastické i elastické) pozdĺž celého tribologického kontaktu. Tieto úkazy prebiehajú v ráde mikrometrov až do veľkosti jedného milimetra. Z pohľadu „mikromodelu“ sa tribológia zaoberá napätiami, spôsobujúcimi praskliny a ich zvyšovanie početnosti. Tieto javy prebiehajú v rádoch menších ako 1 μm . [17].

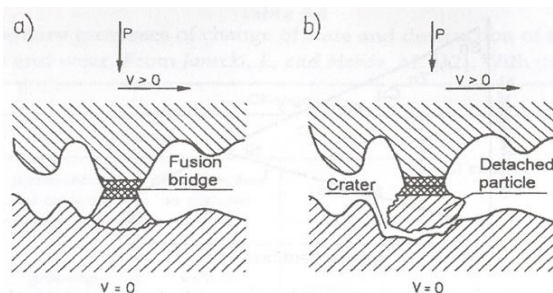
Opotrebovanie je najčastejšie hodnotené úbytkom objemu W_o . Najčastejším opotrebením je abrazívne, ktoré pokrýva 80 - 90% všetkých tribologických opotrebení. [45].

Tenká oteruvzdorná vrstva zlepšuje okrem iného i ochranu proti abrazívnemu poškodeniu od tvrdého protikusa alebo jeho tvrdých úlomkov, je teda obzvlášť vhodná pre aplikácie zahŕňajúce abrazívne a erozívne opotrebenie. Doposiaľ najúspešnejšími vrstvami sú titan nitrídové a titan karbidové vrstvy a ich variácie. Avšak pri kontakte s niektorými materiálmi vykazujú vysoký koeficient trenia. V súčasnosti sa do popredia dostávajú progresívne vrstvy tvorené nanokryštalickými a multivrstvovými systémami i vďaka svojim tribologickým vlastnostiam [17].

Adhézne opotrebenie

Adhézne opotrebenie je charakterizované oddeľovaním a premiestňovaním častíc materiálu pôsobením medziatómových síl, uplatňujúcich sa medzi stykovými plochami súčastí, ktoré sú v relatívnom pohybe.

Pôsobením normálových síl sa vrcholy nerovností povrchu plasticke deformujú, atómy oboch povrchov sú v tesnom styku a tvoria sa mikrospoje. Pri relatívnom pohybe povrchov sa mikrospoje porušujú (obr. 24). Plastickeou deformáciou sa povrchové vrstvy materiálu spevnia. Preto oddeľovanie nenastáva v mieste pôvodných stykových povrchov, ale vo vnútri jedného z materiálov a dochádza k prenosu častíc z povrchu jedného materiálu na povrch druhého [34].



Obr. 24 Princíp mechanizmu adhézneho opotrebenia [24].

Porušenie nastáva na rozhraní spevnenej vrstvy a základného materiálu šmykom. Intenzita opotrebenia je úmerná afínite medzi materiálmi v kontakte.

Abrazívne opotrebenie

Abrazívne opotrebenie je charakteristické oddeľovaním častíc a poškodzovaním funkčného povrchu ryhovaním a rezaním tvrdými časticami, ktoré sú voľné alebo viazané v protikuse, vid' obr. 25 [34].

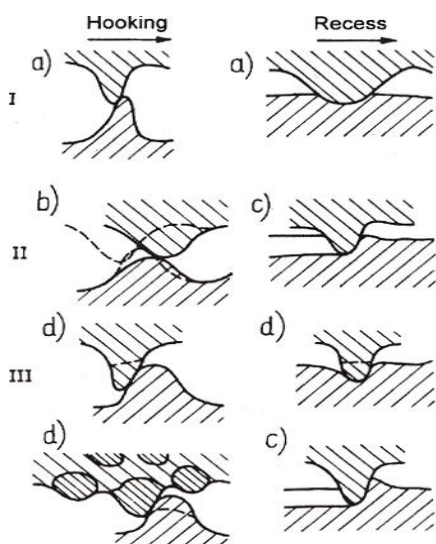
Pri ryhovaní a rezaní tvrdými časticami môže ísť o dva prípady opotrebenia. V prvom ide o interakciu dvoch telies - častice a funkčný povrch. V druhom prípade ide o interakciu troch telies - častice, funkčný povrch a medzivrstva (lubrikant, oxid). Ak sa

tvrdé částice vtlačia do mäkkého materiálu a svojimi výstupkami ryhujú tvrdý protikus, dochádza k väčšiemu opotrebovávaniu tvrdého materiálu ako mäkkého [34].

Základnými faktormi ovplyvňujúcimi rozsah opotrebovania sú:

- relatívna tvrdosť abrazíva a opotrebovávaného materiálu,
- veľkosť a tvar častíc abrazíva,
- štruktúra opotrebovávaného povrchu.

Abrazívne opotrebenie je dominantné pri suchom trení. V prípade kvapalinového trenia abrazívne opotrebenie nastane len ak lubrikant obsahuje abrazívne častice. Abrazívne opotrebenie závisí na druhu, štruktúre a vlastnostiach zaberajúcich materiálov. Väčšinou s rastom tvrdosti dochádza k rastu abrazívnej odolnosti kovov a zliatin.



I - udržanie pôvodného stavu trecích elementov v kontakte (elastická deformácia)

II - tvarová zmena trecích povrchov (plastická deformácia)

III - oddeľovanie úlomkov jedného z trecích povrchov (strih, vytrhnutie)

a) vtlačanie

b) tvárnenie

c) žliabkovanie

d) šmýkanie

Obr. 25 základné modely abrazívneho opotrebenia [34].

Faktory ovplyvňujúce koeficient trenia

Vplyv teploty na koeficient trenia

V priebehu relatívneho pohybu dvoch povrchov sa uvoľňuje množstvo tepla, ktoré spôsobuje zvýšenie teploty aj v prípade, že sila a rýchlosť pohybu sú relatívne malé. Teplo vytvorené v dôsledku trenia sa rozkladá po povrchu trecej plochy, jeho koncentrácia je na vrcholoch nerovnosti. Toto môže viesť k nárastu teploty až do bodu topenia materiálu a lokálnej transformácie štruktúry, zmene vo vnútornom napätí alebo ku vzniku miestneho mikrozvaru. Teplota povrchu závisí na prítlačnej sile a rýchlosti posuvu, takisto ako na tepelnej vodivosti a koeficiente trenia. Vznik tepla je samourýchľovací proces, nakoľko nárast trenia a adhézia na lokálne zahriatych miestach mikrospojov spôsobuje zvyšovanie tepla. Toto zase vedie k rastu počtu mikrozvarov a vedie ku zadieraniu alebo ku spojovaniu dvoch pohybujúcich sa povrchov [34].

Vplyv hrúbky povrchovej vrstvy a množstva makročastíc

Hlavne pri väčších zaťaženiach je účinok hrúbky vrstvy na koeficient trenia zanedbateľný. Iba v podmienkach veľmi nízkeho zaťaženia bol pozorovaný nárast koeficientu trenia s absolútnou hodnotou hrúbky tenkej vrstvy. Ďaleko väčší význam má

množstvo mäkkých, predovšetkým titanových makročastíc. Ak je ich množstvo také výrazné, aby boli splnené podmienky pre vytvorenie súvislej vrstvy titanu v tribologickej stope, iniciuje sa vznik tzv. viaznucej vrstvy, ktorá spôsobí nárast koeficientu trenia. Po odstránení tejto vrstvy pri pokračovaní skúšky dôjde opäť k zníženiu koeficientu trenia [17].

Vplyv drsnosti povrchu

Drsnosť ma veľmi nepriaznivý vplyv na tribologické opotrebenie. Prítomnosť nerovností spôsobuje rapidný nárast abrazívneho a adhézneho opotrebenia [34]. Pre tenké vrstvy môže byť drsnosť povrchu zanedbaná vtedy, ak je podstatne nižšia než hrúbka vrstvy. Defekty na funkčných plochách môžu pôsobiť ako koncentrátoři napätia pri mechanickom i tepelnom namáhaní. [17].

Metódy zisťovania tribologických vlastností

Metódy zisťovania tribologických vlastností je možné rozdeliť podľa druhu vzájomného pohybu skúmaného systému a pôsobiaceho telieska, spôsobu styku a geometrického tvaru telieska. Jednou z najčastejšie aplikovaných metód zisťovania tribologických vlastností je „Pin-on-disc“ test [16,41,47,48,49,50]. Svojou podstatou sa táto skúška veľmi približuje skúškam trvanlivosti rezných nástrojov. Z hľadiska namáhania systému tenká vrstva-substrát pre nástroje na tvárnenie sa ako vhodnejšia alternatíva javí dynamická metóda hodnotenia opotrebenia, tzv. „DIWT“ (Dynamic Impact Wear Test) [14,49]. V literatúre sú ďalej uvádzané „Cylinder-on-cylinder“ test [50,51] a „Load-scanner“ test [50, 52]. Porovnanie výsledkov hodnotenia tribologických vlastností pomocou metód „Pin-on-disc“ test, „Cylinder-on-cylinder“ test a „Load-scanner“ test pre rôzne typy povlakov deponovaných na oceliach VANADIS 6 a WEARTEC (z produkcie Uddeholm Tooling AB) je uvedené v [17, 46].

Z hodnotenia vyplynulo, že z porovnávaných troch metód je pre hodnotenie tribologického správania systému tenká vrstva-substrát u nástrojov na tvárnenie pre prácu za studena najvhodnejšia metóda „Load-scanner“ test (využíva vzájomný pohyb dvoch valcov s priemerom 10 mm a dĺžkou 100 mm navzájom orientovaných pod uhlom 90°C pri náraste prítlačnej sily od 30 do 1300N - rýchlosť pohybu valcov bola 0,01 m/s). Táto metóda umožňuje porovnanie rôznych substrátov, ich konečnej povrchovej úpravy a spracovania v podmienkach rastúceho trenia, prenosu materiálu a veľkosti kritického zaťaženia pre iniciáciu porušenia povlaku. Pin-on-disc konfigurácia je z uvedených troch metód najjednoduchšia, avšak limitovaná použitím vždy jedného fixného zaťaženia a istými obmedzeniami pri posudzovaní charakteru opotrebenia povrchu v oblasti stopy. Taktiež je pomerne časovo náročná [17].

Výsledky testu opotrebenia môžu byť znázornené aj v podobe miery opotrebenia v závislosti na vzdialenosti. Takéto záznamy môžu vykazovať nelineárnu závislosť v časti dráhy a v inej časti lineárnu závislosť. Takéto správanie zahŕňa počiatočný proces odstraňovania vrstvy, prenos medzi oblasťami s rozdielnym dominantným mechanizmom opotrebenia a pod. Rozsah týchto nelineárnych častí závisí na vlastnostiach skúmaného systému, materiáloch, podmienkach testu

Miera opotrebenia v každom systéme bude závisieť na mnohých podmienkach ako je použitá sila, prístrojové charakteristiky, rýchlosť, dĺžka, prostredie a materiálové vlastnosti [53].

Pri skutočnom kontakte sa v rovnakom čase uplatňuje viac než jeden z uvedených mechanizmov.

5 Delenie materiálov

Strihanie je jedna z najčastejšie používaných operácií v strojárskvej výrobe. Požíva sa pri príprave polotovarov na vystrihovanie hotových výstrižkov alebo ako pomocná operácia pri výrobe strojárskych výrobkov. Je to technologická operácia, pri ktorej pôsobením vonkajších síl dochádza k postupnému alebo súčasnému oddeľovaniu častí materiálu v strižných nástrojoch pozdĺž krivky strihu.

Medzi základné operácie strihania podľa ČSN 22 6001 patria: dierovanie, ostrihovanie, vystrihovanie, prestrihovanie, nastrihovanie, pristrihovanie, presné vystrihovanie, pretrhávanie a vysekávanie

Strižný proces je možné rozdeliť na tri základné fázy:

a) pružná fáza – na začiatku pôsobenia strižného nástroja na strihaný materiál vzniká v materiáli pružná deformácia do okamihu, keď napätie v mieste strihu dosiahne hodnotu medze klzu R_e , táto fáza činí 5 – 10 % hrúbky strihaného materiálu,

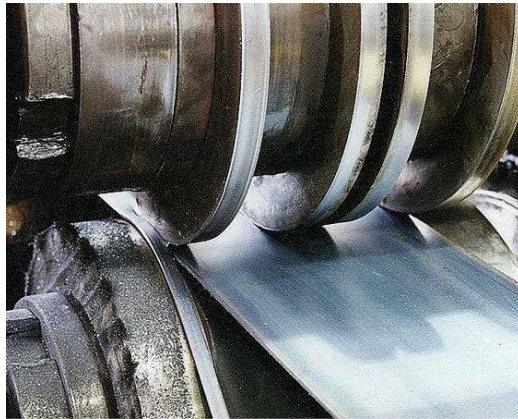
b) tvárna fáza – po prekročení medze klzu R_e v mieste strihu sa napätie zvyšuje do medze pevnosti v šmyku, táto fáza činí 10 – 25 % hrúbky strihaného materiálu

c) fáza porušenia – po prekročení napätia na medzi pevnosti v šmyku vznikajú v strihanom materiáli mikroskopické a neskôr makroskopické trhliny smerujúce po sklzových rovinách, spôsobujúce oddelenie častí materiálu

Strihanie sa môže realizovať za studena alebo za tepla. Za studena sa strihajú mäkké materiály a plechy. Strihanie za tepla sa používa pri strihaní materiálov o vyššej pevnosti a väčších prierezov. Strihať môžeme rovnobežnými nožmi, sklonenými nožmi, kruhovými nožmi (obr. 26, 27) alebo strihadlami.

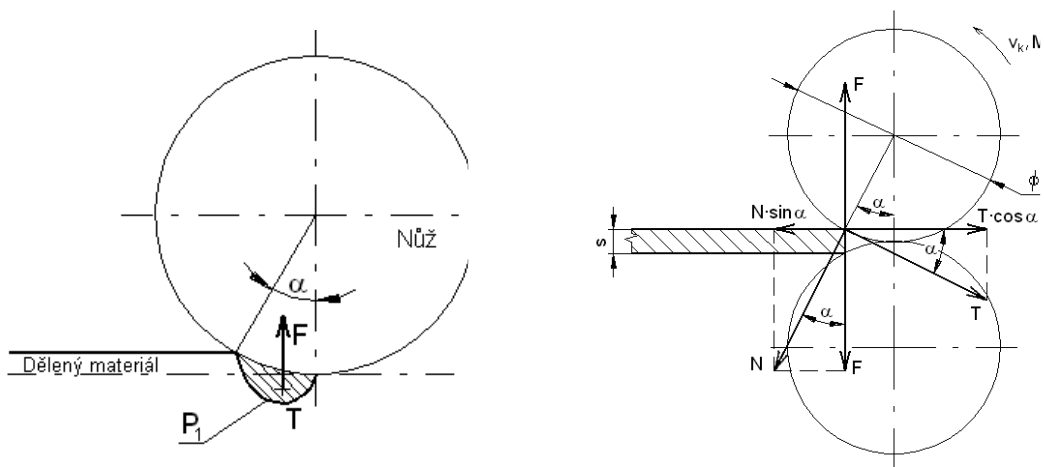
Základným procesom, pri ktorom sa používajú kotúčové nože sú operácie orezávania a rozrezávania plechov. Kotúčové nožnice sú hlavnou súčasťou systémov ručných alebo automatických rozrezávacích alebo orezávacích nožníc.

Rozrezávacie nožnice sú určené na orezanie vstupného pásu a jeho pozdĺžne delenie na pásy požadovanej šírky. Pri strihaní sa materiál oddeľuje šmykovým pôsobením dvoch nožov. Tento spôsob delenia sa preto používa pre mäkké tvárne materiály menších hrúbok. Táto operácia v lisovniach sa používa na prípravu polovýrobkov (strihanie tabúl plechov na pásy, rozdelenie zvitkov na tabule, strihanie profilov), na vystrihovanie predliskov k ďalšiemu spracovaniu a pod. Pás prechádza medzi niekoľkými dvojicami rotačných nožov. Nože sa otáčajú tak, že ich obvodová rýchlosť je zhodná s rýchlosťou pásu. Voľa a prekrytie nožov zodpovedá hrúbke spracovávaného pásu. Oba orezané bočné okraje pásu sú odvedené do šrotovacích nožníc. [75]



Obr. 26 Orezávací proces

Orezávacie nožnice sú určené na orezávaníu vstupného pásu v priečne deliacich alebo kombinovaných linkách. Sú riešené ako dva samostatné strižné mechanizmy, v ktorých sú uložené rotačné nože. Strižný mechanizmus je nastaviteľný na požadovanú šírku plechu s garantovanou presnosťou výstupných polotovarov.



Obr. 27 Rozloženie tlakových síl v zábere pri strihaní kotúčovými nožmi [75, 76]

Za predpokladu že sú oba kruhové nože rovnakého priemeru, tak pre plochu ktorá má byť oddelená platí:

$$S = \frac{s + (s - s \cdot \kappa)}{2} \cdot \frac{s \cdot \kappa}{2 \cdot \operatorname{tg} \alpha} = (2 \cdot \kappa - \kappa^2) \cdot \frac{s^2}{4 \cdot \operatorname{tg} \alpha} \quad (20)$$

Sila F_L ktorá pôsobí v smere pohybu plechu a vŕahuje materiál medzi kotúče určíme z rovnosti momentov síl F_L s momentami strižných síl.

$$\begin{aligned} F_1 \cdot r_1 \cdot \sin \alpha &= F_{L1} \cdot r_1 \cdot \cos \alpha \\ F_{L1} &= F_1 \cdot \operatorname{tg} \alpha \end{aligned} \quad (21)$$

Kruhové nože majú rovnaký polomer $\Rightarrow F_{L1} = F_{L2} = F_L$

Celková práca:

$$\begin{aligned} A &= 2 \cdot F_L \cdot L = 2 \cdot F_1 \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot L \\ F_1 &= F_{stř} \end{aligned} \quad (22)$$

L ... celková dĺžka strihovej čiary

Uhol α určíme zo vzťahu:

$$\cos \alpha = \frac{D_1 - s \cdot (1 - \kappa) - \Delta}{D_1} \quad (23)$$

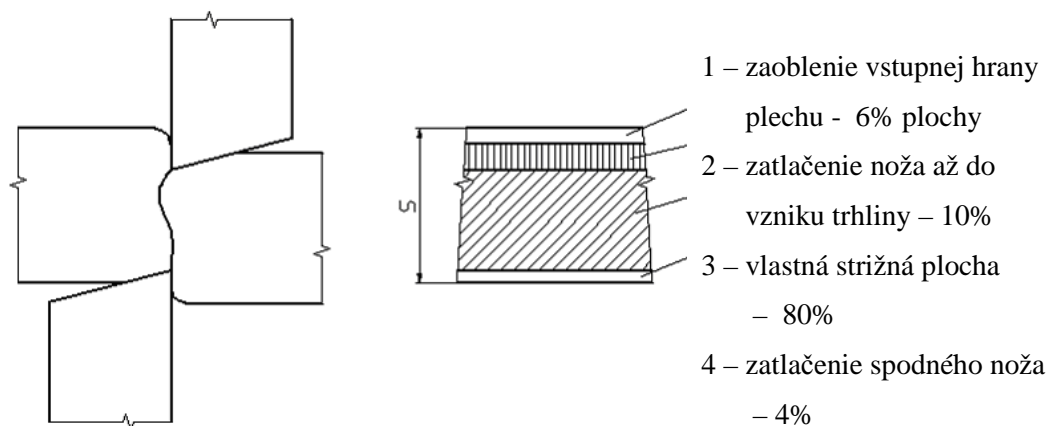
D_1 ... priemer kotúčového noža

Δ ... presah nožov [75, 76]

Životnosť kotúčových nožníc sa určuje na základe vizuálnej kontroly strižnej plochy. Za predpokladu, že sú podmienky strižného procesu nastavené správne, dochádza pri opotrebení strižnej hrany k zhoršeniu kvality strižnej plochy. Tento parameter je možné hodnotiť okamžite a na mieste rozhodnúť o zastavení strižného procesu a výmene nožníc. Čím nedochádza k zhoršeniu kvality polotovarov alebo ich znehodnoteniu.

Na kvalitu strižnej plochy má najväčší vplyv veľkosť strižnej vôle. Ďalej ju ovplyvňuje ostrosť strižných hrán a ich vzájomný sklon. V neposlední rade závisí kvalita strižnej plochy na kvalite strihaného materiálu.

Všeobecne sa strižná plocha skladá zo štyroch plôch vid' obr. 28.



Obr. 28 strižná plocha [76]

Pretože časť 3 tvorí približne 80 % strižnej plochy, je pre posúdenie kvality strižnej plochy charakteristická.

Trhliny ktoré postupujú od ostria oboch nožov sa stretávajú uprostred deleného materiálu. Tým vytvárajú strižnú plochu. Trhliny sa nemusia vždy stretávať svojimi čelami. Na povrchu strižnej plochy potom vzniká zátrh, alebo sa tvorí trieska. Triesky sa zhromažďujú pod miestom strihu a ak sa dostanú medzi pohybujúce sa nástroje môžu spôsobiť problémy. U anizotropných materiálov majú na kvalitu strižnej plochy vplyv aj vmestky. V mieste ich zvýšeného obsahu môžu vznikáť ďalšie smykové trhliny. [75, 76]

6 Nikel a jeho zliatiny

Nikel je strieborno - biely tvrdý a kujný kov. V prírode sa vyskytuje v kombinácii so sírou v mineráli milerit, s arzénom v mineráli nikelín (obr. 29) a s arzénom a sírou v mineráli nazývanom niklový lesk. Nikel je univerzálny prvok a vytvára zliatiny s väčšinou kovov [78, 79].



Obr. 29 nikelín [77]

Základné vlastnosti niklu [79]:

Kryštalová štruktúra	Kubická, plošne centrovaná
Hustota	8,908 kg/dm ³
Tvrdosť	4,0 (Mohsova stupnice)
Magnetické správanie	Feromagnetický
Teplota tavenia	1455 °C (1728 K)
Elektrická vodivosť	1,4 × 10 ⁷ S·m ⁻¹
Merný elektrický odpor	69,3 nΩ.m
Tepelná vodivosť	90,9 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

Niklové zliatiny majú široké uplatnenie v automobilovom, leteckom a kozmickom priemysle, stavebníctve chemickom priemysle a elektronike. Nikel ako čistý prvok sa používajú na legovanie ocelí, pri výrobe zliatin neželezných kovov, antikoročných povrchových úpravách a atď. [78, 79].

Zliatiny niklu je možno rozdeliť do niekoľko základných skupín:

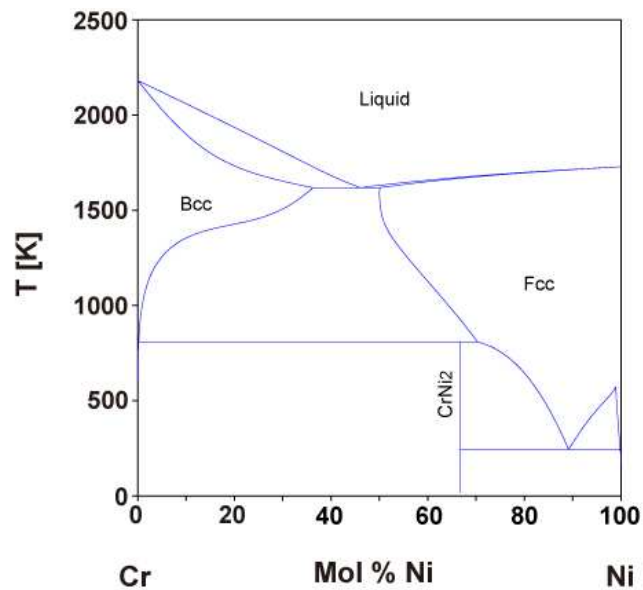
- technický nikel a nízkolegovaný nikel
- Ni-Cu zliatiny
- Ni-Mo zliatiny
- Ni-Cr zliatiny
- Zliatiny so zvláštnymi vlastnosťami – magnetickými a fyzikálnymi
- Niklové superzliatiny

Komerčne čistý alebo nízko legovaný nikel má vďaka svojim vlastnostiam široké pole použitia v rozmanitých oblastiach priemyslu, hlavne v chemickej výrobe. Pri porovnávaní ostatných bežných kovov má nikel mimoriadnu odolnosť voči rozličným redukčným chemikáliám a má špičkovú koróznú odolnosť voči žieravým luhom. Pokiaľ porovnáme komerčne čistý nikel s niklovými zliatinami, má čistý nikel vyššiu elektrickú vodivosť. Má vysokú Curieho teplotu a dobré magnetostrikčné vlastnosti. Typická oblasť použitia čistého niklu v elektrotechnickom alebo elektronickom priemysle sú súčiastky batérií, tyratrony, magnetostrikčné meniče a elektródy s iskriskom. Tepelná vodivosť čistého niklu je taktiež relatívne vysoká, tieto skutočnosti sa využívajú pri stavbe tepelných výmenníkov. Vďaka vysokej koróznej odolnosti a schopnosti dosiahnuť vysokého lesku sa nikel používa v potravinárskom priemysle a pri výrobe umelých vlákien. Nikel sa taktiež využíva pre plátovanie menej ušľachtilých kovov, pretože môže mať relatívne malú hodnotu spevnenia, spôsobenú tvárnením za studena. Vďaka týmto vlastnostiam, ľahkej obrobiteľnosti a vynikajúcej zvariteľnosti je nikel cenený ako jeden z najlepších technologicky spracovateľných kovov.

Prvá niklová zliatina, ktorá bola objavená v roku 1905, sa skladala približne z dvoch tretín niklu a jednej tretiny medi. Tieto zliatiny sa dodnes často používajú a zliatina MONEL 400 je ekvivalentnou zliatinou vyššie uvedeného. Zliatiny nikel – meď ponúkajú podstatne vyššiu pevnosť než komerčne čistý nikel pri zachovaní pôvodnej ťažnosti. Zliatiny MONEL majú veľmi dobrú koróznú odolnosť v širokom rozsahu agresívnych prostredí. Tepelná vodivosť MONELu je nižšia než vodivosť komerčne čistého niklu, ale aj napriek tomu je výrazne vyššia než tepelná vodivosť niklových zliatin, ktoré obsahujú vyššie percento chrómu alebo železa. Zliatiny MONEL majú lepšiu koróznú odolnosť než komerčne čistý nikel voči kyseline sírovej, kyseline fluorovodíkovej, soľanke a vode. Zliatiny sa používajú pri morení ocelí v kyseline sírovej, pri alkalícii kyseliny fluorovodíkovej v priebehu rafinácie ropy, pri manipulácii so soľankou v procese výroby chloridu sodného a taktiež v prípade, keď je kov vystavený pôsobeniu morskej alebo sladkej vody. Zliatiny MONEL sa často používajú na výmenníky tepla, pretože majú dobrú tepelnú vodivosť a odolnosť voči korózií. Zliatiny nikel – meď sú rovnako nepostrádateľné ako komerčne čistý nikel, hlavne pre veľmi dobrú zvariteľnosť a tvárnosť. Zliatiny nikel – meď, ktoré môžu byť precipitačne vytvrdené, majú vysokú pevnosť a dobrú opracovateľnosť.

Zliatina nikel – chróm

Zliatiny tohto typu majú spoločný základ v zliatine nikel – chróm, predstavuje širokú oblasť zliatin, ktoré sa líšia svojím chemickým zložením a vlastnosťami, obr. 30. Tieto materiály majú veľmi široké pole použitia. Kombinácia niklu a chrómu zvyšuje odolnosť voči oxidácii, nauhličovaniu a ďalším formám vysoko teplotných napádání. Zliatiny však nekrehnú ani pri kryogénnych teplotách, pri stredne vysokých teplotách majú vyhovujúcu pevnosť, medzu únavy a za vysokých teplôt majú vynikajúcu pevnosť voči tečeniu.

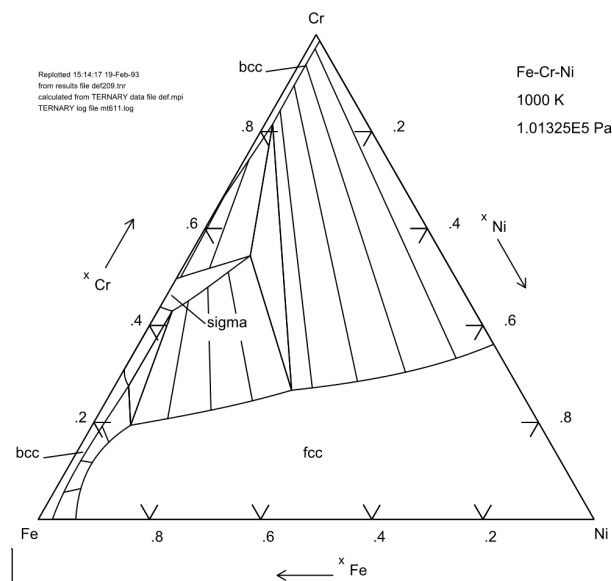


Obr. 30 Fázový diagram Cr - Ni

Dvojkovová charakteristika systému nikel – chróm je u väčšiny zliatin skvalitnená prísadami ďalších prvkov. Niektoré zliatiny sú legované hliníkom, titanom a nióbo. Ďalšie obsahujú kobalt, meď alebo volfrám – tieto legúry buď zvyšujú pevnosť alebo odolnosť voči korózii. Vo väčšine prípadov majú tieto legovacie prvky výrazný vplyv na vlastnosti zliatin. Zliatiny môžu tiež obsahovať železo ako legovací prvok, jeho množstvo sa pohybuje v rozmedzí od 1% do 20%. Vplyv železa na výsledné vlastnosti zliatin nie je tak viditeľný ako u vyššie uvedených legovacích prvkov. Práve široké rozmedzie vlastnosti zliatin, ktoré je dané premenlivými vlastnosťami podľa typu legovacích prvkov, predurčuje tieto materiály k použitiu vo veľmi širokej oblasti použitia. Tieto zliatiny je možné použiť ako v procese tepelného spracovania kovov alebo chemickom priemysle rovnako, ako v najnáročnejších podmienkach spaľovacích turbín, vesmírnych dopravných prostriedkov, alebo v jadrových elektrárnach.

Zliatina nikel – železo - chróm

Zliatiny tohto typu sú založené na trojnom systéme nikel–železo–chróm, obr. 31. Niektoré zliatiny ale neobsahujú chróm (zliatiny s menším koeficientom dĺžkovej rozťažnosti) a jedna zliatina (ALLOY MA 956) neobsahuje nikel. Niektoré zliatiny obsahujú molybdén a meď pre zvýšenú odolnosť voči korózií a prísady hliník, titan alebo niób pre dosiahnutie vyššej pevnosti tepelným spracovaním.



Obr. 31 Fázový diagram Cr – Ni - Fe

Všeobecne sa tieto zliatiny líšia od zliatin NIMONIC (viď str. 49) nižším obsahom niklu, vyšším obsahom železa a vyšším obsahom chrómu. Zliatiny nikel–železo–chróm sú charakteristické dobrou koróznou odolnosťou v prostredí s obsahom vody a vynikajúcou pevnosťou a odolnosťou voči koróziám pri vyšších teplotách v atmosférickom prostredí. Vysoký obsah niklu dáva týmto zliatinám lepšiu koróznou odolnosť než sú nerezové ocele, zliatiny sú odolnejšie voči trhlínkovej korózií zvlášť v prostredí s chloridmi. Vysoký obsah chrómu zvyšuje odolnosť voči oxidačnému prostrediu za vysokých teplôt, kombinácia nikel–železo–chróm zlepšuje lomovú pevnosť. Zliatiny sa ľahko opracovávajú a preto majú široké pole využitia, napr. zariadenia vystavené vyšším teplotám, pece pre pyrolýzu, parné generátory a opláštenie pre vysoké teploty.

NIMONIC zliatina nikel–chróm a zliatina nikel–chróm–kobalt

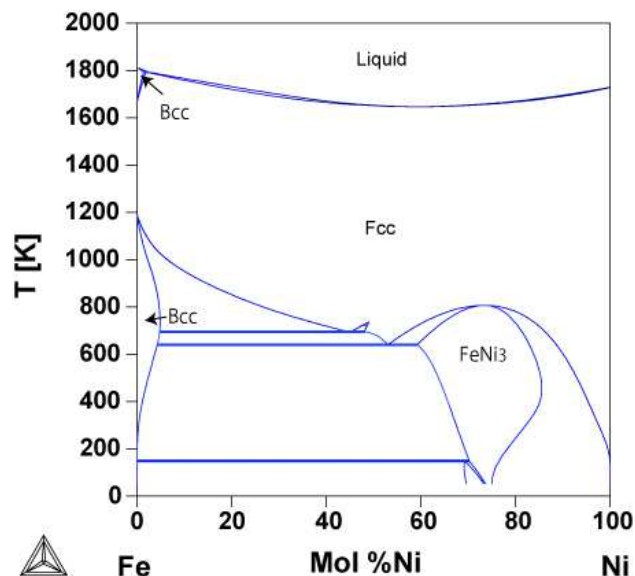
Zliatiny NIMONIC sú buď zliatiny nikel–chróm alebo nikel–chróm–kobalt, vlastnosti väčšiny zliatin sú ale ovplyvnené prísadou železa, molybdénu, titanu alebo hliníka.

Väčšina zliatin je schopná precipitačného vytvrdenia, ktoré je hlavným faktorom pre zlepšenie mechanických hodnôt. Medzi vynikajúce vlastnosti zliatin NIMONIC patrí ich vysoká pevnosť a odolnosť voči koróziám pri vyšších teplotách. Kombinácia niklu a chrómu dodáva výbornú odolnosť voči vysokoteplotnému prostrediu s plynnou atmosférou. Zliatiny si udržiavajú vysokú pevnosť v klze pri vyšších teplotách a majú vynikajúce výsledky čo sa týka tečenia materiálu. Vývoj zliatin NIMONIC a vývoj leteckých spaľovacích turbín boli dve súbežné udalosti, ktoré sa navzájom ovplyvňovali. Prvé Whittleove prototypy spaľovacích turbín požadovali žiaru pevný materiál odolávajúci oxidácii pri vysokých teplotách. Táto požiadavka je hlavne dôležitá pre turbínové lopatky a preto bolo niekoľko zliatin typu NIMONIC vyvinuté zvlášť pre tento účel. Dnes sa zliatiny typu NIMONIC bežne používajú pri výrobe spaľovacích turbín ako pre rotačné, tak pre stacionárne súčiastky. Akokoľvek je vývoj zliatin NIMONIC pre potreby

spařovacích turbín už ukončený, pre vynikajúce vlastnosti zliatin sa používajú dodnes v mnohých priemyselných odvetviach ľudskej činnosti. Používajú sa v letectve, jadrových reaktoroch, motoroch s vnútorným spařovaním, zariadenia pre tepelné spracovanie kovov.

NILO zliatina nikel–železo

Zliatiny NILO sú zliatiny nikel–železo. Prísada niklu má veľký vplyv na dĺžkovú rozťažnosť železa, preto je u týchto zliatin možné pozorovať iné koeficienty dĺžkovej rozťažnosti než u ostatných kovov.



Obr. 32 Fázový diagram Fe - Ni

Niektoré zliatiny nikel–železo majú veľmi malú hodnotu dĺžkovej rozťažnosti, prípadne koeficient je lineárny v istom rozsahu teplôt. Závislosť zmeny dĺžkovej rozťažnosti, spôsobené niklom, po prvý krát určil francúzsky fyzik C.E. Guillaume v roku 1896. Najnižšiu hodnotu dĺžkovej rozťažnosti má zliatina s obsahom 36% niklu (NILO 36). Táto zliatina má takmer konštantné rozmery počas normálnych atmosférických teplotných zmien. Vyšší obsah niklu má za následok väčšiu dĺžkovú rozťažnosť, pomocou obsahu niklu v zliatine je možné definovať jej hodnotu dĺžkovej rozťažnosti. Zliatina prejavuje lineárnu rozťažnosť až do istej teploty, ktorá sa označuje ako bod zvratu. Táto teplota sa posúva k vyšším hodnotám v závislosti od obsahu niklu. Zliatiny nikel–železo sú feromagnetické a body zvratu sú závislé na Curieovej teplote zliatiny. Oblasť použitia je pre presné meracie prístroje, meracie etalóny, pri zátavoch kovov do skla, ako nádrže a potrubia kryogénnych látok. Špeciálne oblasti použitia týchto zliatin sú prívody polovodičov.

7. Ciele práce

Cieľom práce je preskúmanie závislosti medzi depozičnými parametrami, štruktúrou a mechanickými vlastnosťami TiAlSiN vrstiev deponovaných katódovým oblúkovým naparováním na oceliach pre prácu za studena a obrábanie a odporúčenie optimálnej kombinácie pre konkrétnu aplikáciu. Skúmané vrstvy sa v praxi najčastejšie používajú na nástrojoch pre vysokorýchlostné obrábanie, strihanie a odlievanie za vysokých teplôt.

Práca je rozčlenená na tri etapy: prvá etapa bola zameraná na výber ocelí pre prácu za studena a vysokorýchlostné obrábanie, druhá etapa bola zameraná na hodnotenie TiAlSiN vrstiev s rôznym obsahom Si a rôznym pomerom Al/Si a posledná, tretia etapa bola zameraná na podrobné preskúmanie štruktúrnych a mechanických vlastností, na základe výsledkov získaných v druhej etape, zvolených systémov tenká vrstva – substrát.

1. Etapa - bola zameraná na výber vhodných ocelí pre depoziáciu tenkých vrstiev. Ocele boli vybrané zo súboru ocelí pre prácu za studena ponúkaných komerčnými firmami Böhler a Uddeholm. Ide o ocele vysokopevné, mikrolegované, ktoré ponúkajú výborné vlastnosti pre obzvlášť namáhané nástroje. Na základe údajov od dodávateľa bolo zvolené vhodné tepelné spracovanie pre zvolené ocele. Tepelné spracovanie bolo následne overené pomocou merania mikrotvrdosti, hodnotením mikroštruktúry a pomocou rtg. difrakcie bolo hodnotené fázové zloženie.

2. Etapa - podľa zvolenej matice depozičných parametrov napätie na Si a Ti/Al katóde (50 alebo 120 V), predpätie na vzorke (20 alebo 80 V) a tlak plynov v komore (13 alebo 50 Pa) bolo deponovaných 8 vrstiev TiAlSiN s rôznym pomerom Al/Si a s rôznym obsahom Si. Všetky vrstvy boli deponované na rovnakom substráte (ČSN 19 830) z dôvodu eliminácie vplyvu vlastností substrátu na hodnotenie vrstiev. Na týchto vzorkách boli uskutočnené orientačné analýzy pre získanie podkladov pre výber zaujímavých vrstiev na podrobné hodnotenie štruktúry a vlastností. Na vrstvách deponovaných podľa zvolenej matice depozičných parametrov bolo hodnotené:

- chemické zloženie vrstiev pomocou rtg. fluorescencie a GDOES analýzy,
- štruktúra vrstiev pomocou rtg. difrakcie,
- drsnosť a stav povrchu po depoziácii pomocou profilometrie, elektrónovej a optickej mikroskopie,
- tvrdosť a modul pružnosti deponovaných vrstiev pomocou nanoindentáčnych metód.

Na základe výsledkov analýz v tejto etape boli deponované vybrané tri vrstvy TiAlSiN, na vybrané dve ocele pre prácu za studena, podľa konkrétnych depozičných parametrov, pre podrobné hodnotenie štruktúry a vlastností tenká vrstva – substrát

3. Etapa bola zameraná na podrobné hodnotenie vybraných systémov tenká vrstva – substrát. Zvolené systémy boli charakterizované pomocou:

profilometrie – drsnosť povrchu,

elektrónovej mikroskopie - stav povrchu po depozícii, počet makročastíc,

rtg. difrakcie - štruktúra vrstiev,

GDOES analýzy - chemické zloženie vrstiev,

nanoindentácie - tvrdosť a modul pružnosti vrstiev,

metódy pin-on-disc - tribologické vlastnosti zvolených systémov tenká vrstva-substrát

v spolupráci s komerčnou firmou (Kovohutě Rokycany) boli vrstvy odskúšané v prevádzke pri ostrihávaní tenkých plechov. Bola hodnotená životnosť povlakovaných kotúčových nožníc v porovnaní s nepovlakovanými a mechanizmus porušenia vrstiev.

Na základe výsledkov bola doporučená kombinácia vrstvy a ocele pre zvýšenie produktivity a zníženie nákladov.

8. Experimentální část

8.1 Materiál substrátu

Ocele vhodné pro práci za studena byly vybrány na základě údajů v katalógoch komerčných firiem. Podľa kritérií ako je tvrdosť po tepelnom spracovaní, odolnosť voči opotrebeniu, teplota popúšťania a tvarová stálosť boli vybrané dve ocele od firiem Böehler a Uddeholm. V oboch prípadoch ide o ocele vysokopevné, mikrolegované, ktoré ponúkajú výborné vlastnosti pre obzvlášť namáhané nástroje, a to konkrétne Vanadis 4 a Sverker 21.

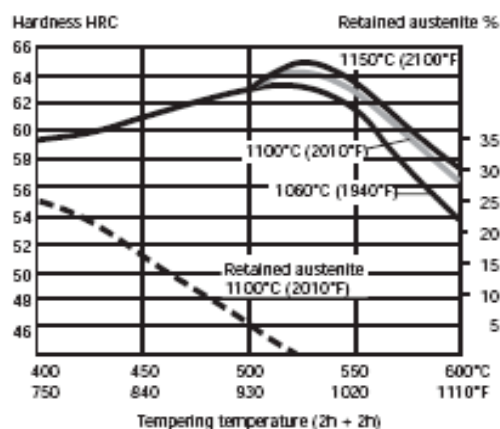
VANADIS 4 Extra SuperClean (V) je oceľ pre prácu za studena vyrábaná práškovou metalúgiou. Táto Cr-Mo-V legovaná oceľ poskytuje vynikajúcu kombináciu odolnosti voči opotrebeniu a húževnatosti. V4 je charakterizovaná veľmi dobrou húževnatosťou, výbornou odolnosťou proti abrazívnemu aj adhezívnemu opotrebeniu, veľmi dobrou rozmerovou stálosťou po kalení a popúšťaní a vysokou pevnosťou v tlaku.

Výroba nástrojov z vysokolegovaných ocelí prináša problémy pri opracovaní a tepelnom spracovaní, najmä v porovnaní s nízkolegovanými ocelami. Vývojový stupeň PM Super Clean predstavuje oceľ s redukovaným množstvom nečistôt a s mikroštruktúrou tvorenou jednak veľmi jemnými a jednak veľmi tvrdými karbidmi bez segregácií (u konvenčných ocelí je mikroštruktúra charakteristická pomerne hrubými karbidmi ako aj segregáciami). Veľkou výhodou V4 ocele je rozmerová stálosť po kalení a popúšťaní, čo ju robí zvlášť vhodnou pre depozíciu tenkých vrstiev a pre aplikácie u ktorých sú dominantnými problémami adhézne opotrebenie s dôrazom na húževnatosť nástroja na tvárnenie mäkkých materiálov. Chemické zloženie ocele v hmotnostných % je uvedené v tab. 1.

Tab.1 Chemické zloženie ocele VANADIS 4 v hm. % [80]

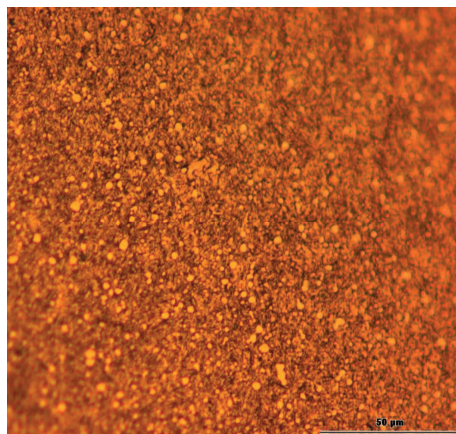
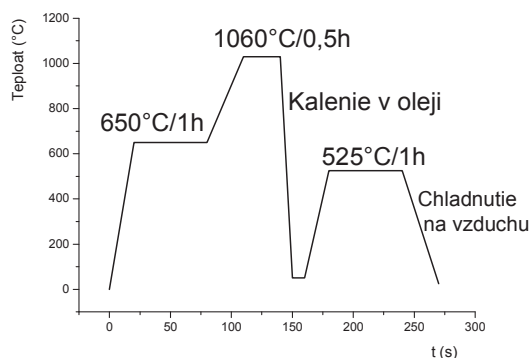
Prvok	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
obsah v %hm	1,4	0,4	0,4	4,7	3,5	3,7

Austenitizačná teplota sa pohybuje v rozmedzí 940-1150°C (predohrev pri 600-700°C) v závislosti od požadovanej tvrdosti po popúšťaní (obr. 33). Počas austenitizácie je nevyhnutné chrániť povrch nástroja pred oduhličiením a oxidáciou. Pre optimálnu húževnatosť má byť ochladenie čo najrýchlejšie, pritom však treba zohľadniť veľkosť deformácie. Popúšťanie sa odporúča vykonať ihneď po dosiahnutí teploty 50-70°C, minimálne dvojnásobné s medziochladením na teplotu miestnosti. Popúšťanie v teplotnom rozsahu 470-520°C sa neodporúča z dôvodu možného rozvoja popúšťacej krehkosti.



Obr. 33 Závislosť austenitizačnej teploty ocele VANADIS 4 na požadovanej tvrdosti po popúšťaní [80]

Aplikované tepelné spracovanie pozostávalo z kalenia do oleja z teploty 1060°C/30min a následného dvojnásobného popustenia pri 525°C/60min, obr. 34. Dosiagnutá tvrdosť po popustení – 65 HRC. Mikroštruktúra ocele po tepelnom spracovaní bola tvorená sorbitom a jemnými rovnomerne rozloženými karbidmi, obr. 35.



Obr. 34 Tepelné spracovanie ocele VANADIS 4

Obr.35 Mikroštruktúra ocele VANADIS 4 po tepelnom spracovaní

SVERKER 21 (S) je molybden - vanad legovaná nástrojová oceľ vyrábaná práškovou metalúgiou s vysokým obsahom uhlíka a chrómu. Táto oceľ sa vyznačuje výbornou odolnosťou voči opotrebeniu, vysokou pevnosťou v tlaku, dobrou odolnosťou voči popúšťaniu, dobrou prekaliteľnosťou a dobrou rozmerovou stálosťou pri kalení.

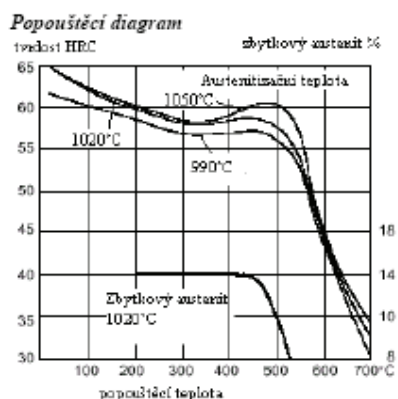
Oceľ SVERKER 21 je vhodná pre nástroje, od ktorých sa požaduje veľmi vysoká odolnosť voči opotrebeniu spolu s dobrou húževnatosťou. Táto oceľ sa používa na strihanie hrubších a tvrdších materiálov a na nástroje, ktoré sú vystavené namáhaniu v ohybe a rázovému namáhaniu.

Chemické zloženie ocele v hmotnostných % je uvedené v tab. 2.

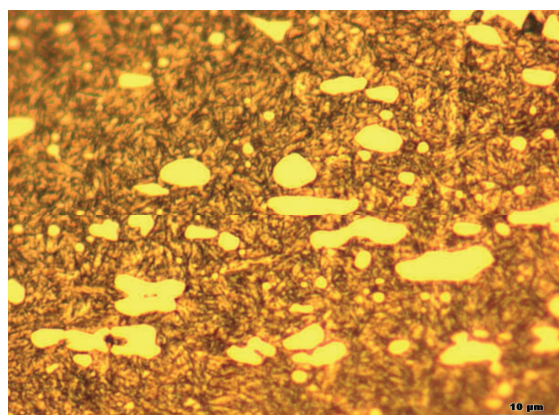
Tab. 2 Chemické zloženie ocele SVERKER 21 v hm. % [80]

Prvok	C	Si	Mn	Cr	Mo	V
obsah v %hm	1,55	0,3	0,4	11,8	0,8	0,8

Austenitizačná teplota sa pohybuje v rozmedzí 990-1050°C (predohrev pri 650-750°C) v závislosti od požadovanej tvrdosti po popúšťaní (obr. 36). Počas austenitizácie je nevyhnutné chrániť povrch nástroja pred oduhliččením a oxidáciou. Popúšťanie sa odporúča vykonať ihneď po dosiahnutí teploty 50-70°C, minimálne dvojnásobné s medziochladením na teplotu miestnosti.



Obr.36 Závislost austenitizační teploty na požadované tvrdosti po popuštění [80]



Obr. 37 Mikrostruktúra ocele SVERKER 21 po tepelnom spracovaní (NIKON EPIPHOT 200)

Aplikované tepelné spracovanie pozostávalo z kalenia do oleja z teploty 1060°C/30min a následného dvojnásobného popuštění pri 525°C/60min rovnako ako u ocele VANADIS 4, (obr.34). Dosiahnutá tvrdosť po popuštění – 64 HRC. Mikrostruktúra ocele po tepelnom spracovaní bola tvorená martenzitom a karbidmi, obr. 37.

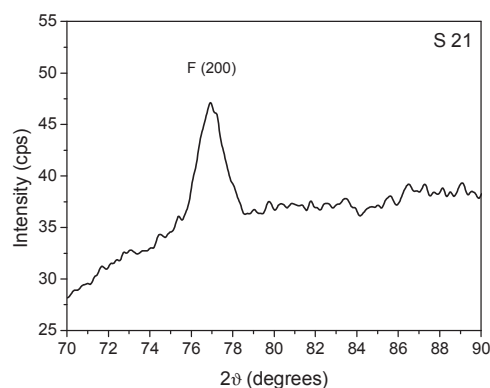
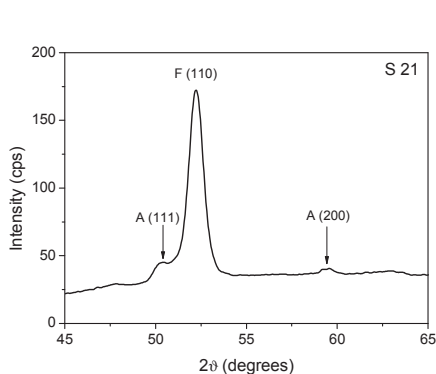
Na overenie chemického zloženia po tepelnom spracovaní vybraných ocelí bola použitá rtg. fluorescencia (XRF Bruker S4). Výsledky merania sa nachádzajú v tab. 3.

Tab 3. Chemické zloženie oceli po tepelnom spracovaní

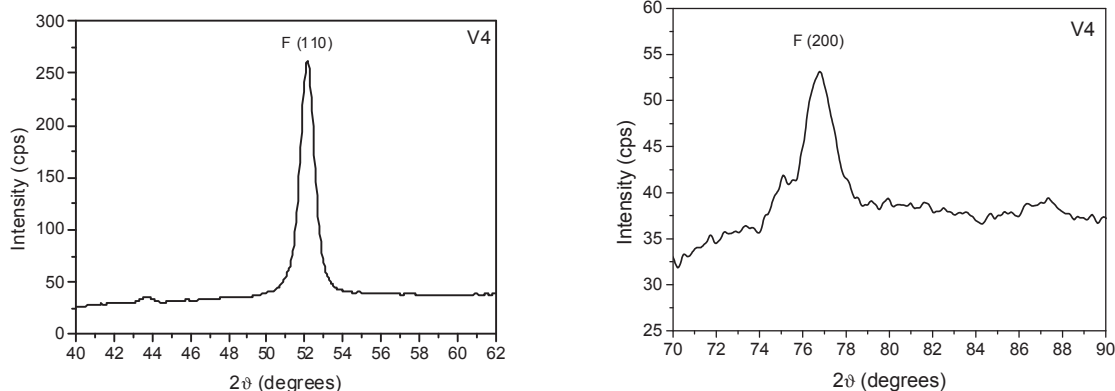
Označenie	Fe (%)	Cr (%)	C (%)	V (%)	Mo (%)	Mn (%)	Si (%)
S21	83,0	11,4	2,5	0,9	0,8	0,3	0,3
V4	81,2	4,9	2,4	3,6	3,6	0,4	0,6

Okrem uhlíka, ktorý je ako ľahký prvok nadhodnotený, zloženie zodpovedá údajom od dodávateľa.

Následne boli ocele hodnotené pomocou rtg. difrakcie (XRD: BRUKER D8 DISCOVER). Rtg. difrakcia preukázala ferit a austenit u oboch vzoriek, viď obr. 38.



Obr.38a Difraktogram ocele Sverker 21 Vanadis 4 s označením



Obr.38b Difraktogramy ocele Vanadis 4 s označením

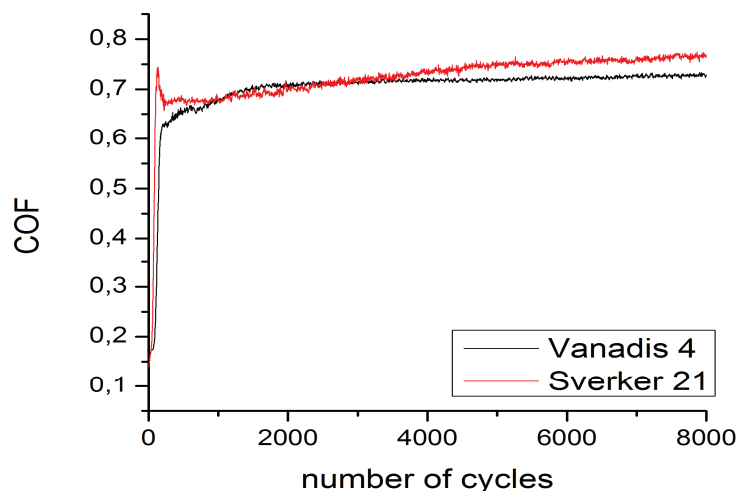
Tribologické hodnotenie ocelí

Tribologické skúšky metódou pin-on-disc boli vykonané na vysokoteplotnom tribometri CSEM Instruments na pracovisku NTC. Ako protikus bola použité guľôčka z karbidu volfrámu s priemerom 6 mm, na každej oceli boli urobené tri testy. Skúšky boli vykonané pri izbovej teplote. Podmienky merania – rýchlosť 3 cm/s, zaťaženie 5 N, počet cyklov 5000 cyklov. Vyhodnocovaný bol koeficient trenia a charakter porušenia povlaku. Opatrebnosť povlaku v mieste stopy bolo dokumentované pomocou elektrónového a optického mikroskopu, v tab. 4 sa nachádzajú priemerné hodnoty koeficientu trenia a šírka drážky je udaná ako priemer z piatich meraní.

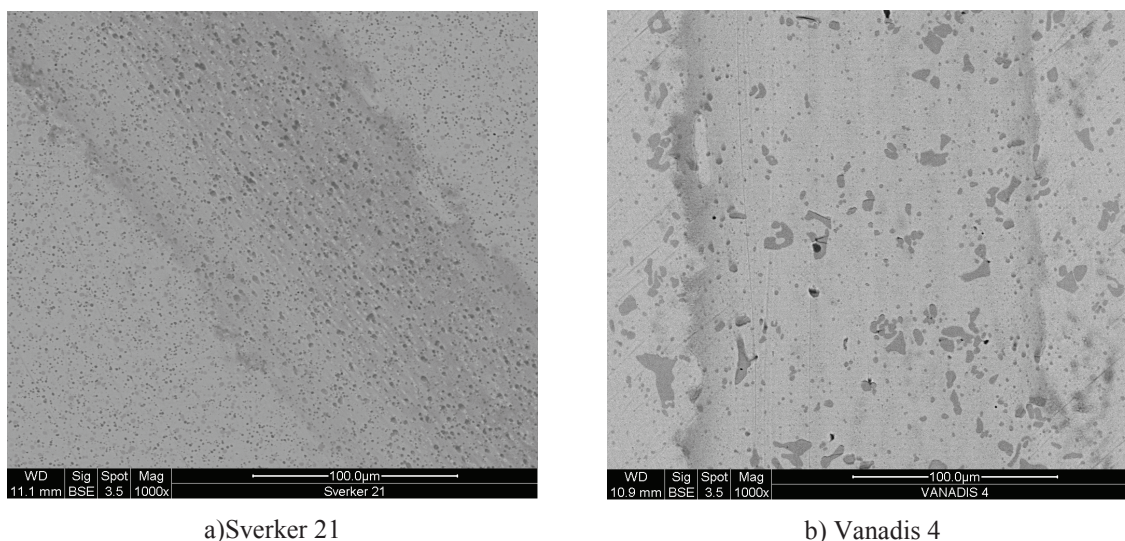
Tab. 4 Koeficient trenia a šírka drážok po pin-on-disc teste na oceliach

	priemer	Št. odchýlka	Šírka drážky [μm]
Vanadis 4	0,67	0,08	200
Sverker 21	0,71	0,07	125

Rozdiel v koeficiente trenia medzi dvomi zvolenými ocelami nie je veľmi výrazný, obr. 39. Mierny rozdiel sa ukázal v šírke drážok a ich vzhľade, obr. 40. Koeficient trenia sa ustálil na hodnote 0,7 po 200 otáčkach pre obe ocele.



Obr. 39 Priebeh koeficientu trenia Vanadis 4 a Sverker 21 voči WC guľôčke



Obr. 40 Vzhľad drážok po teste, spätne rozptýlené elektróny

Diskusia

Vybrané komerčne ponúkané ocele Vanadis 4 a Sverker 21 sú vyrábané práškovou metalurgiou. Ide o ocele vysokopevné, mikrolegované, ktoré ponúkajú výborné vlastnosti pre obzvlášť namáhané nástroje. Oproti konvenčne vyrobeným oceliam majú lepšiu povrchovú stabilitu počas tepelného namáhania a vyznačujú sa lepšími mechanickými vlastnosťami. Na základe údajov od dodávateľa bolo zvolené vhodné tepelné spracovanie, ktoré bolo realizované na katedre materiálov ČZU.

Tepelné spracovanie bolo následne overené pomocou merania mikrotvrdości, hodnotením mikroštruktúry a pomocou rtg. difrakcie bolo hodnotené fázové zloženie. Mikrotvrdosť oboch ocelí po tepelnom spracovaní bola 64 HRC pre Sverker 21 a 65 HRC pre Vanadis 4 (priemer z 3 meraní). Mikroštruktúra ocele Vanadis 4 po tepelnom spracovaní bola tvorená sorbitom a jemnými rovnomerne rozloženými karbidmi, obr. 35. Mikroštruktúra ocele Sverker 21 po tepelnom spracovaní bola tvorená martenzitom a karbidmi, obr. 37. Chemické zloženie po tepelnom spracovaní bolo overené pomocou rtg. fluorescencie, tab. 3 a zodpovedá údajom od výrobcu. Rozptyl hodnôt je daný použitím bezštandardovej metódy ako aj chybou merania, hodnoty uhlíku sú nadhodnotenú.

Koeficient trenia oboch ocelí sa pohybuje po ustálení okolo hodnoty okolo 0,7, oceľ Sverker 21 vykazovala väčší rozptyl hodnôt. Tento rozdiel je daný metódou prípravy ocelí a teda rozdielom v mikroštruktúre ocele – veľkosť a rozloženie karbidov. U ocele Vanadis 4 dochádzalo k mierne vyššiemu opotrebeniu než u ocele Sverker 21.

8.2 Hodnotenie deponovaných vrstiev

8.2.1 Povlakovanie

Ako substrát pre prvú sériu vzoriek boli použité doštičky z nástrojovej ocele STN 19 830, chem. zloženie je v tab. 5, o priemere 12 mm a hrúbke 5 mm. Oceľ 19 830 sa bežne používa ako substrát na overovanie parametrov deponovaných vrstiev, pred samotnou depozíciou bola táto oceľ tepelne spracovaná a povrchovo upravená na drsnosť $R_a < 0,02 \mu\text{m}$. Vrstvy TiAlSiN boli deponované PVD metódou katódového oblúkového naparovania (CAPD - cathodic arc plasma deposition) na zariadení PLATIT $\pi 80$, jednoduché vrstvy a jedna multivrstva (vz.7). Na depozíciu boli použité dve katódy Al/Si a Ti. Pred samotnou depozíciou bol povrch očistený iónovým bombardom, podmienky depozície sú uvedené v tab.6.

Tab. 5 Chemické zloženie ocele 19 830

Prvok	C	Cr	W	V	Mo
hm %	0,8-0,9	3,8-4,6	5,5-7,0	1,5-2,2	4,5-5,5

Tab. 6 Parametre depozičného procesu

vzorka	Napätie na katóde Al/Si [V]	Napätie na katóde Ti [V]	Predpätie na vzorke [V]	Tlak [Pa]
1	50	50	20	13
2	120	120	20	13
3	120	50	80	13
4	50	120	80	13
5	120	50	20	50
6	50	120	80	50
7	50	50	80	50
8	120	120	80	50

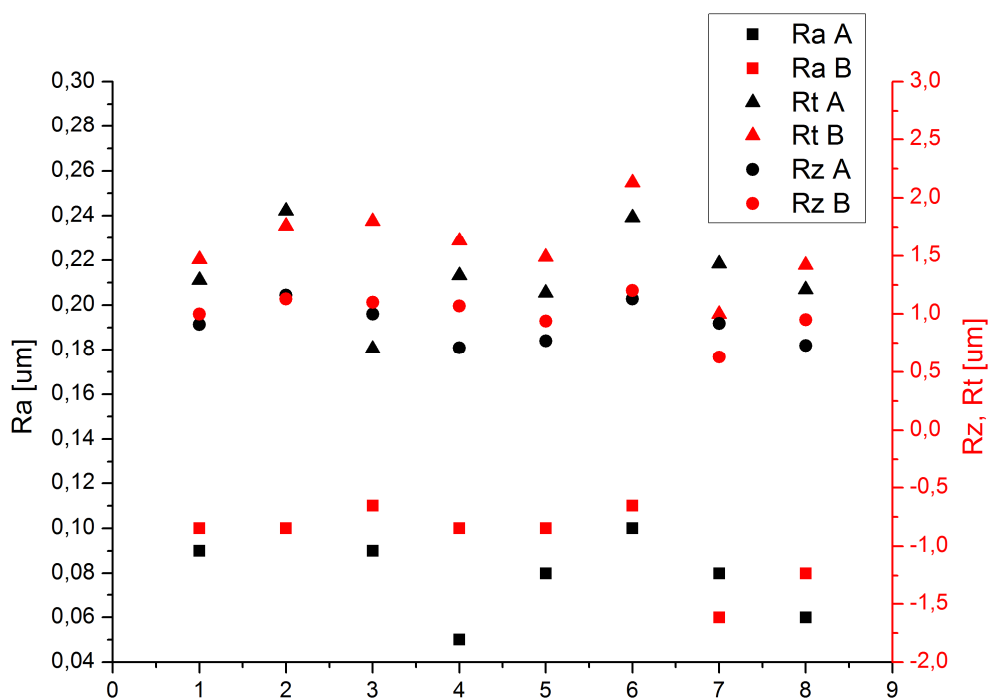
8.2.2 Drsnosť a stav povrchu po depozícii

Drsnosť bola hodnotená pomocou prístroja profilometer Hommel Tester T 1000, v dvoch na seba kolmých smeroch. Pri meraní sa po povrchu pohybuje snímací diamantový hrot, ktorý je upevnený v snímacom ramene. Všetky merania sa uskutočnili za rovnakých podmienok - rozsah merania $80 \mu\text{m}$, dĺžka snímanej dráhy 4,8 mm, a rýchlosť snímania 0,5 mm/s. Ako charakteristiky povrchu boli hodnotené tieto parametre: R_a (priemerná aritmetická odchýlka profilu drsnosti), R_t (celková výška profilu drsnosti) a R_z (najväčšia výška profilu drsnosti). Vzorky boli premerané na desiatich miestach v priečnom (B) a pozdĺžnom (A) smere vzhľadom na stopy po opracovaní a bola

vypočítaná priemerná hodnota R_a , R_t , R_z a štandardná odchýlka. Namerané drsnosti sú uvedené v tab. 7.

Tab. 7 Hodnoty drsnosti povrchu

Vzorka	R_a A [μm]	R_a B [μm]	R_t A [μm]	R_t B [μm]	R_z A [μm]	R_z B [μm]
1	$0,09 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,15$	$1,29 \pm 0,54$	$1,47 \pm 0,26$	$0,91 \pm 0,08$	$1,00 \pm 0,15$
2	$0,10 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$	$1,89 \pm 0,49$	$1,76 \pm 0,55$	$1,16 \pm 0,22$	$1,13 \pm 0,18$
3	$0,09 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,02$	$1,70 \pm 0,36$	$1,80 \pm 0,44$	$1,00 \pm 0,09$	$1,10 \pm 0,22$
4	$0,05 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$	$1,33 \pm 0,20$	$1,63 \pm 0,22$	$0,71 \pm 0,09$	$1,07 \pm 0,07$
5	$0,08 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,01$	$1,18 \pm 0,36$	$1,49 \pm 0,15$	$0,77 \pm 0,17$	$0,94 \pm 0,05$
6	$0,10 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,02$	$1,83 \pm 0,40$	$2,13 \pm 0,42$	$1,13 \pm 0,16$	$1,20 \pm 0,15$
7	$0,08 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$1,43 \pm 0,51$	$1,00 \pm 0,23$	$0,92 \pm 0,19$	$0,63 \pm 0,07$
8	$0,06 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	$1,21 \pm 0,24$	$1,42 \pm 0,27$	$0,73 \pm 0,08$	$0,95 \pm 0,12$

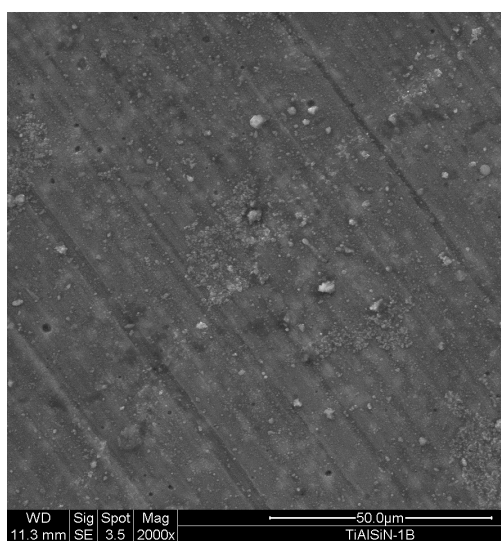


Obr.41 Grafické znázornenie parametrov R_t a R_z

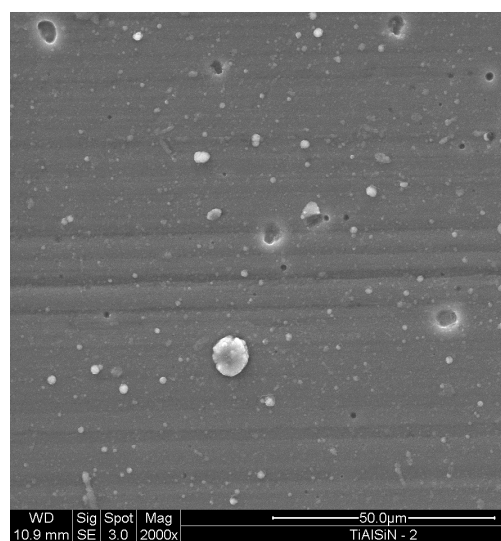
Na pripravených vzorkách boli viditeľné stopy v jednom smere po predchádzajúcom opracovaní, viď obr. 42, čo sa prejavilo na v rozdiel medzi hodnotami R_t a R_z meraných v smere stop po opracovaní a v smere kolmom na predchádzajúce opracovanie, viď obr. 41.

8.2.3 Morfológia povrchu

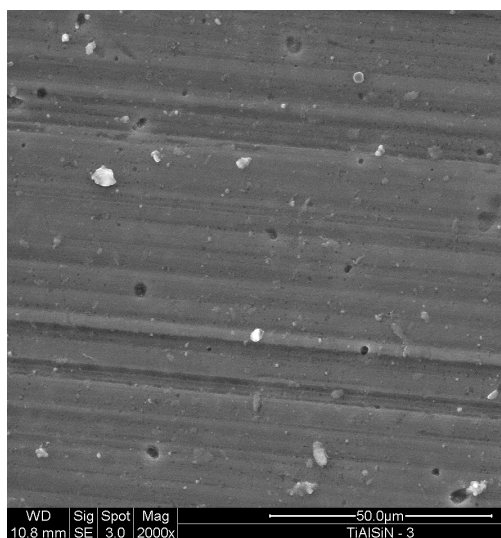
Morfológia povrchu bola dokumentovaná pomocou elektrónovej mikroskopie (FEI Quanta 200). Pre katódové oblúkové naparovanie je charakteristická tvorba makročastíc tvorených roztaveným materiálom katódy. Prítomnosť makročastíc vedie najmä k zvýšeniu drsnosti a zhoršeniu ochranných vlastností, kladný vplyv môžu mať častice na relaxáciu napätia vo vrstve a teda na zlepšenie adhézných vlastností. Stav substrátu pred depozíciou ovplyvňuje výsledný charakter povrchu, preto je potrebné vlastnosti vytvorenej vrstvy korelovať so stavom povrchu pred depozíciou, mikroštruktúrou a parametrami depozície. Charakter povrchu je dokumentovaný na obr.42.



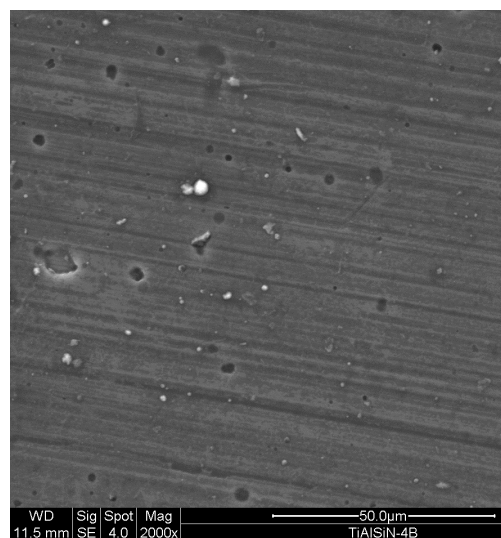
1



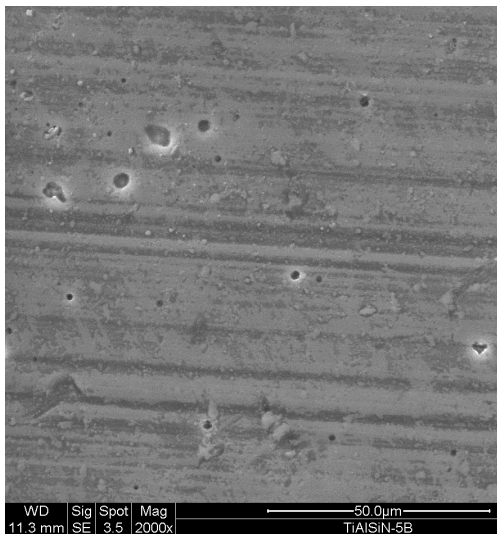
2



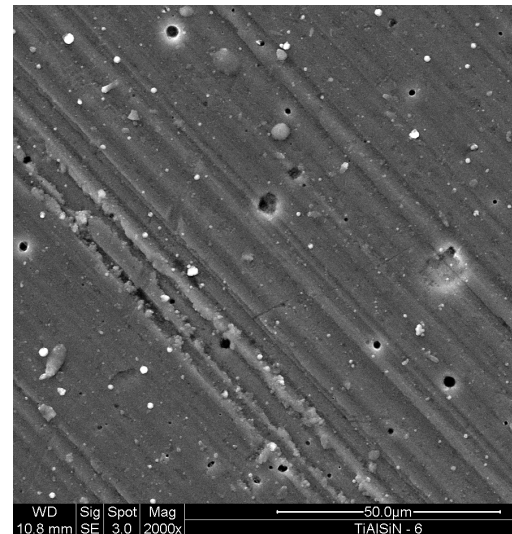
3



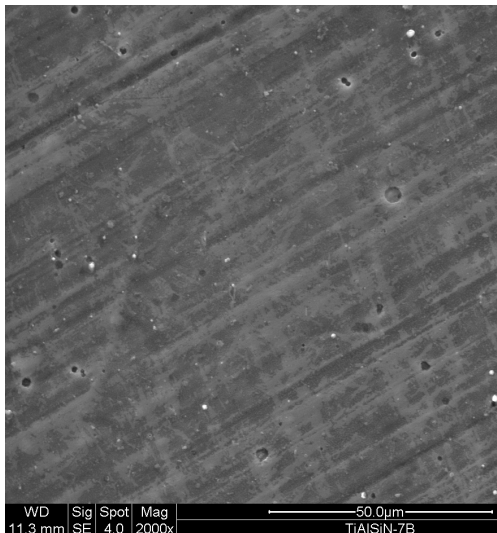
4



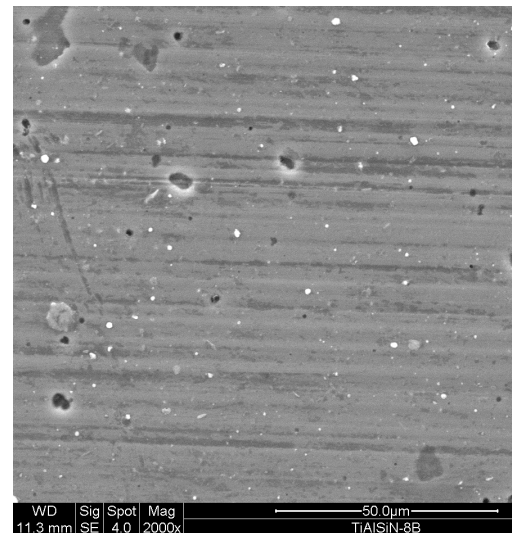
5



6



7



8

Obr.42 Morfológia povrchu TiAlSiN vrstiev 1 až 8

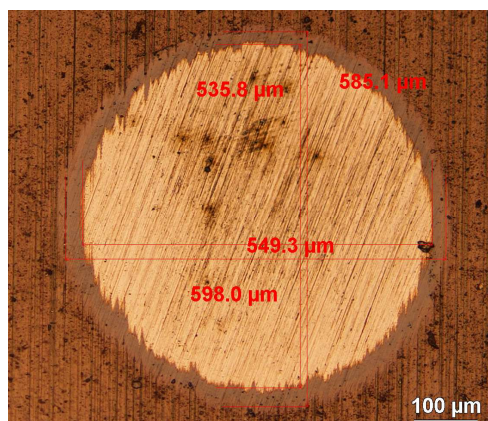
Vrstvy deponované v zariadení PLATIT $\pi 80$, kde je použitá technológia PLATIT LARC[®] (Lateral Rotating Cathodes), vid' kap. 2, účelom je depozícia vrstiev s minimálnym počtom makročastíc. Na obr. 42 sú reprezentatívne fotky povrchu jednotlivých vrstiev, viac fotiek sa nachádza v prílohe č. 1 – Morfológia povrchu. Na fotkách sú viditeľné stopy po predchádzajúcom opracovaní, ktoré zvyšujú drsnosť a zhoršujú kvalitu povrchu. Na povrchu sa vyskytujú makročastice tvorené najmä titanom a defekty. Počet makročastíc a defektov je nižší pri vrstvách pripravovaných s napätím na Ti katóde 50 V a tlaku 50 Pa.

8.2.4 Hrúbka vrstiev

Hrúbka vrstiev bola hodnotená pomocou metódy Calotest, ako priemer kaloty bola braná hodnota priemeru min. dvoch meraní na seba kolmých. Hrúbka vrstiev sa pohybovala od 0,95 do 2,75 μm , jednotlivé hodnoty sa nachádzajú v tab. 8, ukážka kaloty je na obr. 43.

Tab. 8 hrúbka jednotlivých vrstiev

	1	2	3	4	5	6	7	8
Hrúbka [μm]	0,95	2,55	1,63	2,13	2,03	2,75	1,24	2,10

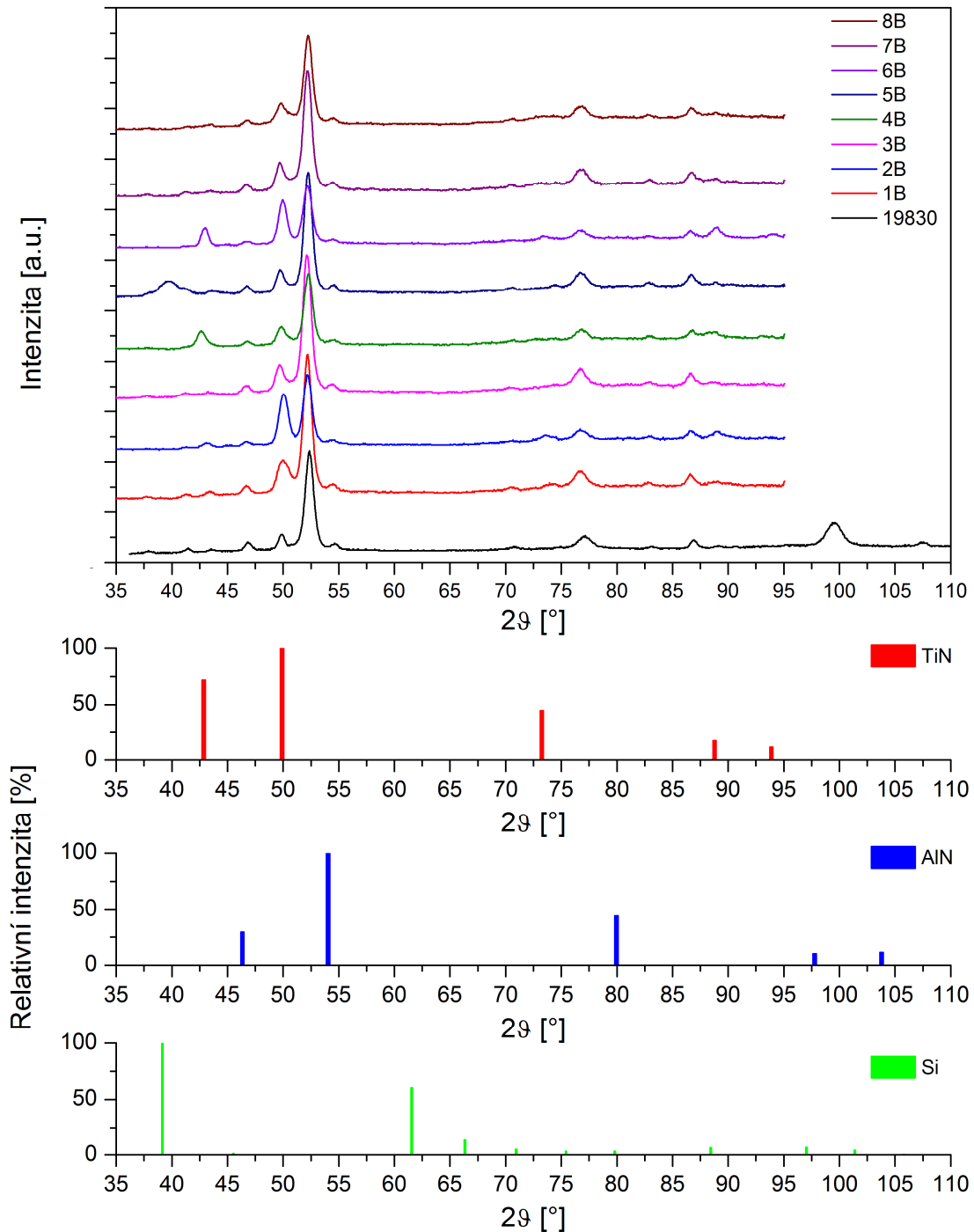


Obr.43 Stopa po Caloteste vrstva 1

8.2.5 Fázové zloženie vrstiev

Štruktúra ocelí po tepelnom spracovaní bola hodnotená pomocou rtg. difrakcie (XRD: BRUKER D8 DISCOVER). Na obr. 44 sú difraktogramy TiAlSiN vrstiev, u vzoriek boli zistené fázy $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ - $\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}$ (substrát) a AlN, Si a TiN (vrstva).

TiN a AlN fázy sa prejavili u všetkých deponovaných vrstiev u vrstvy 5 sa prejavil minoritný podiel fázy Si, vid' obr. 44.



Obr.44 Difraktogram jednotlivých vrstiev TiAlSiN s jednotlivými fázami

Chemické zloženie vrstiev bolo stanovené rtg. fluorescenciou, v tab. 9 sa nachádzajú hodnoty pre jednotlivé prvky. U všetkých vzoriek bol dodržaný konštantný pomer Al/Si (cca 1/9), výnimkou sú vzorky 4 a 6, kde je pomer Al/Si 1/20 a 1/10.

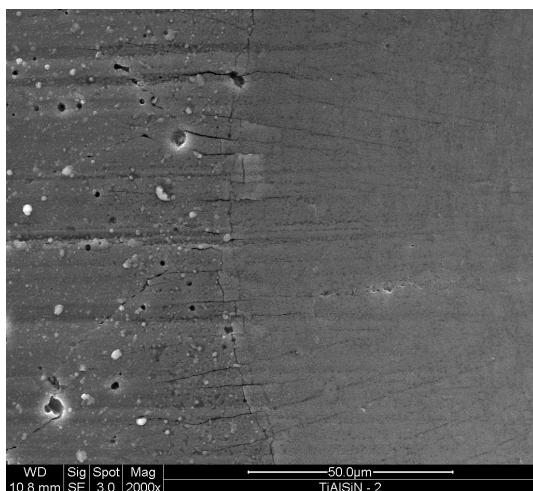
Tab. 9 Obsah prvků vrstvy z rtg. fluorescence

	Al hm%	Ti hm%	Si hm%	Al/Si	(Al+Si)/Ti
1	14,7	7,93	1,5	1 / 9,8	1 / 2,04
2	16,3	20,8	1,8	1 / 9,1	1 / 0,87
3	29,1	6,94	3,2	1 / 9,1	1 / 4,65
4	7,0	21,2	0,34	1 / 20,6	1 / 0,35
5	32,4	7,44	3,6	1 / 9,0	1 / 4,84
6	9,1	22,8	0,89	1 / 10,2	1 / 0,44
7	14,6	10,7	1,5	1 / 9,7	1 / 1,5
8	17,6	16,1	1,9	1 / 9,3	1 / 1,21

Rtg. fluorescence neumožňuje detekciu ľahších prvků ako je C, preto nie je možné presne stanoviť obsah dusíka vo vrstve. Hodnotenie chemického zloženia pomocou GDOES metódy [26] je podstatne presnejšie a poskytuje informácie aj o priebehu jednotlivých prvků vo vrstve, hodnotené vzorky ale neboli kvôli malému priemeru vhodné pre použitie tejto metódy.

8.2.6 Adhézia systému tenká vrstva - substrát

Adhezívno kohezívne správanie sa systému bolo hodnotené vnikacou metódou, pomocou vtláčku Rockwelovým indentorom so silou 1500 N. Toto vniknutie iniciovalo vznik defektů a trhlín, hodnotili sme charakter porušenia a dĺžku vzniknutých trhlín pomocou optickej mikroskopie a riadkovej elektrónovej mikroskopie, obr. 45. Na kvantitatívne vyhodnotenie sme použili stupnicu HF 1-6 [17], kde stupeň HF 6 znamená úplné odlúpnutie vrstvy. Kvantitatívne vyhodnotenie príľnavosti a tvrdosti hodnotených vrstiev sa nachádza v tab. 10.



Obr.45 Kohezívne porušenie (mikrotrhliny) u vz. 2, TiAlSiN jednoduchá vrstva (FEI QUANTA 200)

Tab. 10 Tvrdosť a adhezívne správanie systému tenká vrstva - substrát

	Tvrdosť HRC	Adhézia
1	62,9	HF 1
2	61,0	HF 1
3	63,7	HF 1
4	61,9	HF 1
5	61,8	HF 1
6	62,2	HF 1
7	63,3	HF 2
8	62,5	HF 1

U všetkých vrstiev bolo zistené vynikajúce adhezívno-kohezívne správanie, dôvodom horšej adhézie u vzorky 7 bola pravdepodobne nižšia hrúbka a zvolené parametre depozície. U vzoriek prevládalo kohezívne porušenie, teda tvorba trhlín, nebolo zistené odlupovanie vrstiev.

8.2.7 Tvrdosť a modul pružnosti

Indentačná tvrdosť a modul pružnosti tenkých vrstiev boli merané pomocou nanoindentora (Nanoindenter XP firmy MTS instruments) s Berkovičovým indentorom. Prístroj má rozlišovaciu schopnosť registrácie hĺbky 0,1 nm, rozlišovaciu schopnosť registrácie sily 0,05 μN , preto umožňuje veľmi presné merania. Tvrdosť bola meraná metódou kontinuálneho merania tuhosti (CSM), pomocou tejto metódy je analyzovaná dynamická odozva materiálu pri zaťažovaní. Metóda CSM je veľmi vhodná pre hodnotenie mechanických vlastností tenkých vrstiev a filmov, pretože je možné zaznamenať zmenu mechanických vlastností ako funkciu hĺbky preniknutia indentora do materiálu. Je teda možné určovať indentačnú tvrdosť a indentačný modul pružnosti vrstvy ako funkciu hĺbky indentácie, obr. 46.

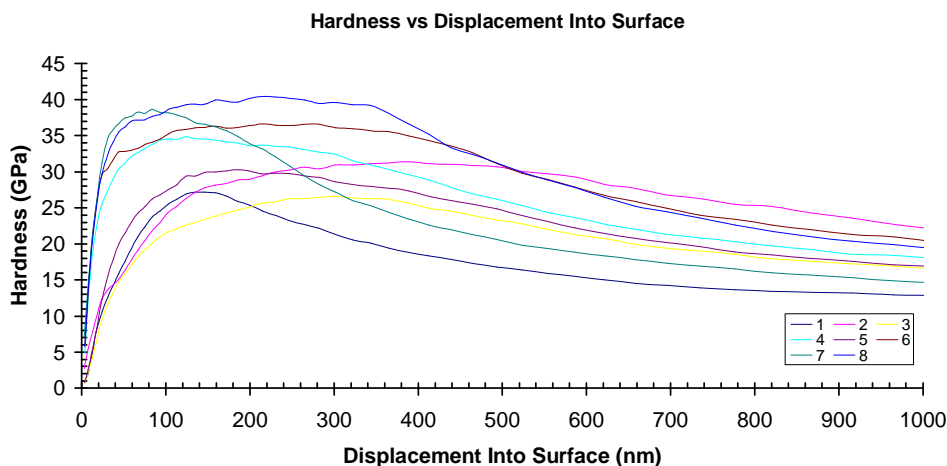
Všetky merania s Berkovičovým indentorom sa uskutočnili za rovnakých podmienok - maximálna hĺbka preniknutia 3 μm , frekvencia dynamického zaťažovania 45 Hz, na každej vzorke bolo spravených 15 meraní. Dodatočná korekcia nulového bodu je nutná kvôli tomu, že je zaznamenávaný len softwarovo (nárastom sily) pri náraste sily nad 4-5 μN . Deformácia pri tejto sile a vplyv drsnosti povrchu môžu posunúť nulový bod až o 3nm a výrazne ovplyvniť výsledok. Korekcia thermal driftu bola robená s presnosťou 0,05 nm/s. Zo získaných hodnôt bola vypočítaná priemerná hodnota a smerodajná odchýlka.

Tab.11 Tvrdosť a modul pružnosti hodnotených vrstiev

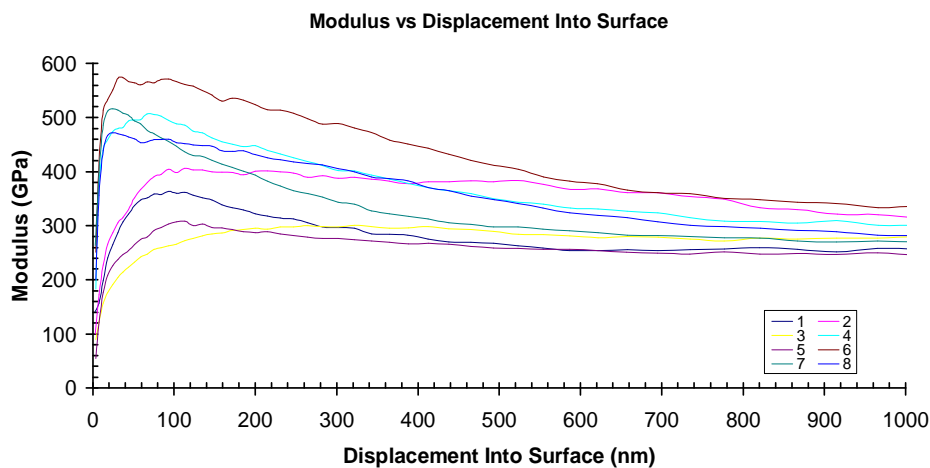
Označenie	Tvrdosť H [GPa]	Tvrdosť Hc [GPa]	Modul pružnosti E [GPa]	Modul pružnosti Ec [GPa]	E/H [-]	Ec/Hc [-]
1	25,9±1,8	31,5±2,9	398,6±30,0	363,8±22,2	15,37	11,58
2	30,6±2,0	35,4±2,8	389,3±27,1	398,6±30,0	12,72	11,26
3	24,6±2,3	29,6±1,5	289,7±20,2	298,5±26,3	11,76	10,10
4	33,5±1,9	30,8±1,8	469,1±27,6	381,2±22,8	13,99	12,36
5	29,1±2,9	25,2±1,2	288,5±44,8	235,3±6,6	9,92	9,35
6	36,4±1,9	31,9±2,6	516,1±30,6	388,2±27,8	14,19	12,17
7	35,6±4,3	35,8±4,3	405,9±55,6	355,0±31,9	11,41	9,92
8	39,4±3,0	37,2±3,7	415,1±31,5	360,5±26,3	10,53	9,68

* H_C – tvrdosť hodnotená zo stopy po Caloteste, E_C – modul pružnosti hodnotený zo stopy po Caloteste

Hodnoty indentačnej tvrdosti jednotlivých vrstiev sa pohybovali od 24 do 39 GPa pre neupravený povrch a od 25 do 37 GPa pre meranie na prebrúsenom povrchu, viď tab. 11 a obr. 47 a 48. Grafický priebeh indentačnej tvrdosti, upravený povrch, v závislosti od hĺbky preniknutia do substrátu sa nachádza na obr. 46a. Rozdiely v hodnotách indentačnej tvrdosti pri meraní na neupravenom a prebrúsenom povrchu nie sú nijak výrazné. Výraznejší rozdiel v hodnotách nameraných na neupravenom a upravenom povrchu je u vzorky 1, ktorá má zároveň najmenšiu hrúbku – 0,95 μm . Nárast je možné vysvetliť spevnením.



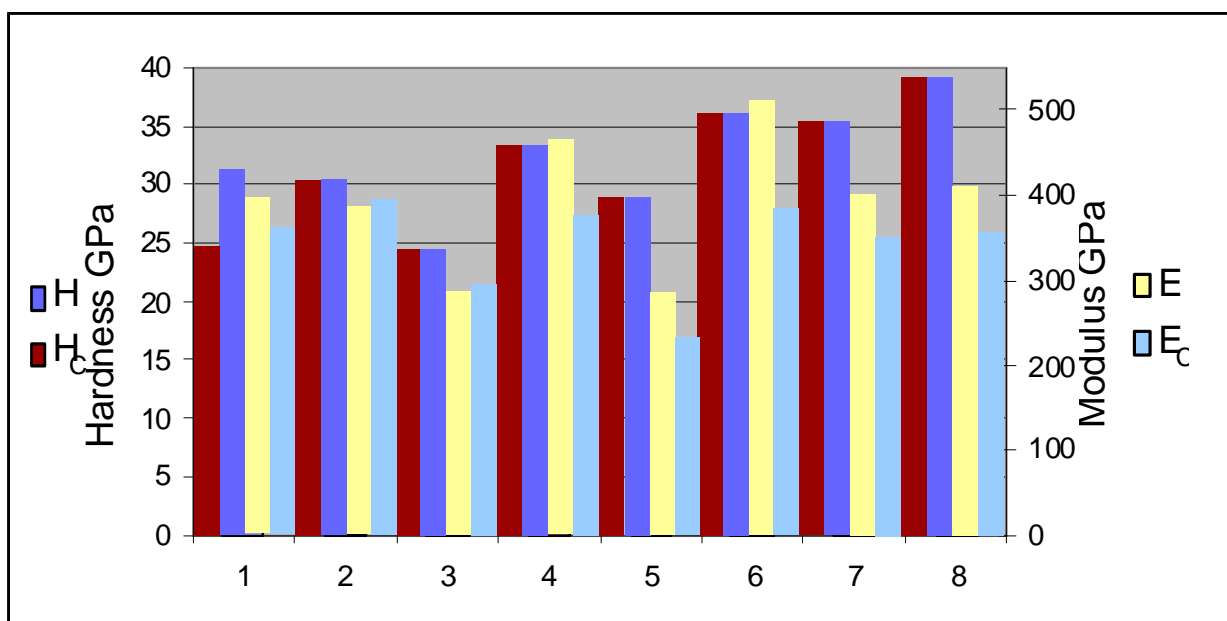
a)



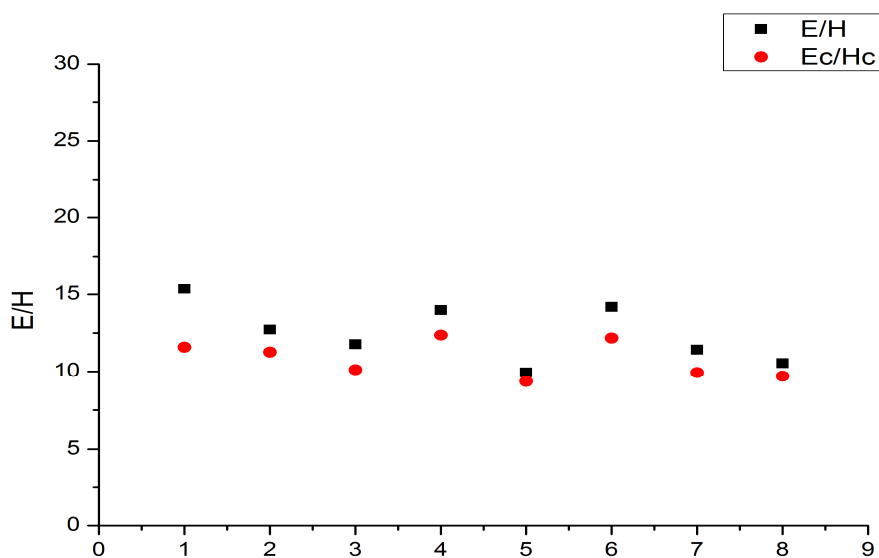
b)

Obr.46 Krivky a) tvrdosti a b) indentačného modulu pružnosti v závislosti na hĺbke

Hodnoty modulu pružnosti jednotlivých vrstiev sa pohybovali od 290 do 520 GPa pre neupravený povrch a od 240 do 400 GPa pre meranie na prebrúsenom povrchu, viď tab. 11 a obr. 47 a 48. Grafický priebeh modulu pružnosti, upravený povrch, v závislosti od hĺbky preniknutia do substrátu sa nachádza na obr. 46b. Nižšie hodnoty modulu pružnosti boli namerané na prebrúsenom povrchu.



Obr.47 Grafické porovnanie nameraných hodnôt tvrdosti a indentačného modulu pružnosti na neupravenom na brúsenom povrchu



Obr.48 Grafické porovnanie pomeru indentačnej tvrdosti a modulu pružnosti

Rozdiely nameraných hodnôt tvrdostí sú spôsobené odlišnou stechiometriou jednotlivých vrstiev. Vrstvy 3 a 5 majú najvyšší obsah Al a najnižšiu tvrdosť a modul pružnosti v rámci skúmaného súboru vzoriek. U vzoriek 4 a 6 nebol zaznamenaný výrazný rozdiel tvrdosti oproti ostatným vzorkám napriek odlišnému pomeru Al/Si (1/20 a 1/10) oproti ostatným vzorkám. Hodnoty tvrdosti u vzorky 1 sú ovplyvnené malou hrúbkou vrstvy.

Merania v stope po kaloteste vykazovali menší rozptyl v nameraných hodnotách tvrdosti a indentačného modulu pružnosti. Pri dostatočne veľkom štatistickom súbore je z hodnôt nameraných na „neupravenom“ povrchu odstránený vplyv drsnosti a morfológie povrchu.

Diskusia

Šesť vrstiev a jedna multivrstva TiAlSiN boli deponované CAPVD podľa zvolenej matice, vid' tab. 6. Na depozíciu boli použité dve katódy Al/Si a Ti, hrúbka vrstiev sa pohybovala od 0,95 do 2,75 μm . Pre prvú sériu vrstiev bol zvolený jednotný substrát - oceľ STN 19 830 pre elimináciu vplyvu substrátu. Povrch substrátu bol pre depozíciu očistený iónovým bombardom. Na pripravených vzorkách boli viditeľné stopy v jednom smere po predchádzajúcom opracovaní, čo sa prejavilo pri hodnotení hrúbky vrstvy a meraní tvrdosti a modulu pružnosti deponovaných vrstiev. Samotné katódové oblúkové naparovanie je charakteristické tvorbou makročastíc, tvorených roztaveným materiálom katódy najmä titanu, vid' obr. 42. Počet makročastíc a defektov je nižší pri vrstvách pripravovaných s napätím na Ti katóde 50 V a tlaku 50 Pa. U väčšiny vzoriek bol pomer Al/Si (cca 1/9), výnimkou sú vzorky 4 a 6, kde je pomer Al:Si 20:1 a 10:1. Rtg. fluorescencia neumožňuje detekciu ľahších prvkov ako je uhlík, preto nie je možné presne stanoviť obsah dusíka vo vrstve. Štruktúrne fázy TiN a AlN sa prejavili u všetkých deponovaných vrstiev u vrstvy 5 sa prejavil minoritný podiel fázy Si, vid' obr. 44. U všetkých vrstiev bolo zistené vynikajúce adhezívno-kohezívne správanie, dôvodom horšej adhézie u vzorky 7 bola pravdepodobne nižšia hrúbka, zvolené parametre depozície a kvalita povrchu substrátu pred depozíciou. U vzoriek prevládalo kohezívne porušenie, teda tvorba trhlín, nebolo zistené odlupovanie vrstiev. Hodnoty indentačnej tvrdosti jednotlivých vrstiev sa pohybovali od 24 do 39 GPa pre neupravený povrch a od 25 do 37 GPa pre meranie na brúsenom povrchu, vid' tab. 11. Rozdiely v hodnotách indentačnej tvrdosti pri meraní na neupravenom a prebrúsenom povrchu nie sú výrazné. Rozdiely v nameraných hodnotách tvrdostí sú spôsobené odlišnou stechiometriou jednotlivých vrstiev. Vrstvy 3 a 5 majú najvyšší obsah Al a najnižšiu tvrdosť a modul pružnosti v rámci skúmaného súboru vzoriek. U vzoriek 4 a 6 nebol zaznamenaný výrazný rozdiel tvrdosti oproti ostatným vzorkám napriek odlišnému pomeru Al/Si (20:1 a 10:1). Hodnoty tvrdosti u vzorky 1 sú ovplyvnené malou hrúbkou vrstvy. Všeobecne je možné povedať, že merania v stope po kaloteste vykazovali menší rozptyl v nameraných hodnotách tvrdosti a indentačného modulu pružnosti. Pri dostatočne veľkom štatistickom súbore je z hodnôt nameraných na „neupravenom“ povrchu odstránený vplyv drsnosti a morfológie povrchu.

8.3 Hodnotenie vybraných systémov tenká vrstva – substrát

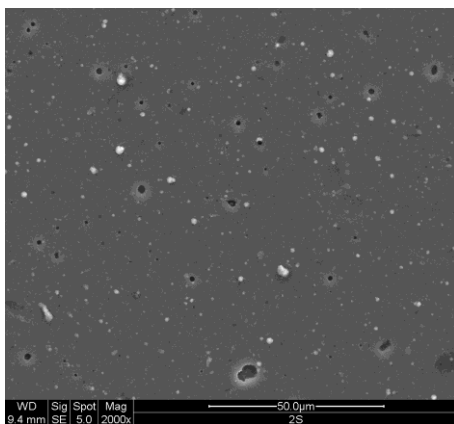
Na základe výsledkov druhej etapy boli vybrané tri vrstvy 2, 6 a 8 pre podrobnejšie skúmanie v kombinácii so zvolenými oceľami, vid' diskusia kap. 8.2. Vrstvy 2 a 6 boli vybrané na základe výraznej TiN fázy, vid' obr. 46. Vrstva 8 bola vybraná na základe výsledkov indentačnej tvrdosti, vid' obr. 49. Ako štvrtá bola použitá komerčne predávaná vrstva TiAlSiN firmy LISS, a.s., označená ako nACo[®] - nanokompozitný povlak (nc-AlTiN)/(a-Si₃N₄). Vrstvy boli deponované na zariadení π-80 (PLATIT) vo firme LISS a.s. v Rožnove pod Radhoštěm.

8.3.1 Morfológia povrchu

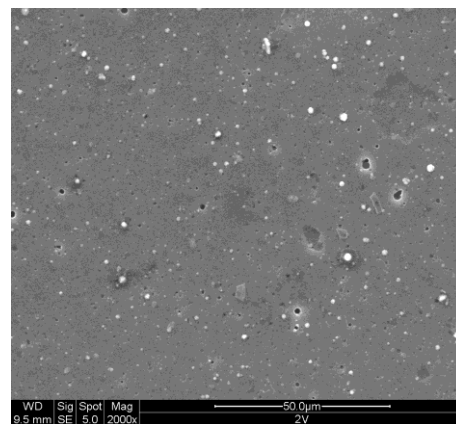
Morfológia povrchu má výrazný vplyv na výsledné vlastnosti systému tenká vrstva - substrát. Kvalita povrchu hrá významnú úlohu vo funkčnosti výsledného nástroja.

Morfológia povrchu bola dokumentovaná pomocou elektrónovej mikroskopie (FEI Quanta 200). Pre katódové oblúkové napařovanie je charakteristická tvorba makročastíc tvorených roztaveným materiálom katódy. Prítomnosť makročastíc vedie najmä k zvýšeniu drsnosti a zhoršeniu ochranných vlastností, kladný vplyv môžu mať častice na relaxáciu napätia vo vrstve a teda na zlepšenie adhézných vlastností. Stav substrátu pred depozíciou ovplyvňuje výsledný charakter povrchu, preto je potrebné vlastnosti vytvorenej vrstvy korelovať so stavom povrchu pred depozíciou, mikroštruktúrou a parametrami depozície. Jednotlivé snímky povrchu vzoriek sa nachádzajú na obr. 49 a podrobnejšie v prílohe č.1 - Morfológia povrchu.

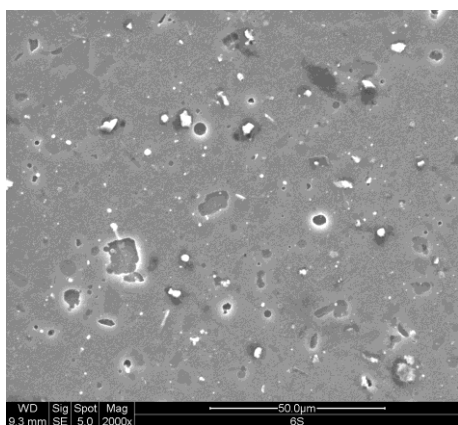
Stav povrchu je v súlade s nameranými hodnotami drsnosti povrchu, tj. vrstvy s vyššou hodnotou drsnosti vykazovali vyšší počet makročastíc na povrchu ako aj iných defektov než tie s nižšími hodnotami R_t a R_z. Najlepšie vychádza s obrazového porovnania vrstva 2 na substráte Sverker 21 a vrstva 8 na substráte Vanadis 4.



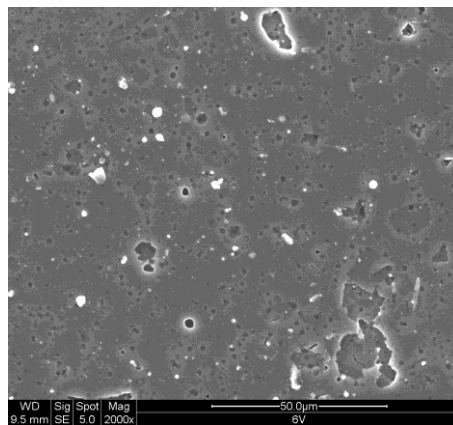
a



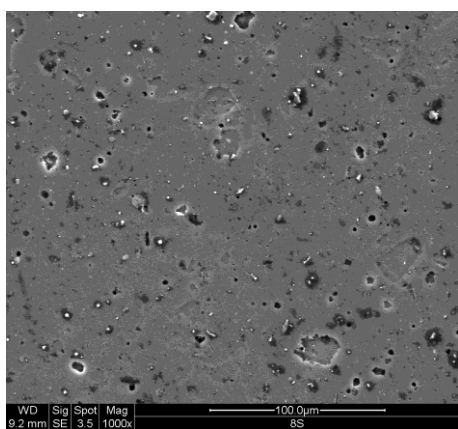
b



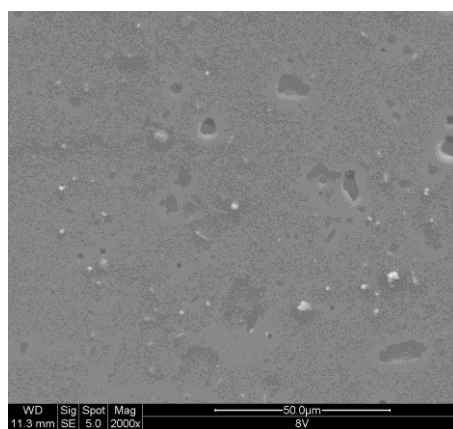
c



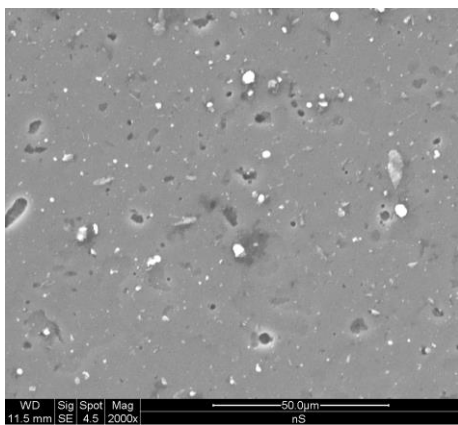
d



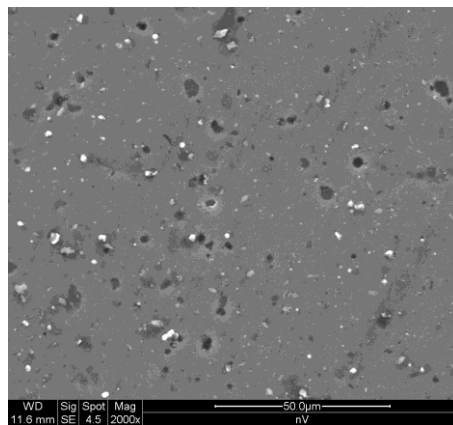
e



f



g



h

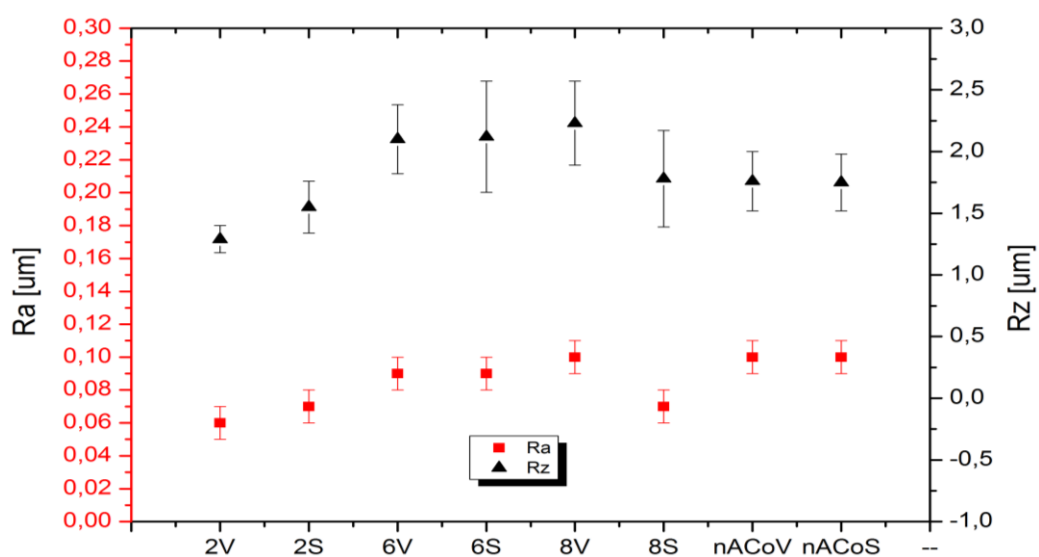
Obr. 49 Povrch jednotlivých vrstiev po depozícii na substráte Sverker 21 a, c, e, g a Vanadis 4 b, d, f, h, vrstva 2 a, b vrstva 5 c, d, vrstva 8 e, f a vrstva nACo® g, h

8.3.2 Drsnosť a stav povrchu po depozícii

Drsnosť bola hodnotená pomocou prístroja profilometer Hommel Tester T 1000 waweline. Pri meraní sa po povrchu pohybuje snímací diamantový hrot, ktorý je upevnený v snímacom ramene. Všetky merania sa uskutočnili za rovnakých podmienok - rozsah merania 80 μm , dĺžka snímanej dráhy 4,8 mm, a rýchlosť snímania 0,2 mm/s. Ako charakteristiky povrchu boli hodnotené tieto parametre: R_a (priemerná aritmetická odchýlka profilu drsnosti), R_t (celková výška profilu drsnosti) a R_z (najväčšia výška profilu drsnosti). Vzorky boli premerané na piatich miestach a bola vypočítaná priemerná hodnota R_a , R_t , R_z a štandardná odchýlka. Oceľ bola pred depozíciou vyleštená do zrkadlového lesku, teda na drsnosť $R_a < 0,02 \mu\text{m}$. Namerané drsnosti sú uvedené v tab. 12 a grafické znázornenie je v grafe na obr. 50.

Tab.12 Hodnoty parametrov drsnosti

	R_t [μm]	R_a [μm]	R_q [μm]	R_z [μm]	R_{max} [μm]
2-S	$2,53 \pm 0,29$	$0,06 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,01$	$1,29 \pm 0,11$	$1,29 \pm 0,11$
2-V	$2,53 \pm 0,65$	$0,07 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,03$	$1,55 \pm 0,21$	$2,34 \pm 0,58$
6-S	$3,16 \pm 0,34$	$0,09 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,03$	$2,10 \pm 0,28$	$3,11 \pm 0,37$
6-V	$2,98 \pm 0,68$	$0,09 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,03$	$2,12 \pm 0,45$	$2,93 \pm 0,75$
8-S	$3,81 \pm 0,38$	$0,10 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,02$	$2,23 \pm 0,34$	$3,41 \pm 0,39$
8-V	$3,17 \pm 0,67$	$0,07 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,04$	$1,78 \pm 0,39$	$2,67 \pm 0,41$
nACo@-S	$2,89 \pm 0,40$	$0,10 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,01$	$1,76 \pm 0,24$	$2,75 \pm 0,63$
nACo@-V	$2,60 \pm 0,34$	$0,10 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,02$	$1,75 \pm 0,23$	$2,45 \pm 0,20$



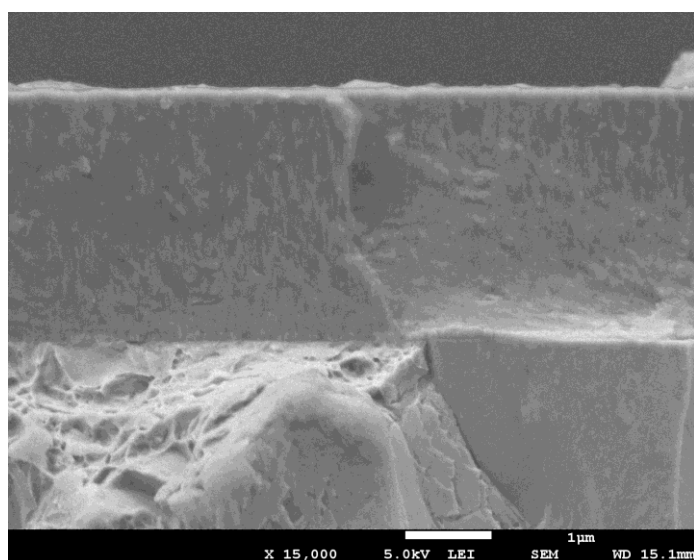
Obr. 50 Grafické znázornenie parametrov drsnosti R_a a R_z pre jednotlivé vrstvy

Všetky substráty boli pripravené rovnako, nárast drsnosti súvisí so stavom povrchu po depozícii, tj. s prítomnosť makročastíc na povrchu. Keďže vrstvy vznikali v jednom procese rozdiel v hodnotách medzi rôznymi substrátmi súvisí s pozíciou v komore.

8.3.3 Hrúbka vrstiev

Hrúbka vrstiev bola hodnotená pomocou metódy Calotest (príloha č. 2 - Calotest) a z lomovej plochy (viď príloha č. 3 - SEM), hodnoty pre jednotlivé vrstvy sa nachádzajú v tab. 13, na obr. 51 je lom vrstvy nACo® na substráte Vanadis 4.

Tab.13 Hrúbka vrstiev hodnotená metódou Calotest



Obr. 51 Lom - vrstva nACo®, substrát Vanadis 4

Vrstva	Substrát	Calotest [µm]	lom [µm]
2	S	2,68	2,73
	V	2,40	2,53
6	S	2,68	2,72
	V	2,57	2,65
8	S	2,97	3,10
	V	2,90	3,15
nACo®	S	2,01	2,27
	V	2,34	2,38

Pri hodnotení z lomovej plochy boli dosiahnuté podobné výsledky ako pri použití metódy Calotest. Hodnoty z mechanického výbrusu sú ovplyvnené drsnosťou povrchu a chybou merania z optického mikroskopu. Hrúbka vrstiev medzi 2 a 3 µm zodpovedá hrúbke bežne ponúkaných komerčných vrstiev pre nástrojové ocele, fotky jednotlivých vrstiev sa nachádzajú v prílohe č. 2 - Calotest.

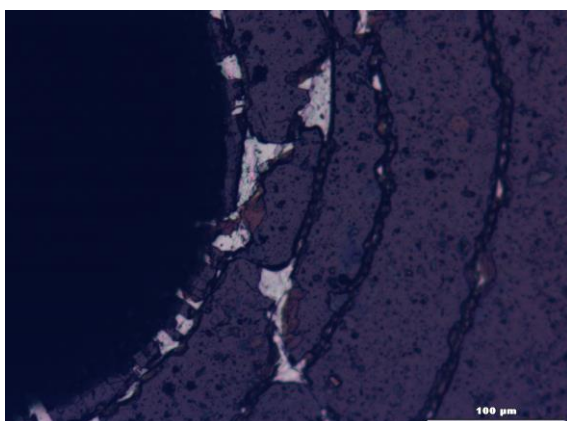
8.3.4 Adhézia systému tenká vrstva – substrát

Adhézno-kohézne správanie sa deponovaných systémov tenká vrstva - substrát bolo hodnotené dvomi metódami a to indentačnou metódou a Scratch testom. Hodnotenie testov prebehlo za pomoci optickej a elektrónovej mikroskopie. Indentačný test patrí k veľmi rýchlym a nedeštruktívnym testom, ktoré sa často používajú v komerčnej praxi na rýchlu kontrolu deponovaných vrstiev ako aj depozičného procesu.

Indentační test

Adhezivno kohezivne správanie sa systému bolo hodnotené vnikacou metódou, pomocou vtláčku Rockwelovým indentorom so silou 1500 N. Toto zaťaženie iniciovalo vznik defektov a trhlín, hodnotený bol charakter porušenia a dĺžka vzniknutých trhlín pomocou optickej mikroskopie a riadkovej elektrónovej mikroskopie, obr. 52. Číselné vyjadrenie adhézie a teda miery praskania a odlupovania vrstiev pri zaťažení je na základe stupnice uvedenej v kap 4.3.1, Obr. 17 [66]. Vyhovujúcu kvalitu majú len vrstvy ohodnotené nanajvyš číslom 2. Kvantitatívne vyhodnotenie príľnavosti hodnotených vrstiev sa nachádza v tab.14, tj. v našom prípade všetky hodnotené vrstvy mali vyhovujúcu adhéziu.

Tab.14 Adhézia systému tenká vrstva - substrát



Obr. 52 Detail porušenia vrstvy, vrstva 8, substrát Sverker 21

Vrstva	Substrát	Adhézia
2	S	HF1
	V	HF1
6	S	HF1
	V	HF1
8	S	HF2
	V	HF1
nACo®	S	HF2
	V	HF2

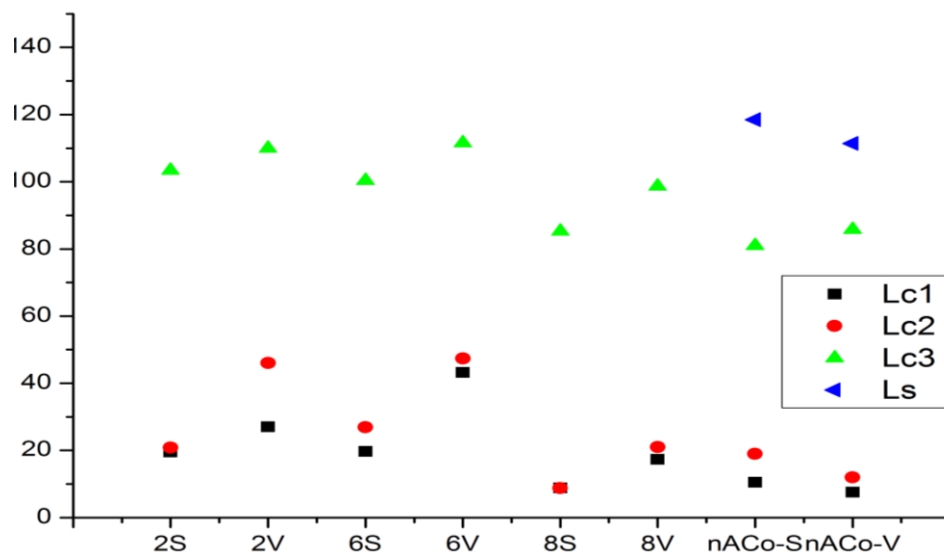
Scratch test

Na každej vzorke boli urobené dve merania, v rovnakom smere, pomocou Scratch testeru Revetest. Podľa ASTM normy bola zvolená metóda zaťažovania kontinuálne narastajúcou silou od 0 do 80 N a rýchlosťou zaťažovania 10 mm/min. V tab. 15 sa nachádzajú hodnoty kritických síl pre jednotlivé merania, grafické znázornenie kritických síl je na obr. 53.

Tab.15 Kritické zaťaženie

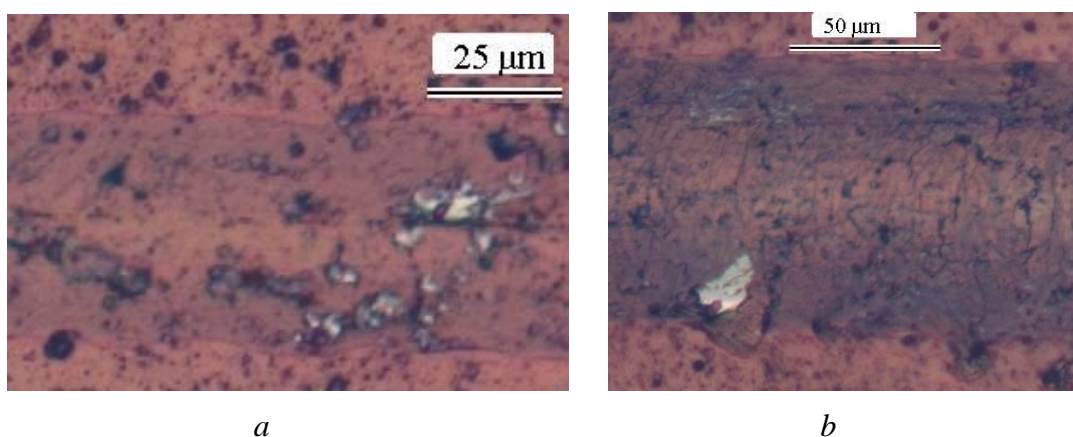
Vrstva	Substrát	L _{C1} [N]	L ^{C2} [N]	L ^{C3} [N]	L _S [N]	Vrstva	Substrát	L _{C1} [N]	L _{C2} [N]	L _{C3} [N]	L _S [N]
2	S	19,5	20,8	53,4	-	8	S	8,8	8,8	35,3	-
		21,4	31,7	51,0	-			V	10,1	10,7	41,8
	V	27,0	46,0	60,0	-		17,3		21	48,7	-
		30,0	50,0	63,0	-		17,9	20,4	27,3	-	
6	S	19,7	26,9	50,4	-	nACo®	S	10,5	19,0	31,0	70,6
		18,5	23,2	63,8	-			11,6	17,2	30,8	69,6
	V	43,2	47,4	61,6	-		V	7,6	12,0	35,8	64,0
		40,7	47,3	68,6	-			9,0	21,0	36,7	57,1

Pre vyhodnotenie kritických síl a mechanizmov porušenia bol použitý optický mikroskop EPIPHOT 200 s obrazovou analýzou LUCIA.



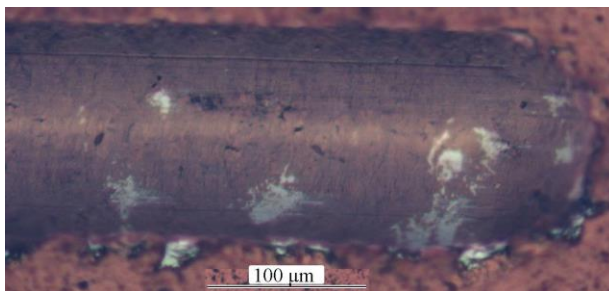
Obr. 53 Grafické znázornenie kritického zaťaženia jednotlivých vrstiev

Vrstva 2 – prvé adhézne porušenie sa objavilo už pri malom zaťažení, menej ako 10 N, pre všetky 4 testy (vrstva + 2 substráty) v dôsledku defektov vo vrstve, Obr. 54a. Toto porušenie nebolo započítané do stanovenia kritických síl. Vrstva deponovaná na substráte VANADIS 4 vykazovala menší počet defektov než vrstva deponovaná na oceli SVERKER 21. Hlavným mechanizmom porušovania pre zaťaženie vyššie ako 20 N je krehké praskanie vo vnútri stopy, Obr. 54b.



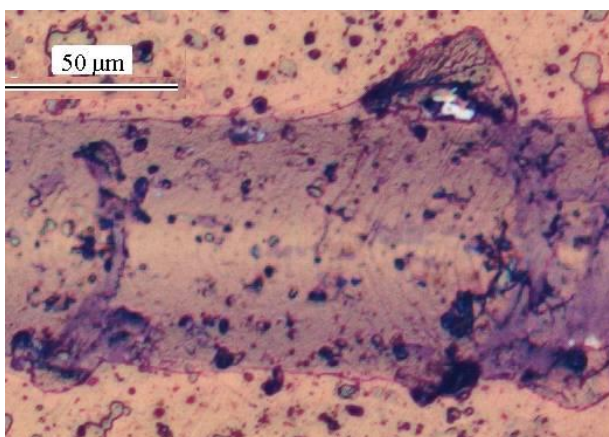
Obr. 54 Vrstva 2, substrát SVERKER 21, a - zaťaženie 10 N, b - zaťaženie 20N

Pri zaťažení 30 N sa na okrajoch stopy začala vrstva odlupovať, pri zaťažení 65 N a vyššom dochádzalo k miestnemu adhéznemu porušeniu vrstvy a odhaleniu substrátu, Obr. 55.



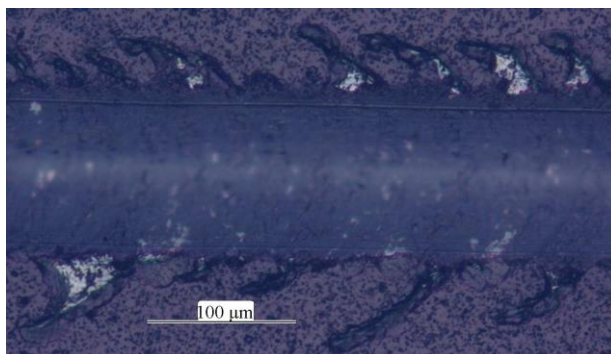
Obr. 55 Vrstva 2, substrát SVERKER 21, zatáženie 80 N

Vrstva 6 – u vrstvy deponovanej na substráte SVERKER 21 začalo praskanie pri zaťažení 20 N. Opätovne sa u substrátu SVERKER 21 vyskytlo porušenie pri zaťažení menšom ako 10 N v dôsledku defektov vo vrstve. Vrstva deponovaná na substráte VANADIS 4 bola bez akéhokoľvek poškodenia až do zaťaženia 20 N. Pri zvýšení zaťaženia na 25 N u vrstvy deponovanej na substráte SVERKER 21 a 40 N u substrátu VANADIS 4 dochádzalo k nárastu porušenia a objavilo sa prvé adhézne porušenie vrstvy, Obr. 56. Vrstva deponovaná na substráte VANADIS 4 vykazovala veľmi málo adhézneho porušenia vo vnútri stopy aj pri maximálnom zaťažení 80 N.



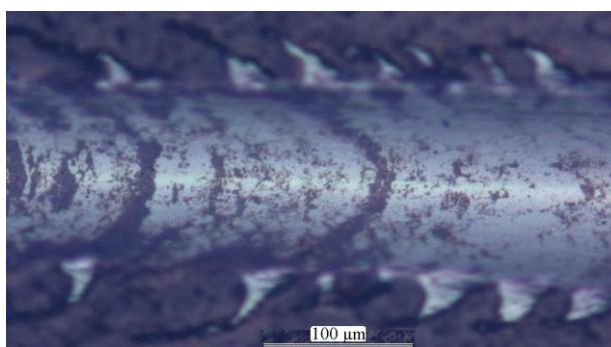
Obr. 56 Vrstva 6, substrát SVERKER 21, zaťaženie 25 N

Vrstva 8 - u oboch deponovaných substrátov dochádzalo k veľmi podobnému spôsobu porušovania. Prvé kohézne aj adhézne porušenie sa objavilo už pri zaťažení 8 N pre SVERKER 21 a 17 N pre VANADIS 4. Vrstvy boli prakticky bez adhézneho porušenia vo vnútri stopy až do maximálneho zaťaženia, Obr. 57.

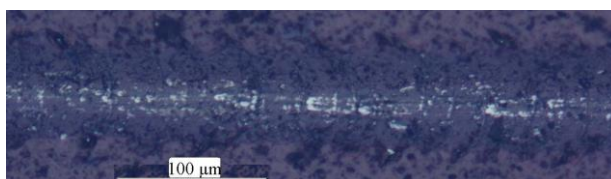


Obr. 57 Vrstva 8, substrát VANADIS 4, zaťaženie 58 N

Vrstva nACo[®] – porušenie je veľmi podobné ako u vrstvy 8 ale s vyšším adhéznym porušovaním na hranici stopy, Obr. 58. U tejto jedinej vrstvy došlo pri maximálnom zaťažení k úplnému odstráneniu vrstvy a odhaleniu substrátu. Kritické sily sú ako u predchádzajúcich vzoriek nižšie pre substrát SVERKER 21 než pre VANADIS 4. U všetkých 4 testov dochádzalo k adhéznemu porušovaniu vo vnútri stopy hneď od zaťaženia L_{C1} ale nedochádzalo u týchto vzoriek k výraznejšiemu odlupovaniu vrstvy na okraji stopy, Obr. 59.



Obr. 58 Vrstva nACo[®], substrát VANADIS 4, zaťaženie 60 N



Obr. 59 Vrstva nACo[®], substrát VANADIS 4, zaťaženie 10 N

Všeobecne môžeme povedať, že vrstvy deponované na substráte VANADIS 4 mali lepšiu adhéziu ako vrstvy deponované na SVERKER 21. Pre vrstvy deponované na substráte SVERKER 21 sa prvé porušenie vrstvy objavilo už pri zaťažení 10 N (vrstva 2 a 6). Najhoršia adhézia a teda aj najnižšie kritické sily boli zistené u vzoriek s najvyššou drsnosťou – vrstva nACo[®] pre oba substráty a vrstva 8 pre substrát SVERKER 21. U jedinej vrstvy došlo vplyvom zaťažovania k úplnému odhaleniu substrátu a to u vrstvy nACo[®] pre oba substráty, odhalenie substrátu spôsobila sila vyššia než 50 N. U všetkých

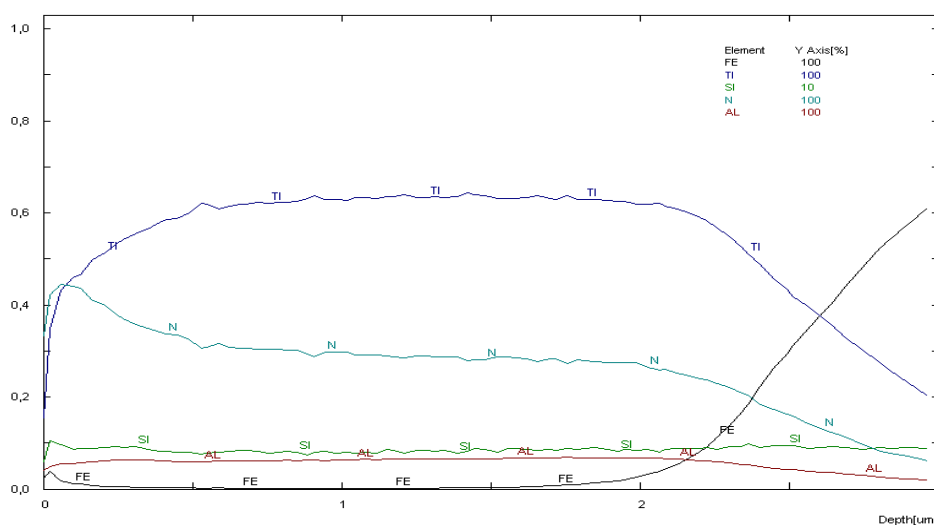
vrstiev sa objavili drobné porušenia hneď od počiatku testu v dôsledku defektov vo vrstve a vyššej drsnosti, Obr. 59. Tieto porušenia neboli použité pri stanovovaní kritických síl. Najlepšiu adhéziu mali vrstvy 2 a 6, u ktorých sa prvé adhézne porušenie vo vnútri stopy objavilo až pri zaťažení vyššom než 50 N. Scratch test patrí k metódam citlivým na drsnosť povrchu a na prítomnosť makročastíc vo vrstve. Na rozdiel od indentačného testu ale umožňuje podrobne študovať mechanizmy porušovania vrstvy v závislosti na aplikovanom zaťažení.

8.3.5 GDOES

Deponované vrstvy boli analyzované na zariadení GDOES LECO SDP-750 na katedre materiálov ZČU. Doba odprašovania bola stanovená tak aby v jej priebehu nastalo odprašenie tenkej vrstvy a časti substrátu. Pri analýze bol použitý argón čistoty 5,0 pri tlaku cca 400 Pa, napätí 700 V a prúde 20 mA. Veľkosť analyzovanej oblasti mala priemer 4 mm. Hĺbkové profily jednotlivých systémov sú v prílohe č. 4 - GDOES.

Táto metóda dáva presné informácie o chemickom zložení vrstiev a jej použitie má veľký význam v kontrole depozičného procesu alebo v prípade kontroly po vykonaní zmien v procese. U jednotlivých profilov je vidieť rozhranie medzi vrstvou a substrátom, toto rozhranie nie je možné využiť na presné stanovenie hrúbky vrstiev nakoľko je táto hodnota ovplyvnená rozdielnou rýchlosťou odprašovania jednotlivých prvkov ako aj ďalšími efektmi procesu. Hĺbkový profil jednotlivých prvkov detailne popisuje zmeny v samotnej vrstve – striedanie vrstiev u multivrstvy, nárast prvku v prípade gradientnej vrstvy a pod.

Z profilov je viditeľná zhoda medzi vrstvami na rôznych substrátoch vrátane približného rozhrania vrstva – substrát. U vrstvy 2 (obr. 60) a 6 je zhodný pomer Al:Si a (Al+Si): Ti v porovnaní s vrstvou 8 kde je obsah Si vyšší než obsah Al. Obsah Al, Si a Ti je vo vrstvách 2, 6 a 8 stabilný v celom rozsahu, u komerčnej vrstvy nACo[®] sa pomer (Al+Si):Ti mení smerom k substrátu, je tu viditeľný pokles Al a Si a nárast Ti s rastúcou hĺbkou odprašovania, grafy jednotlivých vrstiev sa nachádzajú v prílohe č. 4 - GDOES.



Obr. 60 Profil koncentrácie jednotlivých prvkov vrstvy 2 na substráte VANADIS 4

8.3.6 Rtg. difrakcia a fluorescencia

Fázové zloženie ocele a deponovaných vrstiev bolo hodnotené pomocou automatického práškového difraktometru Panalytical X'Pert Pro s medenou RTG lampou ($\lambda_{K\alpha} = 0,1540598$ nm) a ultra-rychlým polovodičovým detektorom PIXcel. Pre meranie bola použitá symetrická (Bragg-Bretano, θ - θ) geometria. V priebehu merania bol použitý sekundárny monochromátor pre odstránenie nežiaduceho fluorescenčného žiarenia, ktoré výrazne zvyšuje pozadia a znemožňuje presné vyhodnotenie.

Difraktogramy boli porovnané s databázou práškových difrakčných záznamov PDF2 pre identifikáciu prítomných fáz. Okrem kvalitatívnej fázovej analýzy bola u vzoriek určená priemerná veľkosť kryštalitov a priemerná mikrodeformácia.

Kvalitatívna fázová analýza bola okrem vzoriek s nadeponovanými vrstvami urobená aj u oboch typov substrátov bez vrstiev Obr. 61 a 62. Výsledky analýzy ukazujú, že oba typy substrátov obsahujú ako majoritnú fázu α -Fe (00-034-0396 označenie podľa PDF2 databázy), a tiež rozdielne množstvo γ -Fe (00-031-0619). Substrát Sverker 21 ďalej obsahoval karbid molybdénu Mo_2C (00-035-0787), vid' príloha č. 5 - XRD. V substráte Vanadis 4 bol okrem fázy α -Fe a stopového množstva γ -Fe v štruktúre prítomný karbid vanádu V_8C_7 (01-073-0394), vid' príloha č. 5 - XRD.

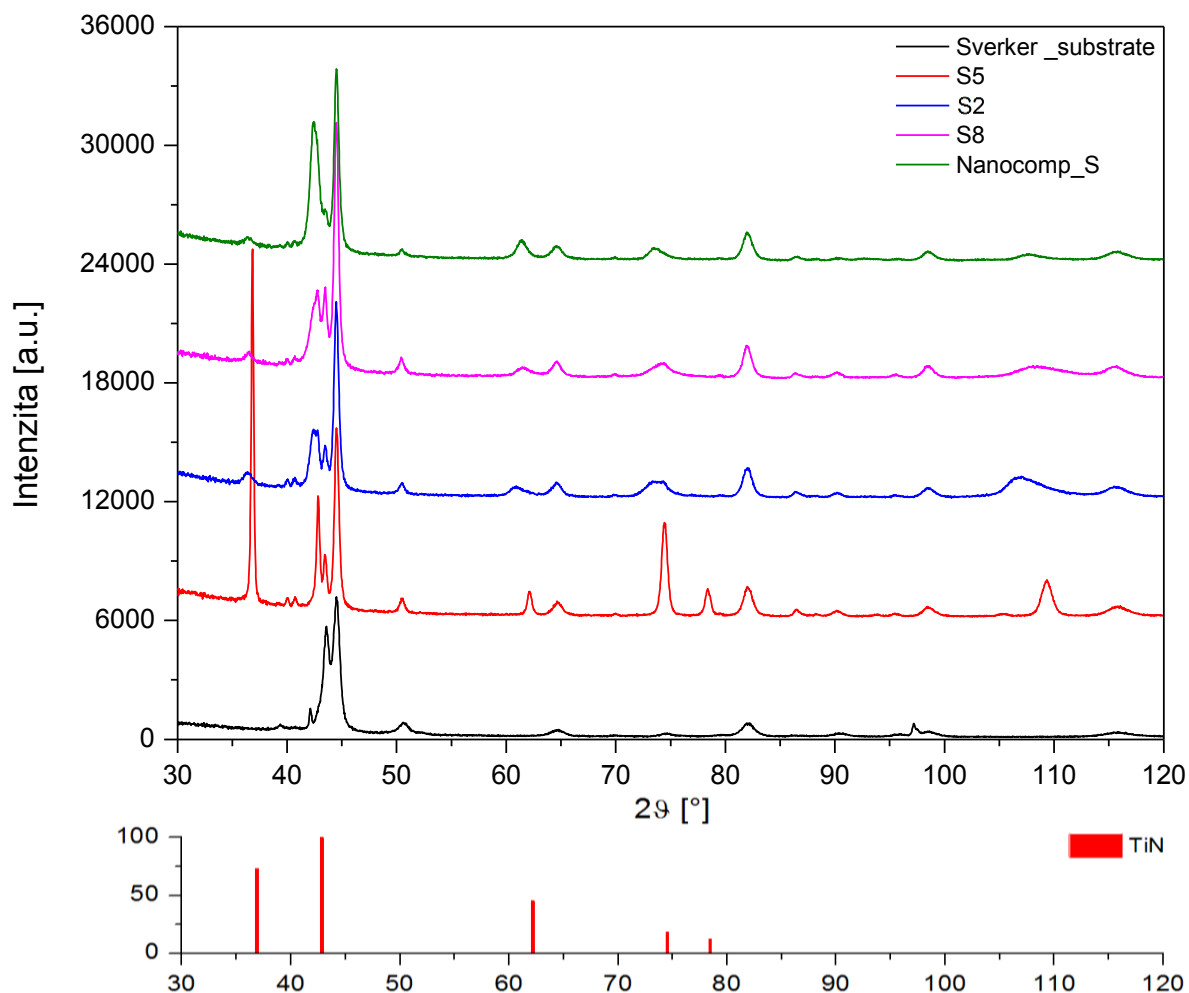
Štruktúra tenkej vrstvy vzorky 2 na substráte Sverker 21 bola tvorená majoritnou fázou $(TiN)_{0,88}$ (01-087-0630) a fázou $TiC_{0,3}N_{0,7}$ (00-042-1488). Vzhľadom k tomu, že hĺbka prieniku RTG žiarenia do materiálu bola vyššia než hrúbka deponovanej vrstvy, je v difraktogramoch viditeľný aj signál zo substrátu reprezentovaný fázami α -Fe a γ -Fe vid' príloha č. 5 - XRD. Rovnaké fázové zloženie potom vykazovali aj vzorky 6 a 8 rovnako ako aj nanokompozitu na substráte Sverker 21, vid' príloha č. 5 - XRD.

Štruktúra vrstvy 2 na substráte Vanadis 4 bola tvorená výhradne fázou $(TiN)_{0,88}$. U vzoriek 6, 8 a nanokompozitu na substráte Vanadis 4 je fázové zloženie vrstiev opäť totožné so vzorkami deponovanými na substráte Sverker, teda $(TiN)_{0,88}$ a $TiC_{0,3}N_{0,7}$, vid' príloha č. 5 - XRD.

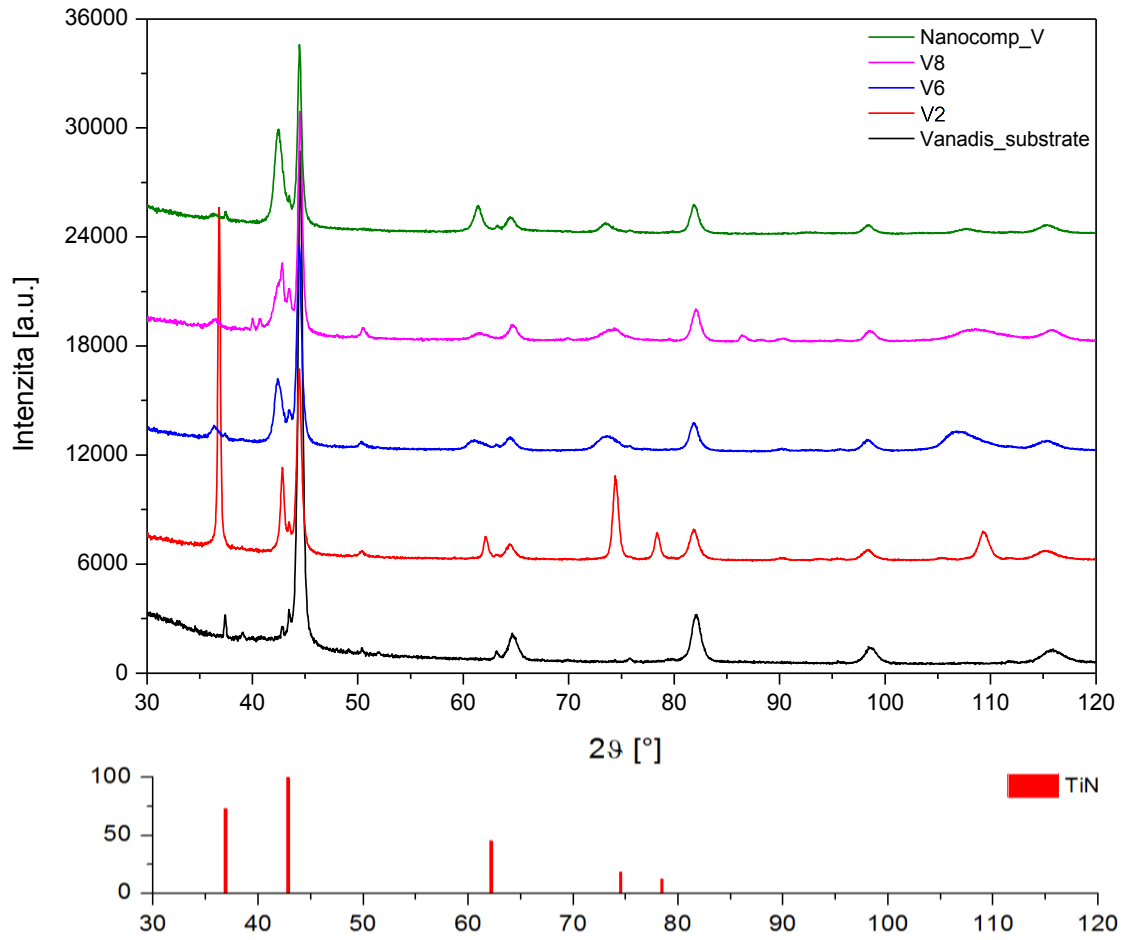
Priemerné veľkosti kryštalitov $\langle D \rangle$ a priemerné veľkosti mikrodeformácii $\langle \epsilon \rangle$, vid' tab. 15 a obr. 63, jednotlivých systémov tenká vrstva – substrát boli vypočítané z profilov difrakčných línií vyrovnaných krivkami Pearson VII. Dekonvolúciou Cauchyho (Lorentzovou) a Gaussovou zložkou integrálnej intenzity difrakčnej línie bola vypočítaná stredná veľkosť koherentne difraktujúcich oblastí v smere kolmom k povrchu vzorky, a hodnota strednej mikrodeformácie. Pre výpočet bola použitá difrakčná línia (200) fázy $TiN_{0,88}$.

Tab. 16 Veľkosť kryštálov a mikrodeformácií

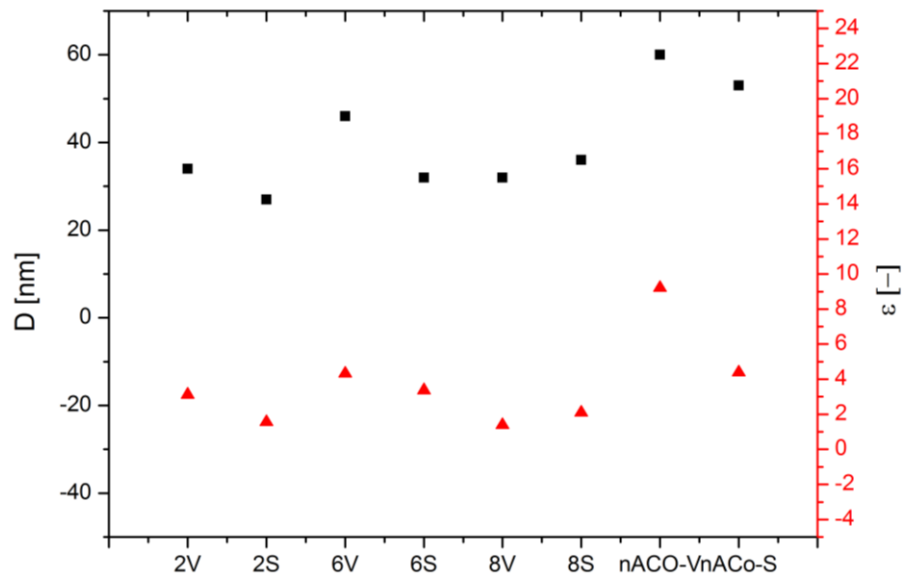
Vrstva	<D> [nm]	<ε> [-]
2S	27	$1,56 \times 10^{-3}$
2V	34	$3,12 \times 10^{-3}$
6S	32	$3,37 \times 10^{-3}$
6V	46	$4,32 \times 10^{-3}$
8S	36	$2,10 \times 10^{-3}$
8V	32	$1,39 \times 10^{-3}$
nACo@-S	53	$4,39 \times 10^{-3}$
nACo@-V	60	$9,22 \times 10^{-3}$



Obr. 61 Porovnanie difraktogramov vzoriek na substráte Sverker 21



Obr. 62 Porovnanie difraktogramov vzoriek na substráte Vanadis 4



Obr. 63 Veľkosť kryštálov a mikrodeformácií

Diskusia

Štruktúra tenkej vrstvy označenej ako 2 na substráte Sverker 21 bola tvorená majoritnou fázou $\text{TiN}_{0,88}$ (01-087-0630) a fázou $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ (00-042-1488). Vzhľadom k tomu, že hĺbka prieniku RTG žiarenia do materiálu bola vyššia než hrúbka deponovanej vrstvy, je v difraktogramoch viditeľný aj signál zo substrátu reprezentovaný fázami α -Fe a γ -Fe vid' príloha č. - 5XRD. Rovnaké fázové zloženie potom vykazovali aj vzorky 6 a 8 rovnako ako aj nanokompozitu na substráte Sverker 21, vid' príloha č. 5 - XRD.

Štruktúra vrstvy 2 na substráte Vanadis 4 bola tvorená výhradne fázou $\text{TiN}_{0,88}$. U vzoriek 6, 8 a nanokompozitu na substráte Vanadis 4 je fázové zloženie vrstiev opäť totožné so vzorkami deponovanými na substráte Sverker, teda $\text{TiN}_{0,88}$ a $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$, vid' príloha č. 5 – XRD.

Veľkosť kryštálov pre jednotlivé vrstvy sa pohybovala medzi 27 až 60 nm a veľkosť mikrodeformácií medzi $1,39 \cdot 10^{-3}$ až $9,22 \cdot 10^{-3}$. Z grafu na obr. 63 je vidieť, že trend veľkosti kryštálov a mikrodeformácií je zhodný. Najmenšie hodnoty mikrodeformácií boli namerané vo vrstve 2 a 6 na oceli Sverker 21 a hodnota mikrodeformácií bola najnižšia vo vrstve 2 na substráte Sverker 21 a vo vrstve 8 na substráte Vanadis 4.

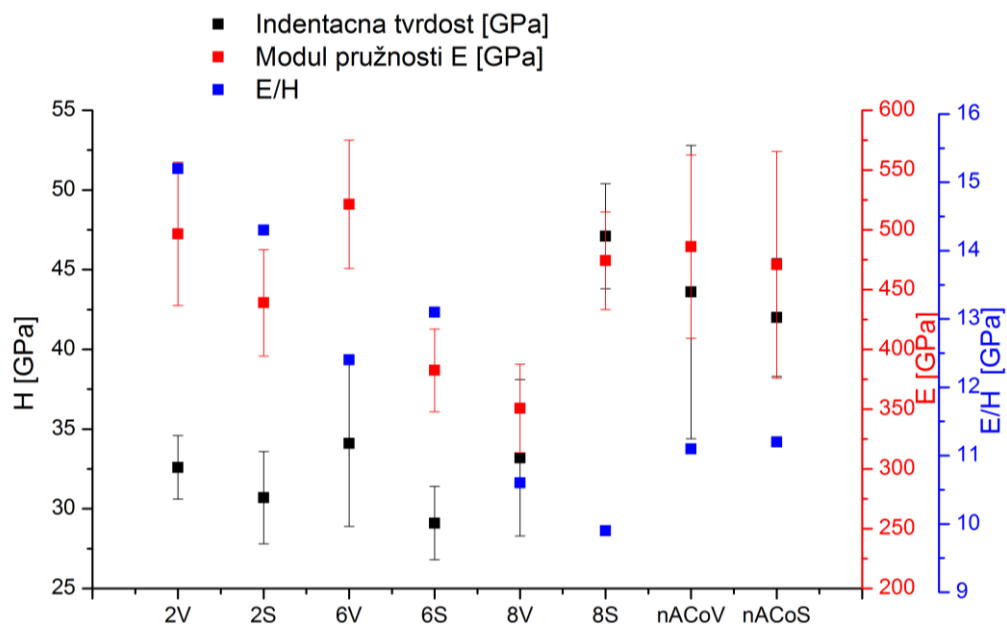
8.3.7 Tvrdosť a modul pružnosti

Indentačná tvrdosť a modul pružnosti tenkých vrstiev boli merané pomocou nanoindentora (Nanoindenter XP firmy MTS Instruments) s Berkovičovým indentorom metódou kontinuálneho merania tuhosti (CSM).

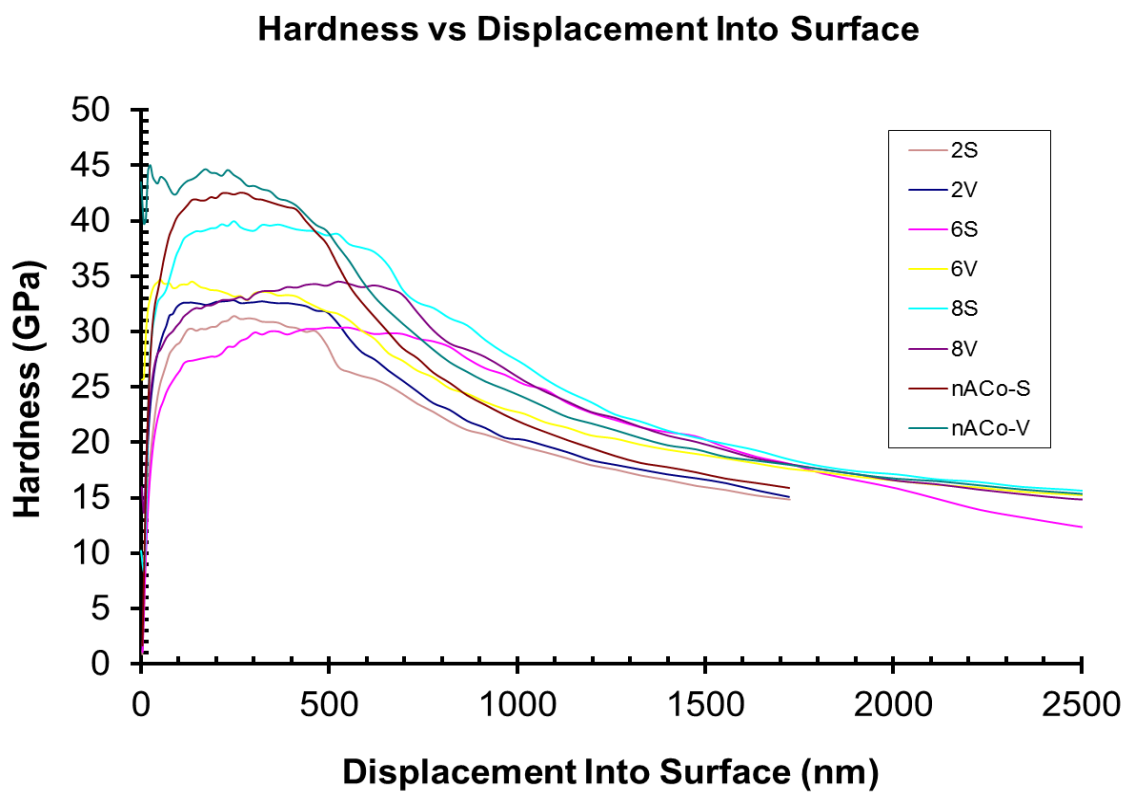
Všetky merania s Berkovičovým indentorom sa uskutočnili za rovnakých podmienok - maximálna hĺbka preniknutia 3 μm , frekvencia dynamického zaťažovania 45 Hz, na každej vzorke bolo spravených 15 meraní. Dodatočná korekcia nulového bodu je nutná kvôli tomu, že je zaznamenávaný len softwarovo (nárastom sily) pri náraste sily nad 4-5 μN . Deformácia pri tejto sile a vplyv drsnosti povrchu môžu posunúť nulový bod až o 3 nm a výrazne ovplyvniť výsledok. Korekcia thermal driftu bola robená s presnosťou 0,05 nm/s. Zo získaných hodnôt bola vypočítaná priemerná hodnota a smerodajná odchýlka.

Tab. 17 Indentačná tvrdosť a modul pružnosti

Označenie	Tvrdosť H [GPa]	Modul pružnosti E [GPa]	E/H
2V	32,6 ± 2,0	493,6 ± 60,0	15,2
2S	30,7 ± 2,9	439,0 ± 44,6	14,3
6V	34,1 ± 5,2	421,4 ± 53,6	12,4
6S	29,1 ± 2,3	382,4 ± 34,7	13,1
8V	33,2 ± 4,9	350,6 ± 36,9	10,6
8S	47,1 ± 3,3	474,2 ± 40,8	9,9
nACo®-V	43,6 ± 9,2	485,9 ± 76,6	11,1
nACo®-S	42,0 ± 3,7	470,8 ± 94,8	11,2

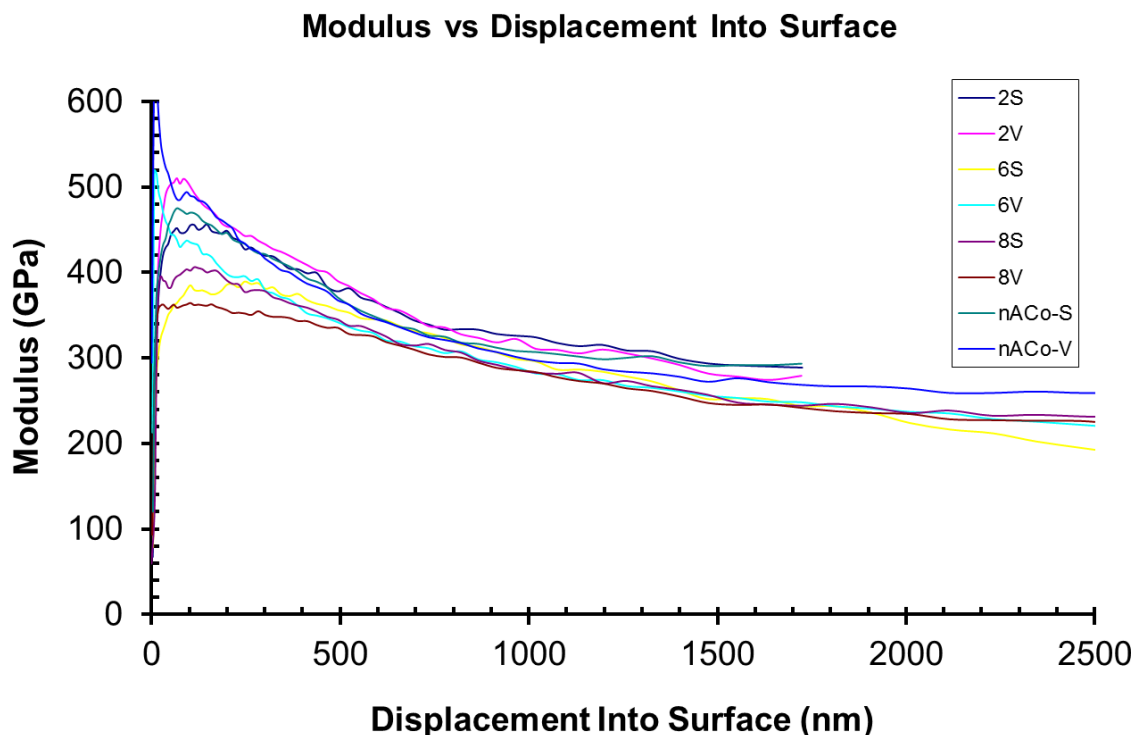


Obr. 64 Indentačný modul pružnosti v závislosti na hĺbke preniknutia jednotlivých vrstiev



Obr. 65 Indentačná tvrdosť v závislosti na hĺbke preniknutia jednotlivých vrstiev

Ob



Obr. 66 Indentačný modul pružnosti v závislosti na hĺbke preniknutia jednotlivých vrstiev

Diskusia

Vrstva 8 na substráte Sverker 21 a vrstvy nACo® mali vyššiu indentačnú tvrdosť než ostatné vrstvy zo skúmaného súboru. Vysoký pomer E/H a teda očakávanú vysokú odolnosť voči opotrebeniu mali vrstvy 2 a 6, čo sa potvrdilo pri hodnotení opotrebenia po tribologickom meraní, tieto vrstvy mali menšiu šírku a hĺbku drážok v porovnaní s ostatnými dvomi vrstvami. Všeobecne je možné povedať, že vrstvy na substráte Vanadis 4 mali vyššiu indentačnú tvrdosť a modul pružnosti v porovnaní s vrstvami deponovanými na ocel' Sverker 21. Z tohto zovšeobecnenia vybočuje vrstva 8, ktorá mala na substráte Sverker 21 o 30% vyššiu tvrdosť a modul pružnosti. Hodnoty indentačnej tvrdosti boli vypočítané z maxima krivky indentačná tvrdosť vs hĺbka preniknutia indentora, u všetkých vzoriek to bolo v rozsahu v hĺbke 200 – 400 nm. Hodnoty modulu pružnosti boli približne rovnaké, nižšie hodnoty boli zistené len u vrstvy 6 na oboch substrátoch.

8.3.8 Tribologické vlastnosti

Snahou tribologických skúšok je priblížiť sa svojou podstatou životnostným skúškam. Cieľom je stanoviť vzťahy medzi údajmi získanými v priebehu a po tribologickej skúške a údajmi získanými pri praktických skúškach trvanlivosti tak, aby mohli byť, často nákladné, životnostné skúšky nahradené aspoň čiastočne, tribologickými experimentmi.

Koeficient trenia a odolnosť voči opotrebeniu

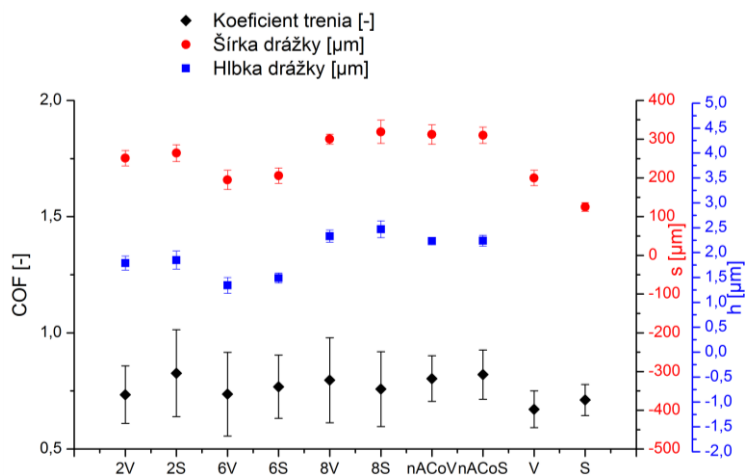
Tribologické skúšky metódou pin-on-disc boli vykonané na vysokoteplotnom tribometri CSEM Instruments na pracovisku NTC. Ako protikus bola použitá guľôčka z karbidu volfrámu s priemerom 6 mm. Skúšky boli vykonané pri izbovej teplote. Podmienky merania ako je zaťaženie, polomer trecej stopy, rýchlosť, počet cyklov ako aj výsledky sú uvedené v jednotlivých častiach tejto kapitoly. Vyhodnocovaný bol koeficient trenia a charakter porušenia povlaku. Opatrebnie povlaku v mieste stopy bolo dokumentované pomocou elektrónového a optického mikroskopu.

Hodnotenie vrstiev

V ďalšom kroku boli hodnotené jednotlivé povlaky deponované na jednotlivých oceliach. Podmienky merania boli rovnaké ako pre hodnotenie nepovlakovaných ocelí – rýchlosť 3 cm/s, zaťaženie 5 N, počet cyklov 5000 cyklov, materiál guľôčky bol WC.

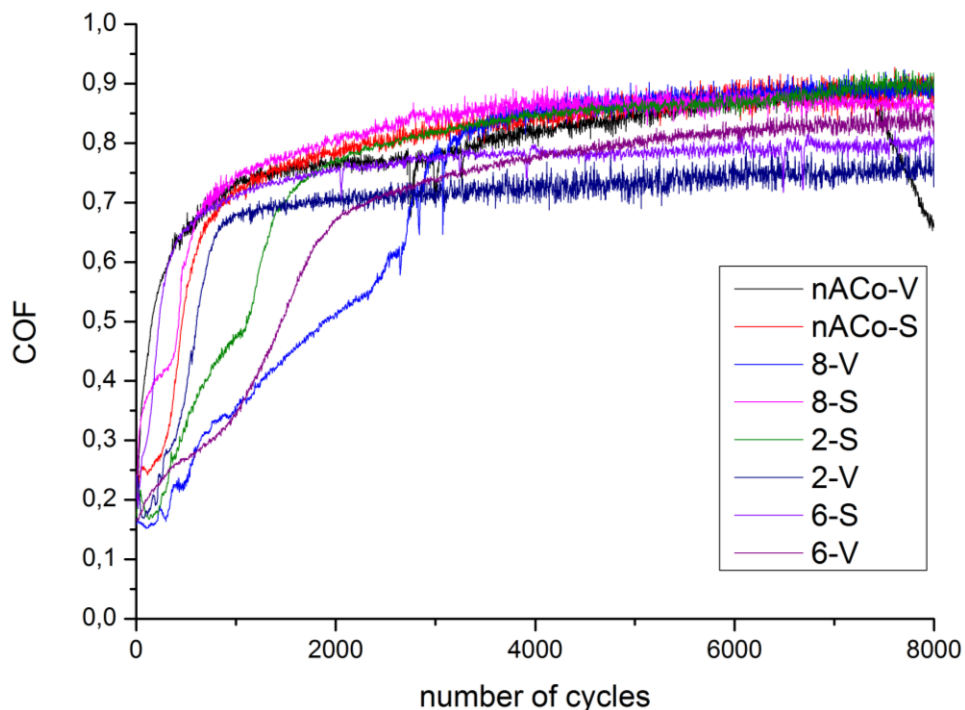
Tab. 18 Koeficient trenia a šírka drážok jednotlivých vrstiev po pin-on-disc teste voči WC guľôčke

	Koeficient trenia	Šírka drážky OM [μm]	Šírka drážky [μm]	Hĺbka drážky [μm]
2V	0,73 ± 0,12	181,78 ± 35	251 ± 20	1,79 ± 0,14
2S	0,83 ± 0,19	179,79 ± 6	264 ± 22	1,85 ± 0,18
6V	0,74 ± 0,18	159,12 ± 23	195 ± 25	1,37 ± 0,16
6S	0,77 ± 0,14	146,84 ± 15	206 ± 20	1,49 ± 0,10
8V	0,79 ± 0,18	258,11 ± 20	300 ± 13	2,33 ± 0,12
8S	0,76 ± 0,16	295,65 ± 30	319 ± 30	2,47 ± 0,17
nACo®-V	0,80 ± 0,10	272,37 ± 26	312 ± 25	2,23 ± 0,07
nACo®-S	0,82 ± 0,11	281,24 ± 19	310 ± 21	2,24 ± 0,11



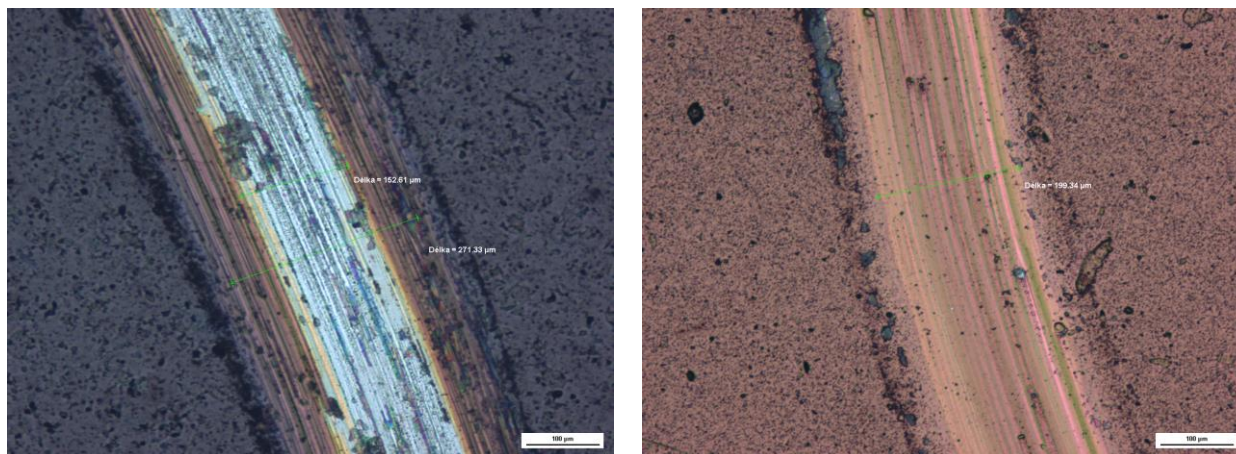
Obr. 67 Grafické znázornenie tab. 18

Priemerná hodnota koeficientu trenia (COF) sa pohybovala v rozmedzí od 0,7 (vrstva 2, substrát Vanadis 4) po 0,8 (vrstva 2, substrát Sverker 21). K ustáleniu koeficientu trenia na hodnote okolo 0,8 došlo u väčšiny vrstiev do 1000 otáčok, ojedinele nad 2000. Výraznejší rozdiel bol v stope po teste – v šírke a hĺbke jednotlivých drážok. Najlepšiu odolnosť voči opotrebeniu (najmenšia hĺbka a šírka drážok) mala vrstva s označením 6, následne 2, nanokompozitná vrstva a nakoniec vrstva s označením 8. Z dvojice substrátov vyšiel vždy o niečo lepšie Vanadis 4 než Sverker 21.



Obr. 68 Priebeh koeficientu trenia voči volfrám karbidovej guľôčke pre jednotlivé vrstvy

Napriek rozdielu v nameraných hodnotách koeficientu trenia došlo u tejto vrstvy k odhaleniu substrátu počas testu (8000 otáčok) len ojedinele, na rozdiel od ostatných vrstiev (s výnimkou vrstvy 6). K najvýraznejšie odhalenie substrátu nastalo u nanokompozitnej vrstvy a to na oboch substrátoch. U vrstvy 8 došlo k väčšiemu odstráneniu vrstvy na substráte Vanadis 4 než u vrstvy deponovanej na substráte Sverker 21. Koeficient trenia a celkovo tribologické správanie jednotlivých vrstiev a substrátov je ovplyvnené stavom povrchu ako aj hrúbkou jednotlivých vrstiev.



a) Povlak nACo®, substrát Vanadis 4

b) Povlak 2, substrát Vanadis 4

Obr. 69 Stopa po tribologickom meraní, Nikon Epiphot 200

Diskusia

Morfológia povrchu vybraných vrstiev pre podrobnejšie skúmanie je v súlade s nameranými hodnotami drsnosti povrchu, tj. vrstvy s vyššou hodnotou drsnosti vykazovali vyšší počet makročastíc na povrchu ako aj iných defektov, než tie s nižšími hodnotami R_t a R_z . Najlepšie vychádza s obrazového porovnania vrstva 2 na substráte Sverker 21 a vrstva 8 na substráte Vanadis 4. Adhézia vrstiev k substrátu bola hodnotená dvomi metódami a to indentačne a metódou Scratch test. Z indentačného hodnotenia vyšli všetky vrstvy s výbornými výsledkami, väčšie množstvo trhlín bolo len u vrstiev nACo®. Všeobecne môžeme povedať, že vrstvy deponované na substráte VANADIS 4 mali lepšiu adhéziu ako vrstvy deponované na SVERKER 21. Pre vrstvy deponované na substráte SVERKER 21 sa prvé porušenie vrstvy objavilo už pri zaťažení 10 N (vrstva 2 a 6). Najhoršia adhézia a teda aj najnižšie kritické sily boli zistené u vzoriek s najvyššou drsnosťou – vrstva nACo® pre oba substráty a vrstva 8 pre substrát SVERKER 21. U jedinej vrstvy došlo vplyvom zaťažovania k úplnému odhaleniu substrátu a to u vrstvy nACo® pre oba substráty, odhalenie substrátu spôsobila sila vyššia než 50 N. U všetkých vrstiev sa objavili drobné porušenia hneď od počiatku testu v dôsledku defektov vo vrstve a vyššej drsnosti. Tieto porušenia neboli použité pri stanovovaní kritických síl. Najlepšiu adhéziu mali vrstvy 2 a 6, u ktorých sa prvé adhézne porušenie vo vnútri stopy objavilo až pri zaťažení vyššom než 50 N. Scratch test patrí k metódam citlivým na drsnosť povrchu a na prítomnosť makročastíc vo vrstve. Na rozdiel od indentačného testu ale umožňuje podrobne študovať mechanizmy porušovania vrstvy v závislosti na aplikovanom zaťažení.

Z GDOES profilov je viditeľná zhoda medzi vrstvami na rôznych substrátoch vrátane približného rozhrania vrstva – substrát. U vrstvy 2 a 6 je zhodný pomer Al:Si a (Al+Si):Ti v porovnaní s vrstvou 8 kde je obsah Si vyšší než obsah Al. Obsah Al, Si a Ti je vo vrstvách 2, 6 a 8 stabilný v celom rozsahu, u komerčnej vrstvy nACo® sa pomer (Al+Si):Ti mení smerom k substrátu, je tu viditeľný pokles Al a Si a nárast Ti s rastúcou hĺbkou odprašovania, grafy jednotlivých vrstiev sa nachádza v prílohe č. 4 - GDOES. RTG difrakcia ukázala, že vrstva 2 je tvorená majoritnou fázou $TiN_{0,88}$ a fázou $TiC_{0,3}N_{0,7}$. Vzhľadom k tomu, že hĺbka prieniku RTG žiarenia do materiálu bola vyššia než hrúbka deponovanej vrstvy, je v difraktogramoch viditeľný aj signál zo substrátu reprezentovaný fázami α -Fe a γ -Fe vid' príloha č. 5 - XRD. Rovnaké fázové zloženie potom vykazovali aj vzorky 6 a 8 rovnako ako aj nanokompozitu na substráte Sverker 21, vid' príloha č. 5 - XRD. Štruktúra vrstvy 2 na substráte Vanadis 4 bola tvorená výhradne fázou $(TiN)_{0,88}$. U vzoriek 6, 8 a nanokompozitu na substráte Vanadis 4 je fázové zloženie vrstiev opäť totožné so vzorkami deponovanými na substráte Sverker, teda $(TiN)_{0,88}$ a $TiC_{0,3}N_{0,7}$, vid' príloha č. 5 - XRD. Veľkosť kryštálov pre jednotlivé vrstvy sa pohybovala medzi 27 až 60 nm a veľkosť mikrodeformácií medzi $1,39 \times 10^{-3}$ až $9,22 \times 10^{-3}$. Z grafu na obr. 65 je vidieť, že trend veľkosti kryštálov a mikrodeformácií je zhodný. Najmenšie hodnoty mikrodeformácií boli zmerané pre vrstvu 2 a 6 na oceli Sverker 21 a hodnota mikrodeformácie je najnižšia na substráte Sverker 21 u vrstvy 2 a na substráte Vanadis 4 u vrstvy 8.

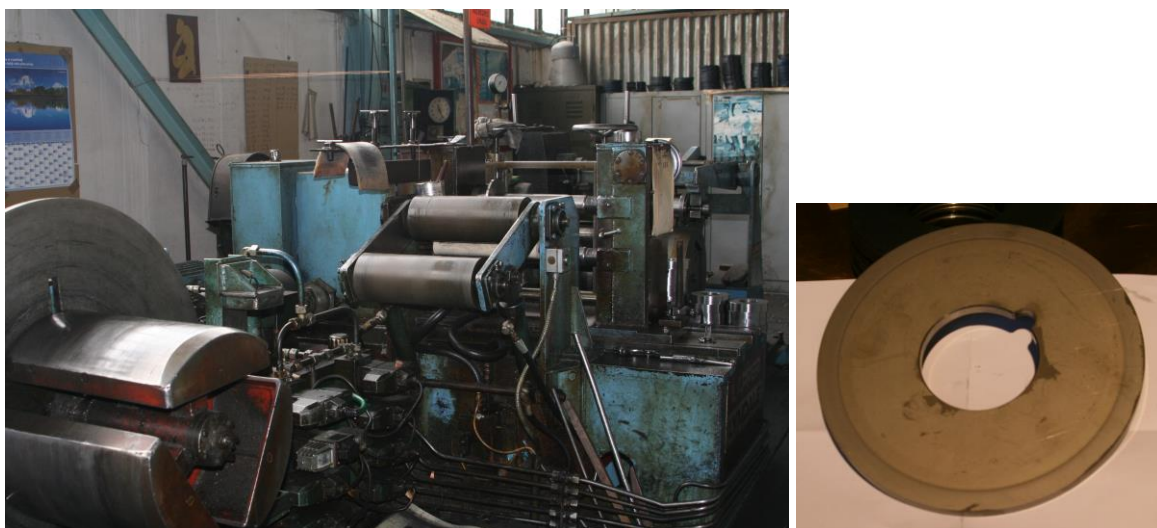
Vrstva 8 na substráte Sverker 21 a vrstvy nACo® mali vyššiu indentačnú tvrdosť než ostatné vrstvy zo skúmaného súboru. Vysoký pomer E/H a teda očakávanú vysokú odolnosť voči opotrebeniu mali vrstvy 2 a 6, čo sa potvrdilo pri hodnotení opotrebenia po tribologickom meraní, tieto vrstvy mali menšiu šírku a hĺbku drážok v porovnaní s ostatnými dvomi vrstvami. Všeobecne je možné povedať, že vrstvy na substráte Vanadis 4 mali vyššiu indentačnú tvrdosť a modul pružnosti v porovnaní s vrstvami deponovanými na ocel' Sverker 21. Z tohto zovšeobecnenia vybočuje vrstva 8, ktorá mala na substráte Sverker 21 o 30% vyššiu tvrdosť a modul pružnosti. Hodnoty indentačnej tvrdosti boli vypočítané z maxima krivky indentačná tvrdosť vs hĺbka preniknutia indentora, u všetkých vzoriek to bolo v rozsahu v hĺbke 200 – 400 nm. Hodnoty modulu pružnosti boli približne rovnaké, nižšie hodnoty boli zistené len u vrstvy 6 na oboch substrátoch.

Koeficient trenia jednotlivých povlakov voči guľôčke z karbidu volfrámu sa výrazne nelíšil. K ustáleniu koeficientu trenia na hodnote okolo 0,8 došlo u väčšiny vrstiev do 1000 otáčok, ojedinеле nad 2000. Výraznejší rozdiel bol v stope po teste – v šírke a hĺbke jednotlivých drážok. Najlepšiu odolnosť voči opotrebeniu (najmenšia hĺbka a šírka drážok) mala vrstva s označením 6, následne 2, nanokompozitná vrstva a nakoniec vrstva s označením 8. Z dvojice substrátov vyšiel vždy o niečo lepšie Vanadis 4 než Sverker 21.

8.3.9 Hodnotenie povlakovaných nožníc

Pre overenie životnosti a funkčnosti jednotlivých vrstiev v reálnych podmienkach prebehol test v spoločnosti Kovohutě Rokycany, s láskavou pomocou doc. Ing. Jaroslava Tučka.

Podnik Kovohutě Rokycany založil v r. 1911 Rudolf Hudlický so zameraním na výrobu poľnohospodárskeho náradia. V súčasnej dobe sú Kovohutě Rokycany najmä dodávateľom liatych, za tepla a za studena tvárnených polotovarov z medi, niklu a ich zliatin. Ďalej potom klasických celobronzových puzdier, klzných monometalických a bimetalických ložiskových puzdier a paniev a kontinuálne odlievaných tyčí z ožiskových kovov. Tvárnené polotovary sú vyrábané technológiou kontinuálneho odlievania, vákuového tavenia a liatia, valcovania a lisovania za tepla, valcovania a ťahania za studena a tiež priebežného tepelného spracovania v ochrannej atmosfére. Finálne polotovary sú ostrihované na požadovanú šírku alebo rozrezávané na pásy požadovaných rozmerov. Firma vlastní rozrezávanie nožnice s navíjacím zariadením značky LAPPER LYNDALÉ vid' obr. 70.



Obr. 70 Orezávací linka s navíjacím zariadením, Kovohutě Rokycany

Základným materiálom nožníc vybraných pre povlakovanie bola oceľ ČSN 19 436 tepelne spracovaná na tvrdosť 58 HRC, chemické zloženie je uvedené v tab.19, mechanické vlastnosti ako aj teplota popúšťania v tab. 20. Rozmery použitých nožníc: vonkajší priemer 80 mm, vnútorný priemer 65 mm, hrúbka 20 mm a 8 mm, vid' obr.70.

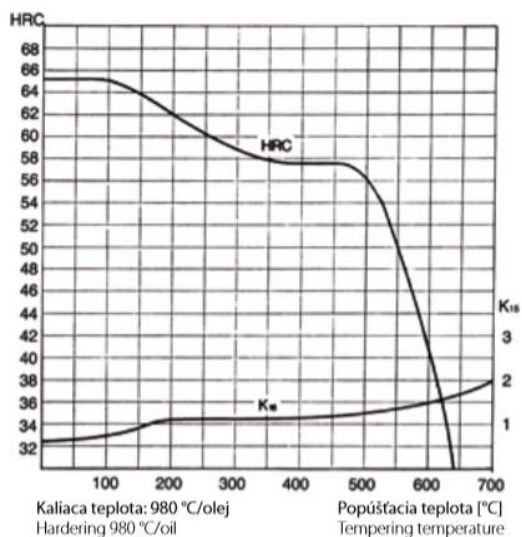
Tab. 19 Chemické zloženie ocele 19 436 v hmot. % [xx]

Prvok	C	Si	Mn	Cr
obsah v %hm	1,90 – 2,20	0,10-0,60	0,20-0,60	11,00-13,00

Tab. 20 Mechanické vlastnosti ocele 19 436 v hm. % [xx]

Tvrdosť po žíhaní na mätko	Teplota predohrevu	Teplota kalenia v ochrannej atmosfére	Výdrž	Prostredie	Teplota popúšťania	Tvrdosť po kalení
HBS	[°C]	[°C]	[min]		[°C]	≥HRC
235	788	1204	5~15	vzduch	522	60

Teplota popúšťania sa u tejto ocele pohybuje medzi 150-300°C, vid' obr. 71, teplota depozičného procesu bola nastavená tak, aby neprekročila teplotu popúšťania materiálu nožníc a nedošlo teda k zníženiu tvrdosti nástroja a tým k jeho znehodnoteniu.



Obr. 71 Teploty popúšťania ocelí 19 436 [81]

Depozícia prebehla vo firme LISS a.s. na sade 12 ks kotúčových nožníc dodaných firmou Kovohutě Rokycany. Na 3 sady kotúčov po 4 kusov boli deponované tri vrstvy na základe výsledkov druhej etapy dizertačnej práce. Testy prebehli na polotovaročoch z niklu a zliatin železa a niklu v závislosti na aktuálnom výrobnom programe firmy.

Strihané boli plechy na báze niklu; konkrétne čistý nikel (Ni 99,7) s hrúbkou 1,2 mm, NiFe42 s hrúbkou 1 mm a Fe – Ni zliatina s obchodným názvom Kovar (FeNi28Co18) s hrúbkou 0,7 mm. Základné označenie materiálov ako aj ich zloženie a mechanické vlastnosti sú v tab. 21.

Tab.21 Chemické zloženie, označenie a mechanické vlastnosti strihaných plechov [82]

Označenie zliatiny	Hrúbka plechu [mm]	Označenie	Informatívne zloženie [%]	Mechanické vlastnosti			
				mäkký		tvrdý (min)	
	Rm [MPa]			A ₅ % min	Rm [MPa]	A ₅ % min	
Ni 99,7	1,2	ČSN 42 3404	Ni min 99,70 Fe max 0,10 Si max 0,03	-	-	-	-
FeNi42	1	ASTM F30	Ni 48,0-49,5 Fe do 100 Mn max. 0,80 Si max 0,30	max 600	20	800	5
FeNi28Co18	0,7	ASTM F15	Ni 29,0-29,6 Fe do 100 Mn 0,50 Co 17-18	max 570	30	700	2

Zloženie jednotlivých plechov bolo overené pomocou röntgenovej fluorescence na pracovisku NTC, výsledky sú uvedené v tab. 22, hodnoty zodpovedajú hodnotám udávaným normou.

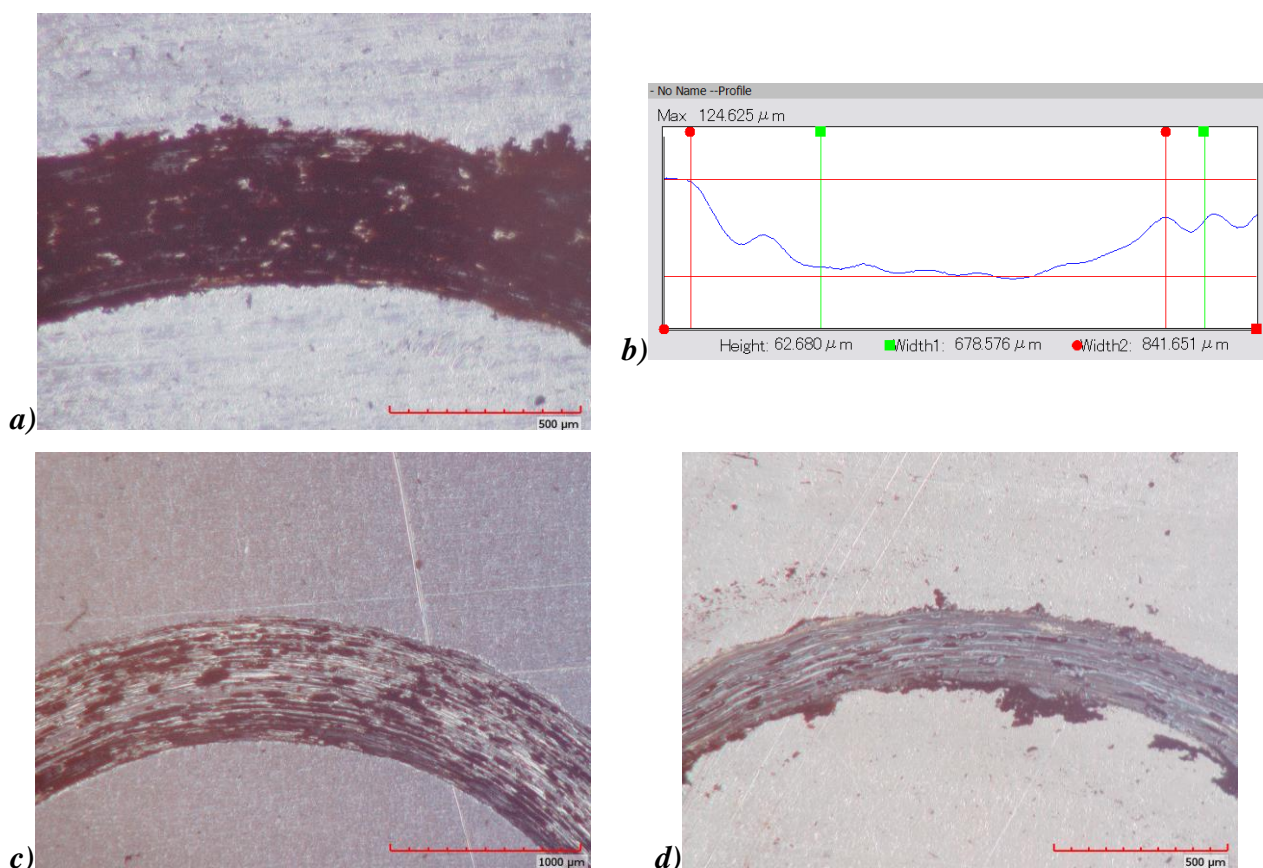
Tab.22 Chemické zloženie plechov hodnotené pomocou röntgenovej fluorescence

Označení plechu	Co	Fe	Mn	Ni	S	Si
	[hm. %]					
FeNi42	0,02	49,80	0,26	48,60	0,003	0,12
FeNi28Co18	17,20	51,87	0,53	29,40	0,001	0,02
Ni 99,7	-	0,103	0,007	98,50	0,002	0,01

Tribologické hodnotenie strihaných plechov

Tribologické skúšky metódou pin-on-disc boli vykonané na vysokoteplotnom tribometri CSEM Instruments. Ako protikus boli použité guľôčky s priemerom 6mm z karbidu volfrámu a ocele. Testy prebehli pri izbovej teplote, na dráhe 8000 cyklov pri lineárnej rýchlosti 3 cm/s.

Vyhodnocovaný bol koeficient trenia a opotrebenie, stopa po teste bola dokumentovaná pomocou elektrónového a optického mikroskopu, viď obr. 72.



Obr. 72 Drážka po teste voči WC guľôčke dokumentovaná pomocou 3D optického mikroskopu Hirox, a) FeNi42, b) profil drážky FeNi42, c) FeNi28Co18 a d) Ni

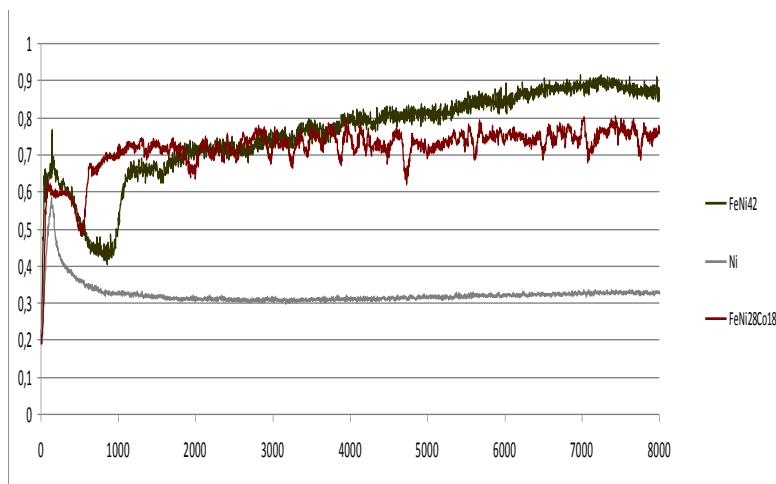
Šírka a hĺbka drážok po tribologickom teste bola hodnotená pomocou optickej mikroskopie a profilometrie. Priemerné hodnoty koeficientu trenia ako aj šírky a hĺbky drážok pre jednotlivé materiály sa nachádzajú v tab. 23.

Tab. 23 Hodnoty koeficientu trenia a drážky po meraní voči WC guľôčke

	priemer	Št. odchýlka.	Hĺbka drážok		Šírka drážok	
			Priemer [um]	Št. odchýlka	Priemer [um]	Št. odchýlka
FeNi28Co18	0,715	0,063	10,96	0,45	613,7	25,0
FeNi42	0,755	0,119	11,13	2,53	439,8	100,8
Ni	0,323	0,032	1,09	0,10	225,7	14,0

Ako prvý bol hodnotený koeficient trenia jednotlivých plechov voči karbid volfrámovej guľôčke, podmienky vid' tab. 23. Pre materiály FeNi42 a FeNi28Co18 (Kovar) je priebeh koeficientu trenia veľmi podobný – v priebehu prvých 1000 otáčok nastal nárast na hodnotu 0,6 s následným krátkodobým poklesom na 0,4-0,5, vid' obr. 73. Po ustálení sa držal koeficient trenia okolo 0,75, s miernym nárastom pre FeNi42. Pre čistý

nikel je priebeh opačný – po krátkom náraste na hodnotu 0,6 (prvých 200 otáčok) nasledoval pokles na ustálenú hodnotu 0,3. Najmenšie opotrebenie, teda najmenšia šírka a hĺbka drážky bola nameraná pre materiál Ni 99,7, vid' tab. 24.



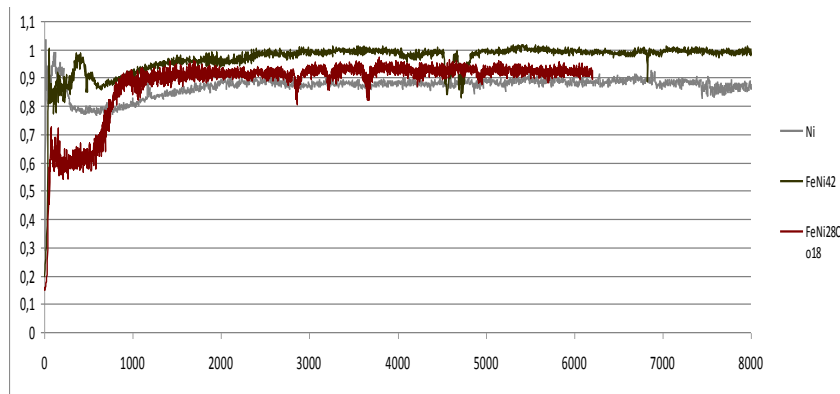
Obr. 73 Priebeh koeficientu trenia voči WC guľôčke

Následne bol hodnotené tribologické správanie pri použití oceleovej guľôčky, vid' obr. 74. Hodnoty koeficientu trenia ako aj informácie o šírke a hĺbke drážok sa nachádza v tab. 24.

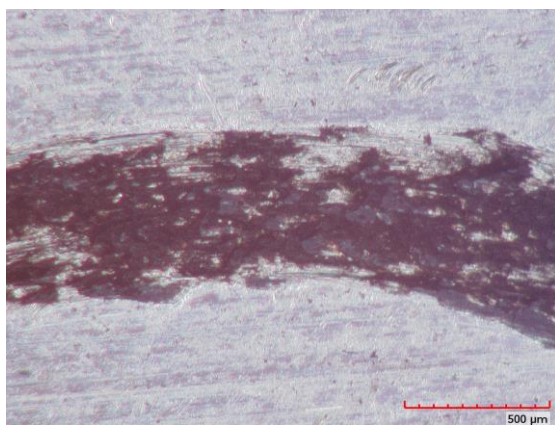
Tab. 24 Hodnoty koeficientu trenia voči oceleovej guľôčke

	priemer	Št. odchýlka.	Hĺbka drážok		Šírka drážok	
			Priemer [um]	Št. odchýlka	Priemer [um]	Št. odchýlka
FeNi28Co18	0,885	0,101	14,89	0,5	920,1	19,2
FeNi42	0,912	0,048	4,72	0,36	593,1	44,8
Ni	0,868	0,040	6,37	0,25	695,1	26,8

Hodnota koeficientu trenia pre všetky tri hodnotené materiály sa po ustálení pohybuje okolo hodnotu 0,9. Rozdiely sú najmä v prvej fáze, kedy u čistého niklu a FeNi42 dochádza ku krátkodobému poklesu koeficientu trenia s následným nárastom na hodnotu okolo 0,9. Naopak u materiálu FeNi28Co18 dochádza k miernemu nárastu s následným poklesom a ustálením na hodnote 1 s krátkodobým poklesom na hodnotu 0,8 približne v polovici meranej dráhy.



Obr. 74 Priebeh koeficientu trenia voči oceleovej guľôčke



FeNi42



FeNi28Co18



Ni

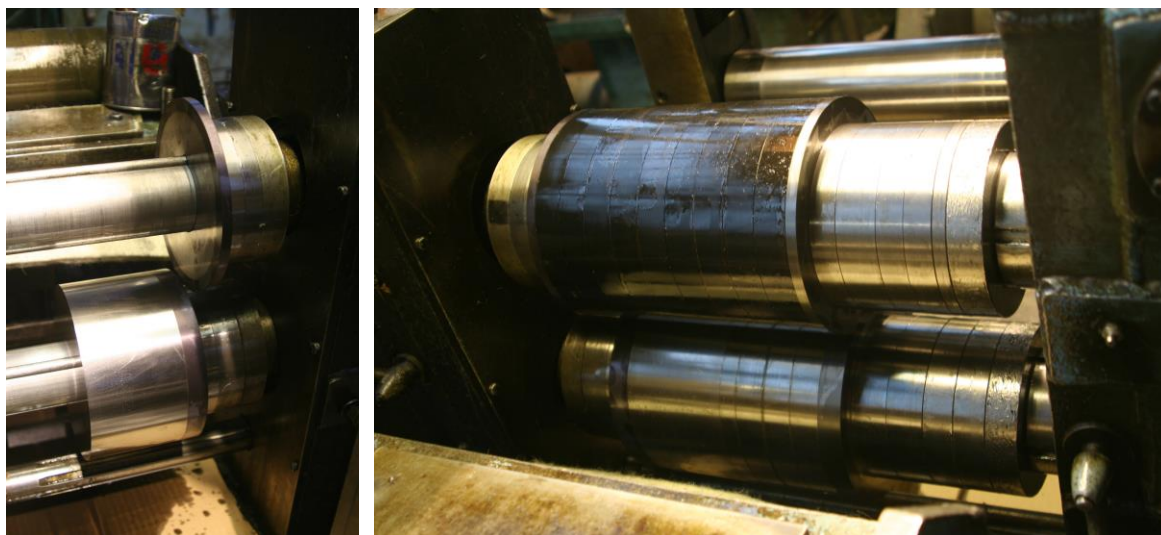
Obr. 75 Vzhľad drážok po tribologickom meraní voči oceleovej guľôčke

Pre depozíciu vrstiev bola vybraná sada 12 kusov nožníc na spodnej hranici tolerancie rozmerov, tj. pred vyradením. Kotúčové nožnice boli naostrené a povrchovo upravené pre depozíciu.

V tabulce 25 sú hodnoty strihaného materiálu s použitím všetkých povlakovaných kotúčov. V porovnaní s nepovlakovanými nožnicami bol nárast objemu strihaného materiálu až štvornásobný.

Tab.25 Objem a hrúbka strihaného materiálu

zliatina	Množstvo strihaného materiálu [kg]	Hrúbka strihaného plechu [mm]
Ni 99,7	2 690	1,2
FeNi42	2 000	1,0
FeNi28Co18	450	0,7

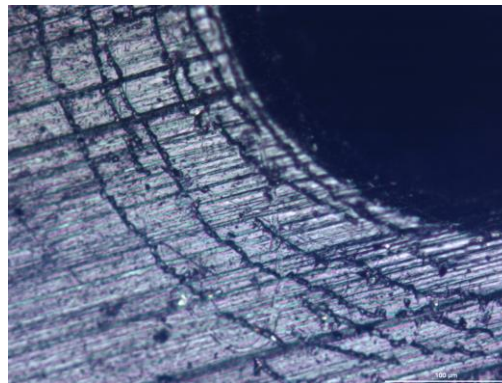


Obr. 76 Nožnice s deponovanými vrstvami upnuté v rozrezávacom stroji

Nožnice sú vyradzované na základe vizuálneho hodnotenia strižnej hrany. Po vyradení boli nožnice prevezené na pracovisku NTC pre hodnotenie opotrebenia, mechanizmu porušenia ako aj vyhodnotenie základných charakteristík tenká vrstva – substrát ako je adhézia, tvrdosť a hrúbka vrstiev. Jednotlivé nožnice boli rozrezané na menšie kusy. Základná charakteristika jednotlivých vrstiev sa nachádza v tab. 26.

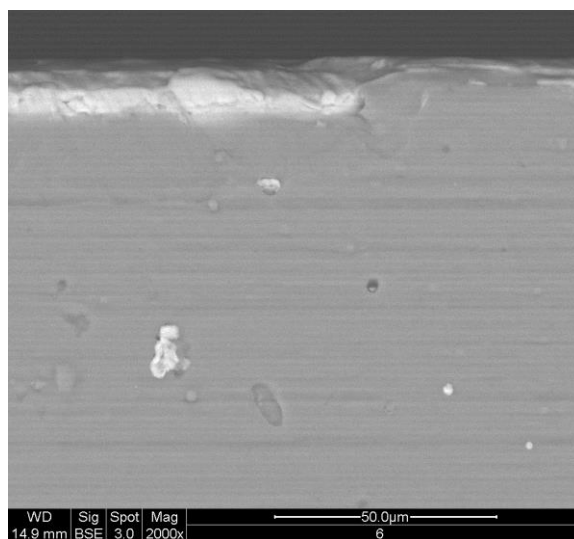
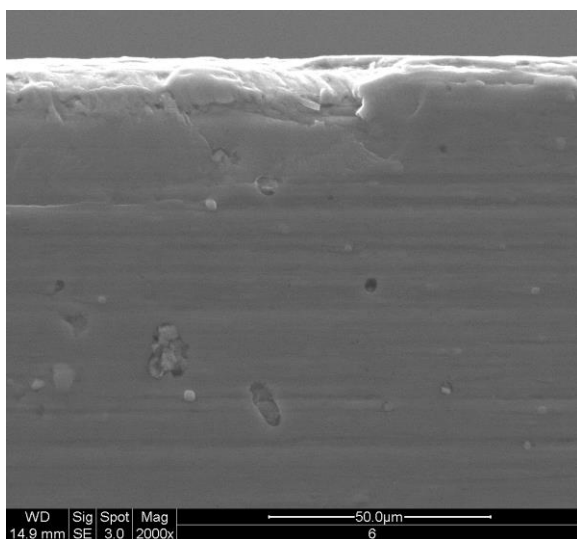
Tab. 26 Adhézia a tvrdosť systému tenká vrstva – substrát

vzorka	tvrdosť HRC	adhézia	Hrúbka [um]
2	58	HF 2	1
6	58,5	HF 1	1,3
8	55,5	HF 2	2,2



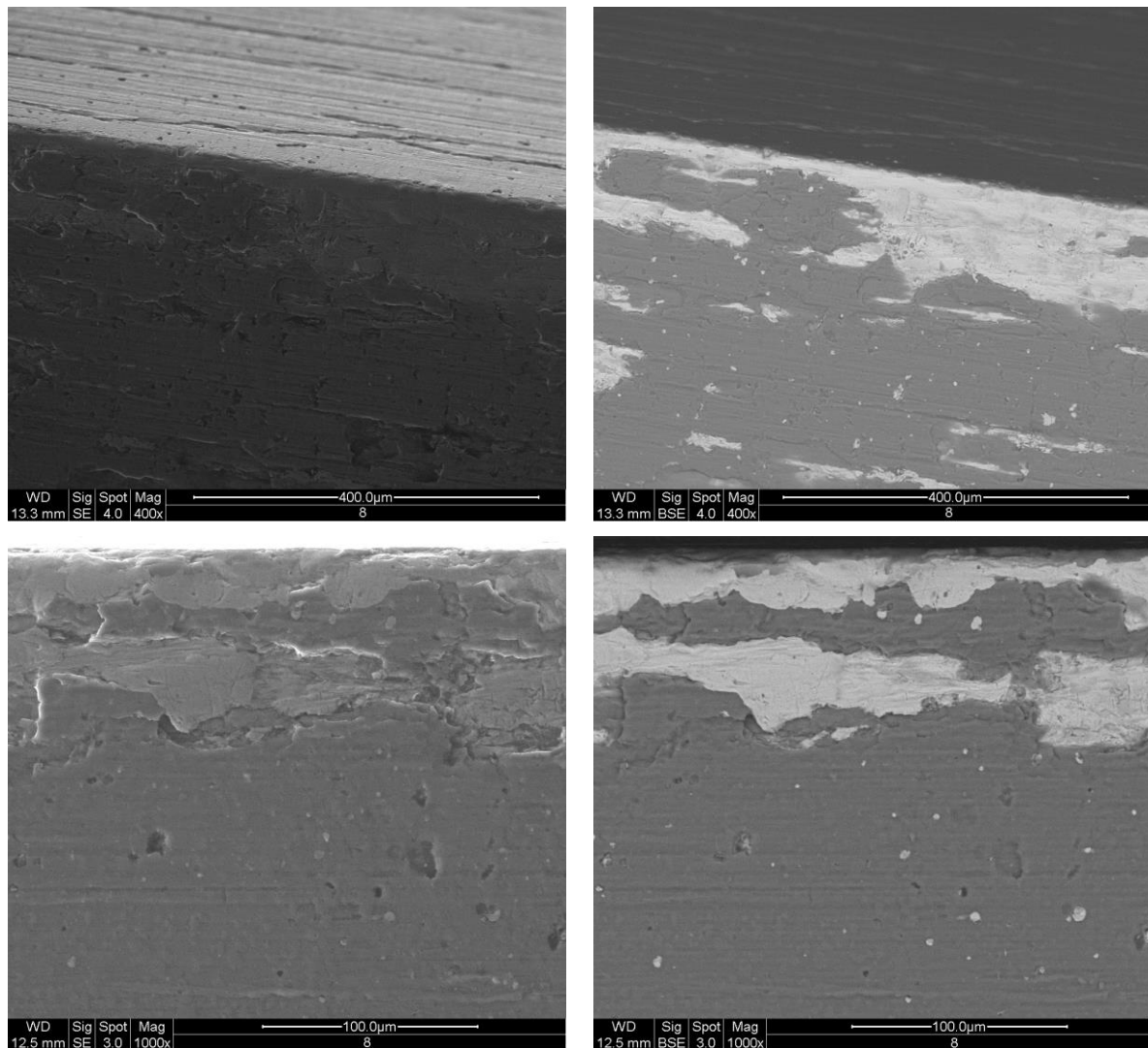
Obr. 77 Detail porušenia vrstvy na okraji stopy po indentačnom teste príľnavosti

Príľnavosť vrstiev na dodaných kotúčových nožoch bola výborná, ani u jednej vrstvy sa neprejavili výraznejšie trhliny alebo odlupovanie od substrátu. Ďalším krokom bolo zmeranie hrúbky jednotlivých vrstiev metódou Calotest, hrúbka vrstiev na kotúčoch bola menšia než na laboratórnych vzorkách.



Obr. 78 Porušenie strižnej hrany, vrstva 6, substrát 19 436

Hlavný mechanizmus poškodenia u všetkých vrstiev je rovnaký – adhézne porušenie a tým zhoršenie kvality strižnej plochy. U vrstvy 6 dochádzalo postupnému odhaleniu strižnej hrany a adhéznemu porušeniu vrstvy v menšom rozsahu.



Obr. 79 Porušenie strižnej hrany, vrstva 8, substrát 19 436

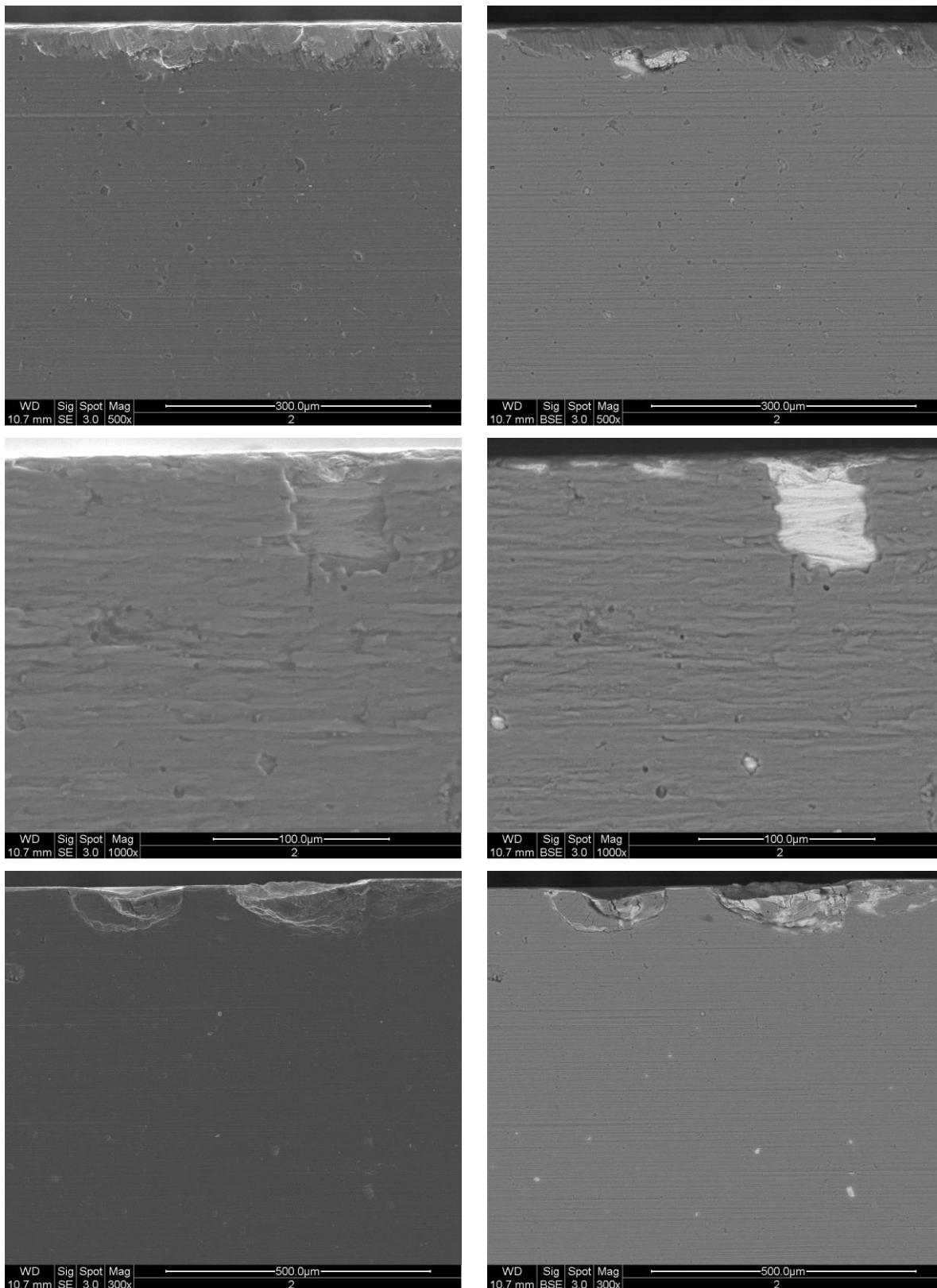
U vrstvy 8 nastalo výrazné odhalenie substrátu na strižnej hrane a následnej deformácii materiálu nožnic. Lokálne adhézne porušenie vrstvy 2 v menšom rozsahu bolo dokumentované na opotrebenom noži. Vrstva sa deformovala spolu so základným materiálom. Najväčšiu odolnosť voči opotrebeniu mala vrstva 2 deformáciu vrstvy predchádzala deformácia substrátu.

Diskusia

Pre overenie životnosti a funkčnosti jednotlivých vrstiev v reálnych podmienkach prebehol test vybraných vrstiev pri ostrihávaní plechov v komerčnej firme. Na 3 sady kotúčov boli deponované tri vybrané vrstvy. Testy prebehli na polotovaroach z niklu a zliatin železa a niklu v závislosti na aktuálnom výrobnom programe.

Strihané boli plechy na báze niklu; konkrétne čistý nikel (Ni 99,7) s hrúbkou 1,2 mm, NiFe42 s hrúbkou 1 mm a Fe – Ni zliatina s obchodným názvom Kovar

(FeNi28Co18) s hrúbkou 0,7 mm. Základné označenie materiálov ako aj ich zloženie a mechanické vlastnosti sú v tab. 21.



Obr. 80 Porušenie strižnej hrany, vrstva 2, substrát 19 436

Koeficient tření ostříhávaných plechov bol meraný voči karbid volfrámovej a oceľovej guľôčke pre porovnanie s vrstvami. Pre materiály FeNi42 a Kovar je priebeh koeficientu třenia veľmi podobný – v priebehu prvých 1000 otáčok nastal nárast na hodnotu 0,6 s následným krátkodobým poklesom na 0,4-0,5. Po ustálení sa držal koeficient třenia okolo 0,75, s miernym nárastom pre FeNi42. Pre čistý nikel je priebeh opačný – po krátkom náraste na hodnotu 0,6 (prvých 200 otáčok) nasledoval pokles na ustálenú hodnotu 0,3. Najmenšie opotrebenie, teda najmenšia šírka a hĺbka drážky bola nameraná pre materiál Ni 99,7, vid' tab.24. Následne bol hodnotené tribologické správanie pri použití oceľovej guľôčky. Hodnoty koeficientu třenia ako aj informácie o šírke a hĺbke drážok sa nachádzajú v tab 25.

Pre depozíciu vrstiev bola vybraný set 12 kusov nožníc na spodnej hranici tolerancie rozmerov, tj. pred vyradením. Kotúčové nožnice boli naostrené a povrchovo upravené pre depozíciu. V tabuľke 25 sú hodnoty strihaného materiálu s použitím všetkých povlakovaných kotúčov. V porovnaní s nepovlakovanými nožnicami bol nárast objemu strihaného materiálu až štvornásobný.

Po vyradení boli nožnice prevezené na pracovisku NTC pre hodnotenie opotrebenia, mechanizmu porušenia ako aj vyhodnotenie základných charakteristík tenká vrstva – substrát ako je adhézia, tvrdosť a hrúbka vrstiev. Jednotlivé nožnice boli rozrezané na menšie kusy. Priľnavosť vrstiev na dodaných kotúčových nožoch bola výborná, ani u jednej vrstvy sa neprejavili výraznejšie trhliny alebo odlupovanie od substrátu. Ďalším krokom bolo zmeranie hrúbky jednotlivých vrstiev metódou Calotest, hrúbka vrstiev na kotúčoch bola menšia než na laboratórnych vzorkách.

Hlavný mechanizmus poškodenia u všetkých vrstiev je rovnaký – adhézne porušenie a tým zhoršenie kvality strižnej plochy. U vrstvy 6 dochádzalo postupnému odhaleniu strižnej hrany a adhéznemu porušeniu vrstvy v menšom rozsahu. U vrstvy 8 nastalo výrazné odhalenie substrátu na strižnej hrane a následnej deformácii materiálu nožníc. Lokálne adhézne porušenie vrstvy 2 v menšom rozsahu bolo dokumentované na opotrebenom noži. Vrstva sa deformovala spolu so základným materiálom. Najväčšiu odolnosť voči opotrebeniu mala vrstva 2 deformáciu vrstvy predchádzala deformácia substrátu.

9 ZÁVER

Tenké vrstvy nachádzajú široké uplatnenie v praxi, v rámci povrchových úprav používaných v priemysle patria k jednej z najrýchlejších sa rozvíjajúcej oblasti. Neustále pribúda nových kombinácií prvkov a nových typov vrstiev. Stredobodom záujmu výskumných pracovísk je momentálne dopovanie tenkých vrstiev ďalšími prvkami a zlepšovanie ich vlastností. Mikroštruktúra a teda i mechanické vlastnosti systému tenká vrstva – substrát sú silne ovplyvňované nielen depozičnými parametrami pri ich vytváraní, ale i úpravou substrátu pred depozičiou a samotnými vlastnosťami vstupujúcich prvkov. PVD depozičia katódovým oblúkovým naparovaním je v súčasnosti v praxi bežná a dostupná ale stále sa rozvíja. Jej veľkou výhodou je výborná adhézia vrstiev a relatívne ľahká kombinovateľnosť prvkov vrstvy a presné štrukturovanie deponovaných vrstiev. Použitie jednotlivých vrstiev v praxi je limitované nákladmi na ich výrobu resp. prípravu a samozrejme získaným ekonomickým prínosom.

Vybrané typy vrstiev boli pripravené na komerčných zariadeniach firmy LISS, a.s., Rožnov pod Radhoštěm. Skúmané vrstvy TiAlSiN sa ukazujú ako veľmi sľubný smer v povlakovaní nástrojov pre vybrané operácie tvárnenia a obrábania za sucha. Prednostnú orientáciu na komerčne využívané PVD zariadenie pre naparovanie katódovým oblúkom vo firme LISS, a.s. možno zdôvodniť snahou zabezpečiť následne rýchlu aplikáciu výsledkov do praxe.

V rámci práce boli vybrané dva typy ocelí pre prácu za studena a tri experimentálne vrstvy ako aj jedna komerčne dostupná vrstva na bázi TiAlSiN. Zvolené tepelné spracovanie ocelí smerovalo k dosiahnutiu maximálnej tvrdosti po kalení a popúšťaní tak, aby bol substrát dobrou oporou vrstvám s vysokou tvrdosťou. Na základe spolupráce s komerčnou firmou, ktorá sa zaoberá depozičiou tenkých oteruvzdorných vrstiev bola zvolená matica parametrov pre depozičiu. Deponovaných bolo 8 rôznych vrstiev, ktoré boli následne hodnotené. Na základe výsledkov boli vybrané štyri vrstvy pre depozičiu na vybrané ocele a podrobnejšie skúmanie. Tieto štyri vrstvy boli v poslednom kroku testované v reálnych podmienkach. Štyri vrstvy boli deponované priamo na kotúčové nožnice a testované v prevádzkových podmienkach. Test prebehol v spoločnosti Kovohutě Rokycany. Po ukončení testu bolo vyhodnocované opotrebenie jednotlivých vrstiev na nožniciach. Na základe výsledkov tretej etapy ako aj testu na nožniciach je možné doporučiť vrstvu označenú ako 2 (dep. podmienky vid' tab. 5 kapitola 8.2.1). Táto vrstva dosahovala dobré výsledky pri testoch v oboch etapách (vid' diskusie). Ako oceľ je možné odporučiť Vanadis 4, ktorý mal pozitívny vplyv na morfológiu povrchu, ako aj mechanické vlastnosti systému tenká vrstva – substrát.

10 Literatúra

- [1] Friedrich, C., Berg, G., et al., Surf. And Coat. Technol., 112, 1999, p.152
- [2] Bláhová, O.: Mechanické vlastnosti tenkých vrstev deponovaných obloukovým odpařováním, Disertační práce, ČVUT Praha, 1998
- [3] Anders, A.: Cathodic arcs, International joint workshop of the Belgian and Franch Vacuum Society, Gent, Belgium, Nov. 24.-24.2003
- [4] B. Jüttner, J. Phys. D: Appl. Phys. 34, 2001, p. R103
- [5] Karlsson, L.: Arc evaporated titanium carbonitride coatings, Limkoping university, Sweden 1999
- [6] Anders, A., Surf. And Coat. Tech., 120–121, 1999, p.319
- [7] <http://www.mmspektrum.com/tisk.php?idcl=041051>
- [8] Cselle, T: Applicotion of Coqtings for Tooling Quo Vqdis 2005?, <http://www.platit.com/>
- [9] Kim, G.S., Kim, B.S, et al., Thin Solid Films, 506-507, 2006, p. 192
- [10] Sondor, J: Modifikovanie povrchových vlastností nástrojovej ocele W.Nr. 1,2379 metódami plazmovej depozície, diplomová práca, MTF STU Trnava, 2003
- [11] Dück, A., Gamer, N., et al., Surf. And Coat. Technol., 142-144, 2001, p.579
- [12] Sosnová, M., Kříž, A., Hájek, A.: Frikční vrstvy, Vrstvy a povlaky 2005, Demänovská dolina 2005, zborník prednášok, p. 179
- [13] Mayrhofer, P.H., Kunc, et al., Thin Solid Films, 415, 2002, p.151
- [14] Batista, J.C.A., Godoy, C., Matthews, A., Surf. And Coat. Technol., 163-164, 2003, p.353
- [15] PalDey, S., Deevi, S. C., Materials Science and Engineering, A342, 2003, p.58
- [16] Sondor, J.: Modifikovanie povrchových vlastností ocelí metódami plazmovej depozície, Záverečný projekt, MtF STU Trnava, 2002
- [17] Šošovičková, J., Modifikovanie vlastností povrchov kovových materiálov PVD metódami, Doktorandská dizertačná práca, Univerzita obrany, Brno, 2005
- [18] Musil, J., Vyskočil, J.: Tenké vrstvy nitridu titanu, ACADEMIA, Praha 1989
- [19] Štěpánek, I: Chování systému tenká vrstva – substrát při kombinovaném namáhání, Metal '99, Ostrava, zborník prednášok, 1999

- [20] Štěpánek, I.: Correlation of deposition process with methods of analysis and behaviour of system thin film-substrate, Vrstvy a Povlaky 2002, Zborník predášok, 2002
- [21] Jehn, H. A., Rother, B., Surf. And Coat. Technol., 112, 1999, p.103
- [22] Pierson, J.F., Chapusot, et al., Surf. And Coat. Technol., 151-152, 2002, p.526
- [23] Cselle, T., Morstein, et al., Nanostructured coatings for high performance tools, Werkzeug Technik, No.77, March 2003
- [24] Gregor, M., Jacko, et al., Analýza vlastností tenkých vrstiev, Vrstvy a povlaky 2003, zborník príspevkov, Trenčín, 2003
- [25] Vnouček, M.: Měření chemického složení difuzních vrstev, Vrstvy a povlaky 2006, Rožnov pod Radhoštěm, 2006
- [26] Vnouček, M.: Analýza GD-OES v praktických aplikacích, Letní škola vakuové techniky 2006, Velké Losiny, 29.5.-1.6. 2006
- [27] Štěnová V.: Rentgenografické hodnocení fázového složení žárově stříkaných povlaků, diplomová práce, ZCU, Plzeň, 2006
- [28] <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/1.0.html>
- [29] <http://www.fzu.cz/texty/brana/prozmikroskop/prozmikroskop.php>
- [30] Parlinska-Wojtan, M., Karimi, A., et al., Surf. and C. Tech., 177 –178, 2004, p. 376
- [31] <http://www.iic.cas.cz/~grygar/mapl.htm>
- [32] Savková, J.: Vhodnost aplikovanej technologie povrchovej upravy, diplomová práca, TnUni, Trenčín 2004
- [33] ČSN EN ISO 4287: Geometrické požiadavky na výrobky – Struktura povrchu: Profilová metoda – Termíny, definice a parametry struktury povrchu
- [34] Burakowski, T., Wierzchoń, T: Surface engineering of metals: principles, equipment, technologies, CRC Press LLC, 1999
- [35] ASM Handbook Volume 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology
- [36] Draft prEN 1071-3 Advancedtechnical ceramic: Method of test ceramic coatings – part3: Determination of adhesin and other machanical failure modes by scratch test.
- [37] DIN-Fachbericht 39, Charakterisierung dünner Schichten, Beuth, Berlin, 1993.
- [38] Vepřek, S., Argon, A.S.: Mechanical Properties of Superhard Nanocomposites, Int. Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego, 2001
- [39] Vepřek, S., J., Vac. Sci. Technology, A17, 1999, p. 2401
- [40] Vepřek, S., Argon, S. et al., J. Vac. Sci. Technology, A21, 2003, p.532

- [41] Kříž, A.: Hodnocení vlastností tenkých vrstev nitridů kovů, Vrstvy a Povlaky 2003, Trenčín, zborník prednášok, 2003, p. 93
- [42] Bláhová, O., Skálová, J., Vizina, M.: Nanoidentační měření, NANO 03, zborník prednášok, Smolenice, 2003, p. 29
- [43] Fischer-Cripps, A.C.: The IBIS Handbook of Nanoindentation, Fischer-Cripps Laboratories Pty Ltd, 2005
- [44] Zubko, P.: Lokálne mechanické vlastnosti v mikroobjemoch kovových materiálov, TUKE, Hutnícka fakulta, písomná časť dizertačnej práce, Košice, 2004
- [45] Pluhař, J., Puškár, A., Koutský, J., Macek, K., Beneš, V.: Fyzikální metalurgie a mezní stavy materiálů, SNTL, Praha 1987
- [46] Savková, J.: Vlastnosti TiAlSiN vrstiev, Vrstvy a povlaky 2006, zborík prednášok, Rožnov p. Radhoštěm, 2006, p. 66
- [47] Allsopp, D.N., Hutchings, I.M., Wear, 251, 2001, p.1308
- [48] Wilson, S., Alpas, A.T., Surf. And Coat. Technol., 120-121, 1999, p.519
- [49] Boušek, J., Fibich, et al., Dynamický měřič otěru, Vrstvy a povlaky 2004, zborník prednášok, Rožnov pod Radhoštěm, 2004, p.41
- [50] Podgornik, B., Hogmark, S., Pezdernik, J., Wear 257, 2004, p.843
- [51] Suchánek, J., Jurčí, P., Zdravecká, E.: Tribological characteristics of duplex treated high-speed steels, Pragotrib 2004, Praha, zborník prednášok, 2004
- [52] Berger, M., Hogmark, S., Wear, 252, 2002, p.557
- [53] ASTM International: Standar Test Method for Wear Testing a Pin-on-Disk Apparatus
- [54] Durand-Drouhin, O., Santana, A.E., et al., Surface and Coatings Technology, 163 –164, 2003, p. 260
- [55] http://www.cerazit.com/history_ENG_HTML.htm
- [56] T.Y. Tsui, G.M. Pharr, W.C. Oliver, Y.-W. Chung, E.C. Cutiongco, C.S. Bhatia, R.L. White, R.L. Rhoades, S.M. Gorbakkin, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 356 (1995) 767.
- [57] C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 2851.
- [58] W. Ni, Y.-T. Cheng, M.J. Lukitsch, A.M. Weiner, L.C. Lev, D.S. Grummon, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 4028.
- [59] Y.T. Pei, P. Huizenga, D. Galvan, J.T.M. De Hosson, J. Appl. Phys. 100 (2006) 114309.

- [60] A. Leyland, A. Matthews, *Wear* 246 (2000) 1.
- [61] A. Matthews, A. Leyland, *Key Eng. Mater.* 206–213 (2002) 459.
- [62] A. Leyland, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 177–178 (2004) 317.
- [63] J. Halling, K.A. Nuri, *Proc. Inst. Mech. Eng.* 199 (1985) 139.
- [64] J. Musil, P. Novák, R. Cerstvy, Z. Soukup, *J. Vac. Sci. Technol. A* 28 (2010) 244.
- [65] J. Musil, *Surf. Coat. Technol.* 207 (2012) 50
- [66] ČSN EN ISO 14577_1-Kovové materiály – Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů – Část 1: Zkušební metoda.
- [67] Delong, A.: *Prozařovací elektronový mikroskop, Škola základů elektronové mikroskopie 2005, Brno, 2005*
- [68] http://www.sci.muni.cz/~vavra/min-krystal/prednaska4-rtg-difrakce_soubory/frame.htm
- [69] Čaplovič, L.: *Využitie difrakčných metód pri kontrole kvality tepelného spracovania, 20.dni tepelného spracování, sborník přednášek, Jihlava, 2004, p.85*
- [70] Fiala, J.: *Kvantitativní rtg. difrakční fázová analýza, Silikáty, sborník přednášek, 1985, p.273*
- [71] Rafaja, D., Poklad, A., Klemm et al., *Thin Solid Films*, 514, 2006, p.240
- [72] Kraus, I., Trofimov, V.V.: *Röntgenová tenzometrie. Praha: Academia, 1988*
- [73] Kraus, I.: *Úvod do strukturní rentgenografie. Praha: Academia, 1985*
- [74] Martin P. J.: *Cathodic Arc Deposition, Handbook of Thin film Process Technology, IOP Publishing Ltd., 1995*
- [75] https://www.sjf.tuke.sk/kvtar/2/files/18_Tvarovacie_Stroje_a_Stroje_na_Delenie_Materialu.pdf
- [76] Králík, J.: *Ořezávací a rozřezávací nůžky, bakalářská práce, FST, ZČU, Plzeň, 2008*
- [77] <http://www.sberatelmineralu.cz/nikelin-2111.html>
- [78] http://www.sut.ac.th/engineering/metal/pdf/Nonferrous/06_Nickel%20and%20its%20alloys.pdf
- [79] <http://cs.wikipedia.org/wiki/Nikl>
- [80] <http://www.uddeholm.cz/>
- [81] <http://www.kupa.sk/inc/tool/1.2080.pdf>
- [82] <http://www.koro.cz/>

Súpis publikovaných prác

- [1] BLÁHOVÁ, O., PRUŠÁKOVÁ, L., SAVKOVÁ, J., FAJKUS, M., HOŘEJŠ, S. Mechanické vlastnosti tenkých vrstev TiCN . In Vrstvy a povlaky 2006. Trenčín: Digital graphic, 2006. s. 102-107. ISBN: 80-969310-2-4
- [2] SAVKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O. Tribological properties of TiAlSiN coatings for forming processes. Brno, 2012.
- [3] BERGER, L., KITAMURA, J., KASAHARA, F., YAMADA, J., SATO, K., VUORISTO, P., MILANTI, A., NIEMI, K., HOUDKOVÁ - ŠIMŮNKOVÁ, Š., SAVKOVÁ, J. Friction and Wear Properties of (Ti, Mo)(C,N) Hardmetal Coating Prepared by Gas and Liquid Fuel HVOF Processes. In Proceedings of the International Thermal Spray Conference. Ohio: ASM International, 2013. s. 51-56. ISBN: 978-1-62708-021-7
- [4] SAVKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O. Characterisation of PVD coatings by scratch test and X ray diffraction. In Proceedings of the 13th International Conference on Applied Physics of Condensed Matter. Žilina: University of Žilina, 2007. s. 267-270. ISBN: 978-80-8070-709-5
- [5] SAVKOVÁ, J., CTIBOR, P., BLÁHOVÁ, O. Influence of steel content to tribological properties of thermally sprayed alumina coatings. In Vrstvy a povlaky 2007. Trenčín: Digital graphic, 2007. s. 109-114. ISBN: 978-80-969310-4-0
- [6] SAVKOVÁ, J., JAKUBÉCZYOVÁ, D., HAGAROVÁ, M. Structure and tribological properties of thin TiAlN coating. Journal of metals, materials and minerals, 2008, roč. 18, č. 2, s. 25-31. ISSN: 0857-6149
- [7] HAGAROVÁ, M., JAKUBÉCZYOVÁ, D., BLÁHOVÁ, O., SAVKOVÁ, J. Štúdium tribologických vlastností tenkých povlakov. In Vrstvy a povlaky 2009. Trenčín: Digital Graphic, 2009. s. 25-32. ISBN: 978-80-969310-9-5
- [8] SAVKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O. Scratch resistance of TiAlSiN coatings. Chemické listy, 2011, roč. 105, č. S, s. 214-217. ISSN: 0009-2770
- [9] SAVKOVÁ, J., ŠTRAUCH, J., BLÁHOVÁ, O. Tribological properties of thermally sprayed coatings. In Juniormat '05. Brno: Brno University of Technology, 2005. s. 191-194. ISBN: 80-214-2984-4
- [10] SAVKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O., ŠTRAUCH, J. Wear behaviour of thermally sprayed coatings. In PhD 2005. Plzeň: Západočeská univerzita, 2005. s. 1-6. ISBN: 80-7043-414-7

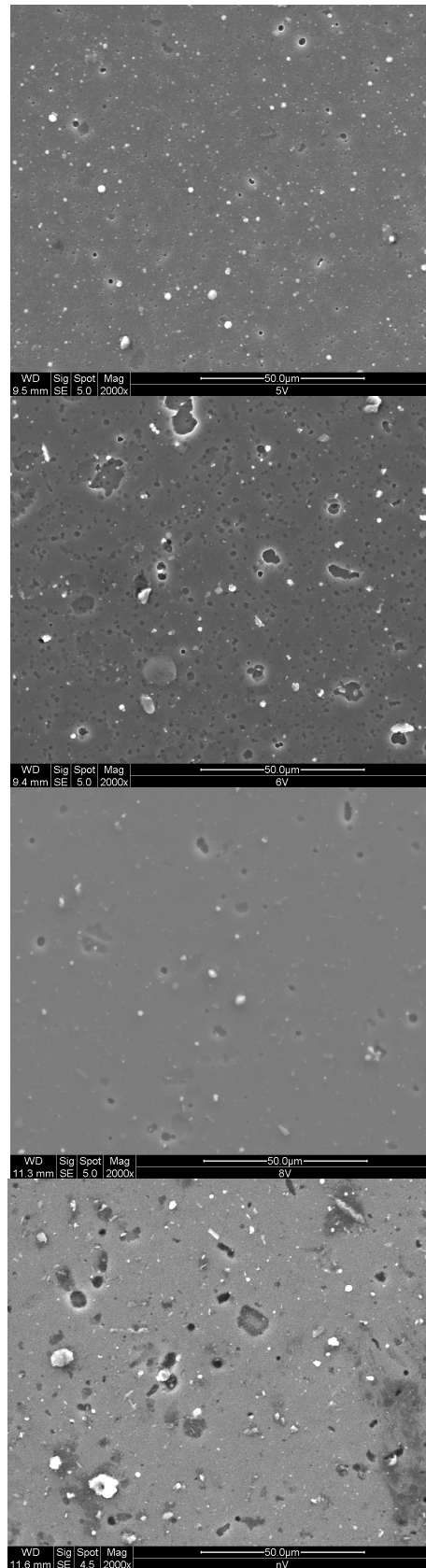
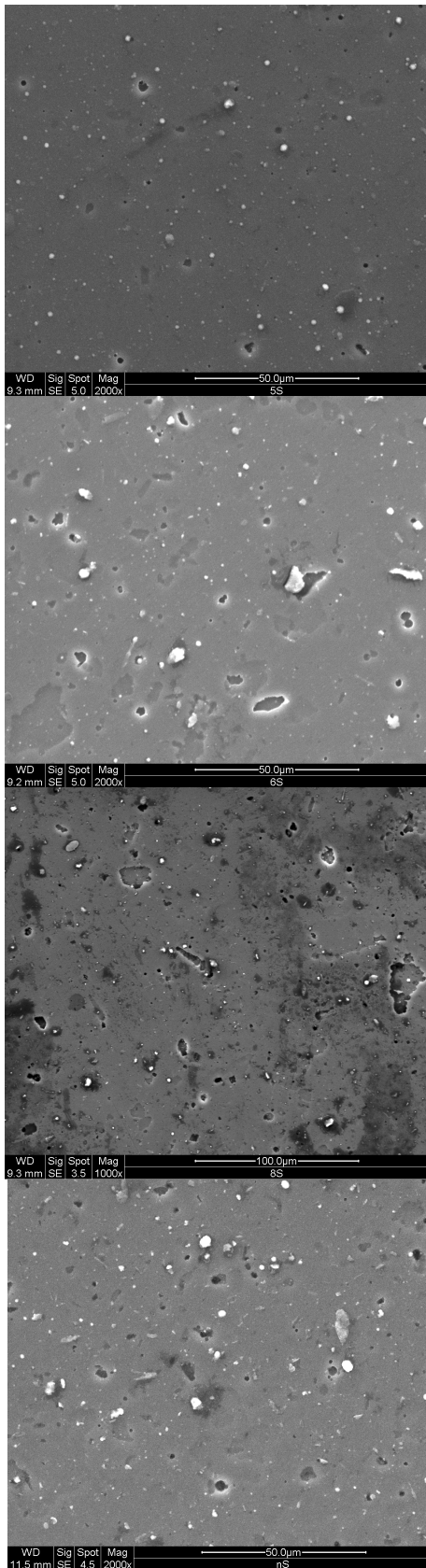
- [11] HOUDKOVÁ - ŠIMŮNKOVÁ, Š., KAŠPAROVÁ, M., ZAHÁLKA, F., SAVKOVÁ, J. Tribological evaluation of thermally sprayed coatings by pin-on-disc test. In Vrstvy a povlaky 2009. Trenčín: Digital Graphic, 2009. s. 33-38. ISBN: 978-80-969310-9-5
- [12] PROUDHON, H., SAVKOVÁ, J., BASSEVILLE, S., GUIPONT, V., JEANDIN, V., CAILLETAUD, G. Experimental and numerical wear studies of porous Reactive Plasma Sprayed Ti-6Al-4V/TiN composite coating. Wear, 2014, roč. 311, č. 1-2, s. 159-166. ISSN: 0043-1648
- [13] KELAR, L., BURŠÍKOVÁ, V., SAVKOVÁ, J. Preparation and study of protective coatings deposited on polycarbonate substrate by PECVD method. In Juniormat '05. Brno: Brno University of Technology, 2005. s. 183-186. ISBN: 80-214-2984-4
- [14] JAKUBÉCZYOVÁ, D., SAVKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O. Hodnotenie vlastností tenkých vrstiev TiAlN a TiAlNmulti aplikovaných na PM materiáloch. In Vrstvy a povlaky 2006. Trenčín: Digital graphic, 2006. s. 72-75. ISBN: 80-969310-2-4
- [15] BLÁHOVÁ, O., POLÁK, M., SAVKOVÁ, J., FAJKUS, M., HOŘEJŠ, S., ŠPÍRKOVÁ, M. Nanoindentační měření otěruvzdorných tenkých vrstev TiCN. Košice, 2005.
- [16] BLÁHOVÁ, O., POLÁK, M., SAVKOVÁ, J., FAJKUS, M., HOŘEJŠ, S., ŠPÍRKOVÁ, M. Nanoindentační měření otěruvzdorných tenkých vrstev TiCN. In Lokálne mechanické vlastnosti 2005. Košice: Technická univerzita, 2005. s. 1-16. ISBN: 80-8073-405-4
- [17] GANEV, N., KOLAŘÍK, K., BLÁHOVÁ, O., SAVKOVÁ, J., JERSÁK, J. Characteristics of surface integrity and tribological behaviour of hardened steels. Žilina, 2009. ISSN:1335-0803
- [18] HAGAROVÁ, M., BLÁHOVÁ, O., SAVKOVÁ, J. Structure and properties of PVD coatings deposited by ARC and LARC technology. Acta Metallurgica Slovaca, 2009, roč. 15, č. 4, s. 221-227. ISSN: 1335-1532
- [19] DŽUPON, M., SAVKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O., JAKUBÉCZYOVÁ, D. Tribologická analýza žiarovo pozinkovaných povlakov Pin-on-disc testom. Transfer inovácií, 2009, č. 15, s. 42-46. ISSN: 1337-7094
- [20] SAVKOVÁ, J., HOUDKOVÁ - ŠIMŮNKOVÁ, Š., KAŠPAROVÁ, M. High temperature tribological properties of the HVOF sprayed TiC-based coatings. In METAL 2012. Ostrava: Tanger, 2012. s. 124. ISBN: 978-80-87294-29-1
- [21] SAVKOVÁ, J., ŠOŠOVIČKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O., SONDOR, J. Porovnanie mechanických vlastností roznych typov tenkých oteruvzdorných vrstiev. In Vrstvy a

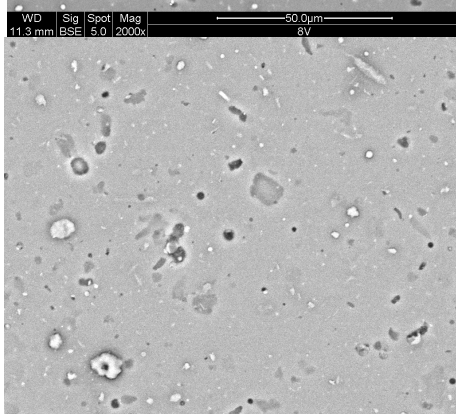
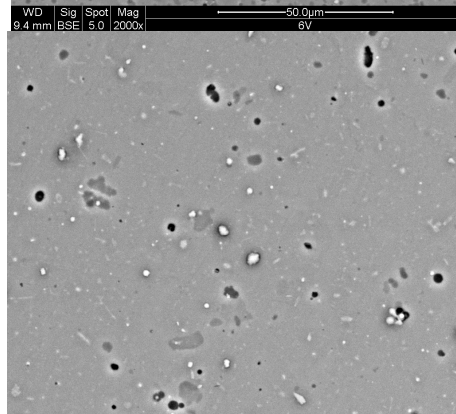
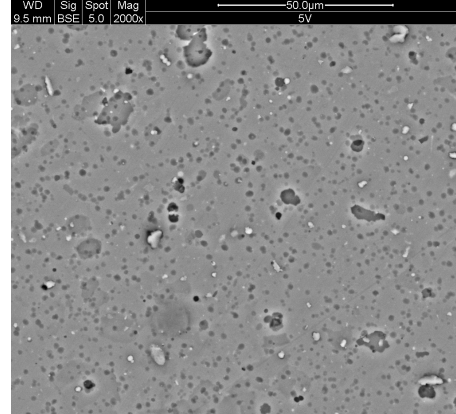
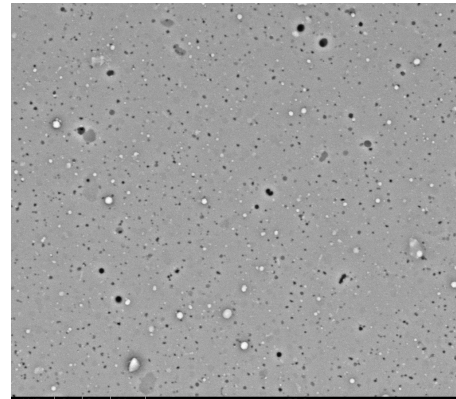
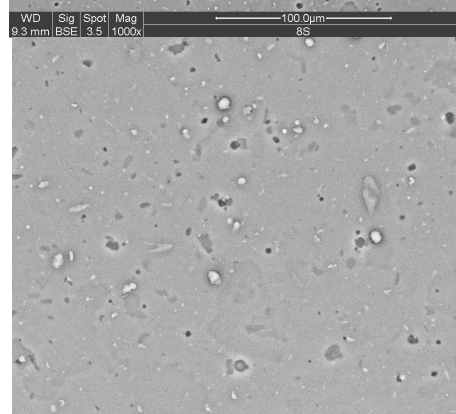
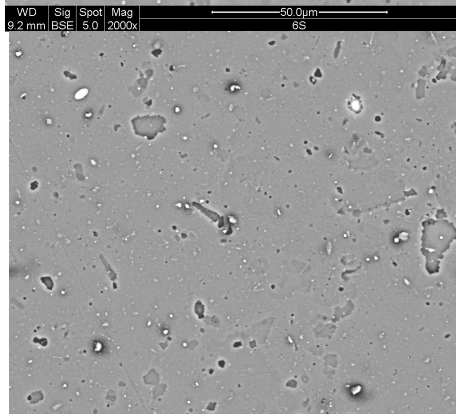
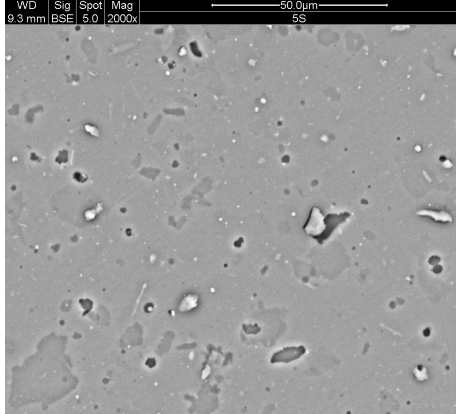
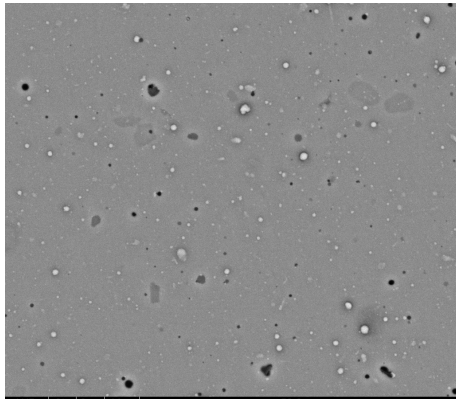
- povlaky 2004. Dubnica nad Vahom: ZTS - MATEC, 2004. s. 67-71. ISBN: 80-968337-8-2
- [22] SAVKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O., ŠOŠOVIČKOVÁ, J. Tribologické vlastnosti PVD vrstiev na báze TiN, TiCN a TiAlN. In Vrstvy a povlaky 2005. Trenčín: DIGITAL GRAPHICS, 2005. s. 162-167. ISBN: 80-969910-1-6
- [23] SAVKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O. Tenké oteruvzdorné vrstvy na oceliach pre prácu za studena. In Vrstvy a povlaky 2009. Trenčín: Digital Graphic, 2009. s. 89-94. ISBN: 978-80-969310-9-5
- [24] Srbková, Z., Šutta, P., Medlín, R., Savková, J., Říha, J. Elektronová mikroskopie v materiálovém výzkumu. Plzeň, 18.09.2013 - 19.09.2013.
- [25] SAVKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O., ŠOŠOVIČKOVÁ, J., SONDOR, J. Tenké vrstvy na báze TiCN charakterizované pomocou nanoindentácie. In Přínos metalografie pro řešení výrobních problémů. Praha: ČVUT, 2005. s. 362-365. ISBN: 80-01-03251-5
- [26] JAKUBÉCZYOVÁ, J. D., HAGAROVÁ, H. M., BLÁHOVÁ, O., SAVKOVÁ, J. Štúdium opotrebenia AlTiN povlaku na PM oceli po tribo teste. Acta Mechanica Slovaca, 2008, roč. 2008, č. 4-B, s. 132-137. ISSN: 1335-2393
- [27] KOVÁŘÍK, T., SAVKOVÁ, J. Synthesis of inorganic binder with technical properties. Skopje, Macedonia, 2012.
- [28] KOSCELNÍK, P., KYPTA, J., SAVKOVÁ, J. Dobývání hradu Sión roku 1437 - Povrchový průzkum palebných postavení obláhatelů. Archeologické rozhledy, 2013, roč. 65, č. 3, s. 574-598. ISSN: 0323-1267
- [29] KOLAŘÍKOVÁ, M., CHOTĚBORSKÝ, R., SAVKOVÁ, J., BRYKSÍ STUNOVÁ, B. Local Mechanical Properties of Borides in Fe-B Steels. Key Engineering Materials, 2014, roč. 586, č. 01-03/2014, s. 170-173. ISSN: 1013-9826
- [30] RAJENDRAN, S., SAVKOVÁ, J., MEDLÍN, R., OČENÁŠEK, J., ŽIVOTSKÝ, O., NOVÁK, P., ŠUTTA, P. Highly c-axis oriented ZnO:Ni thin film nanostructure by RF magnetron sputtering: Structural, morphological and magnetic studies.. Applied Surface Science, 2014, roč. 316, č. 15. října 2014, s. 524-531. ISSN: 0169-4332
- [31] CHOTĚBORSKÝ, R., HERÁK, D., SAVKOVÁ, J. Influence of heat treatment on the transition behaviour of the steel 2MNTIB. In PhD 2006. Plzeň: University of West Bohemia, 2006. s. 1-6. ISBN: 80-7043-486-4

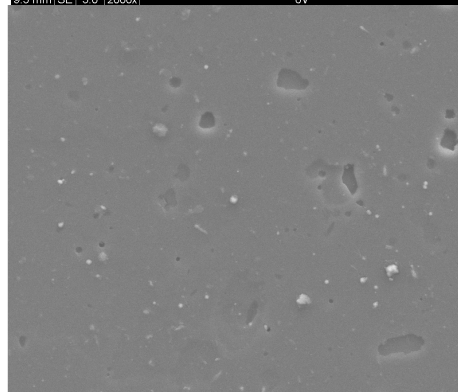
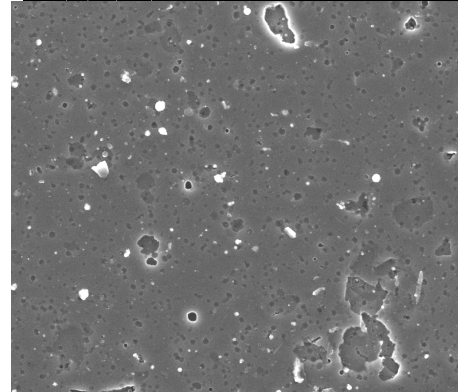
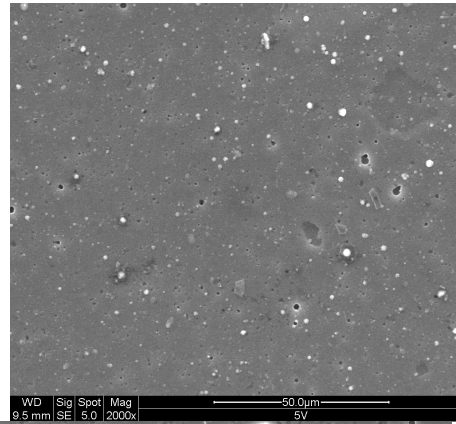
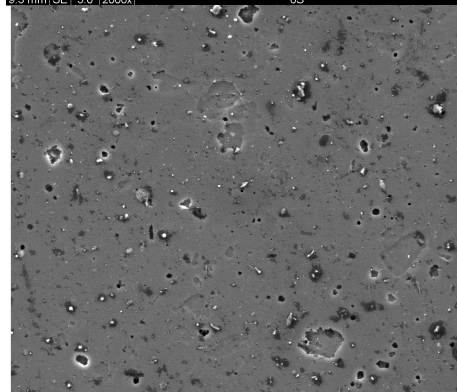
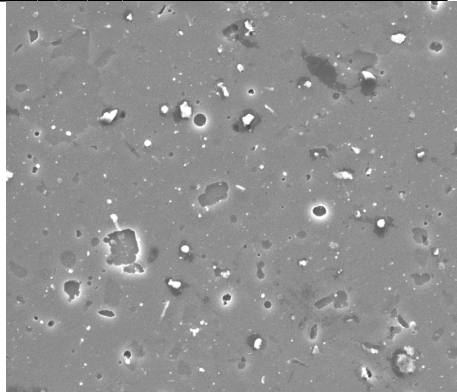
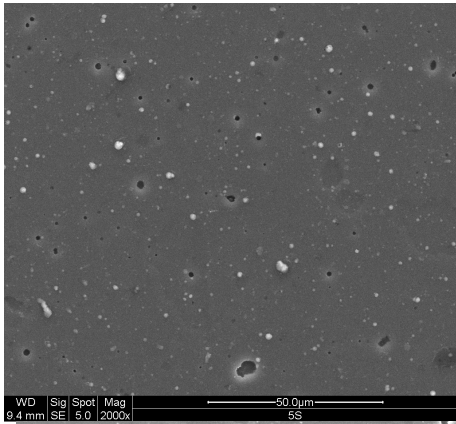
- [32] FARKAČOVÁ, T., BLÁHOVÁ, O., ŠPÍRKOVÁ, M., ZUBKO, P., SAVKOVÁ, J. Mechanické vlastnosti nanokompozitních O-A povlaků. In Vrstvy a povlaky 2006. Trenčín: Digital graphic, 2006. s. 132-137. ISBN: 80-969310-2-4
- [33] SAVKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O., JAKUBÉCZYOVÁ, D. Tribological properties of PVD coatings deposited on cold working tool steel. In International science conference of material science and manufacturing technology. Praha: Česká zemědělská univerzita, 2007. s. 103-108. ISBN: 978-80-213-1650-8
- [34] CTIBOR, P., SAVKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O. Plasma sprayed TiO₂ coatings-structure, microhardness and friction of various states of titania with oxygen-deficient stoichiometry. In Global Roadmap for Ceramics and ICC2 - Proceedings. Verona: CNR-Servizio Pubblicazioni, 2008. s. 1-8. ISBN: 978-88-8080-084-2
- [35] MUSIL, J., NOVÁK, P., HROMÁDKA, M., ČERSTVÝ, R., SOUKUP, Z., SAVKOVÁ, J. Mechanical and tribological properties of sputtered Mo-O-N coatings. Surface & Coatings Technology, 2013, roč. 215, č. 1, s. 386-392. ISSN: 0257-8972
- [36] SAVKOVÁ, J., CHOTĚBORSKÝ, R., BLÁHOVÁ, O. Effect of forging on microstructure of Fe-B cast steel. In METAL 2013 - 22nd International conference on Metallurgy and Materials. Ostrava: TANGER, 2013. s. 822-827. ISBN: 978-80-87294-41-3
- [37] SAVKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O. Microstructure of TiAlSiN Coatings Prepared by Cathodic arc PVD. In Metal 2013 : 22nd international conference on metallurgy and materials : conference proceedings. Ostrava: TANGER, 2013. s. 132. ISBN: 978-80-87294-39-0
- [38] SAVKOVÁ, J., JAKUBÉCZYOVÁ, D., BLÁHOVÁ, O. Evaluation of TiAlN single and multilayers deposited on cold working steel. In PhD 2006. Plzeň: University of West Bohemia, 2006. s. 1-4. ISBN: 80-7043-486-4
- [39] SAVKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O. Vlastnosti TiAlSiN vrstiev. In Vrstvy a povlaky 2006. Trenčín: Digital graphic, 2006. s. 66-71. ISBN: 80-969310-2-4
- [40] SAVKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O. Nanoindentačné hodnotenie vlastností TiAlSiN vrstiev. In Lokální mechanické vlastnosti 2006. V Plzni: Západočeská univerzita, 2006. s. 141-146. ISBN: 80-7043-512-7
- [41] BLÁHOVÁ, O., PRUŠÁKOVÁ, L., SAVKOVÁ, J., FAJKUS, M., HOŘEJŠ, S. Nanoindentační měření tenkých vrstev TiCN připravených různými metodami. In

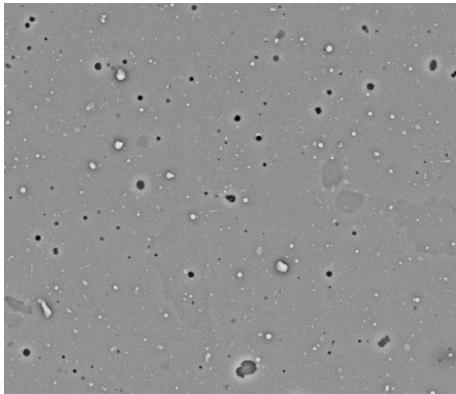
- Lokální mechanické vlastnosti 2006. V Plzni: Západočeská univerzita, 2006. s. 32-35.
ISBN: 80-7043-512-7
- [42] SAVKOVÁ, J., MRVA, P., KOTTFER, D. Adhézní-kohézní charakteristiky TiAlN povlaku na oceli VANADIS 30. Acta Mechanica Slovaca, 2007, roč. 11, č. 4-C, s. 231-236. ISSN: 1335-2393
- [43] SAVKOVÁ, J., BLÁHOVÁ, O. Determination of mechanical properties of TiAlN and TiN using nanoindentation. In Vákuové technológie - nové trendy vo výskume a aplikáciách. Bratislava: Slovenská vákuová spoločnosť, 2007. s. 112-115. ISBN: 978-80-969435-3-1
- [44] MEDLÍN, R., SAVKOVÁ, J., HOUDKOVÁ - ŠIMŮNKOVÁ, Š., BLÁHOVÁ, O. Tribological properties of thermally sprayed coatings. Žilina, 2009. ISSN:1335-0803
- [44] SIDDHESWARAN, R. , SAVKOVÁ, J., MEDLÍN, R., OČENÁŠEK, J., ŽIVOTSKÝ, O., NOVÁK, P., ŠUTTA, P. Highly c-axis oriented ZnO:Ni thin film nanostructure by RF magnetron sputtering: Structural, morphological and magnetic studies, Applied Surface Science, Volume 316, 15 October 2014, Pages 524-531, ISSN 0169-4332

Príloha č. 1 - MORFOLOGIA POVRCHU

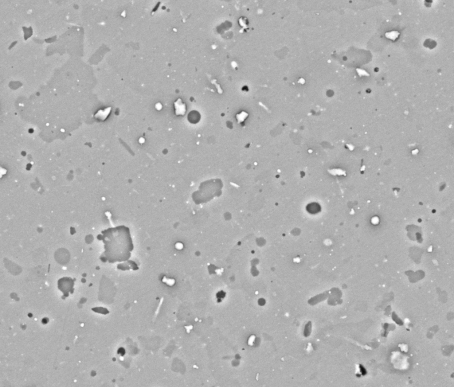




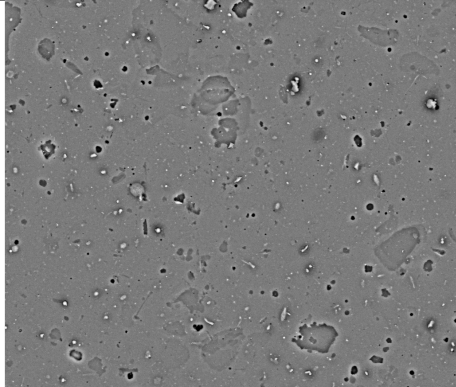




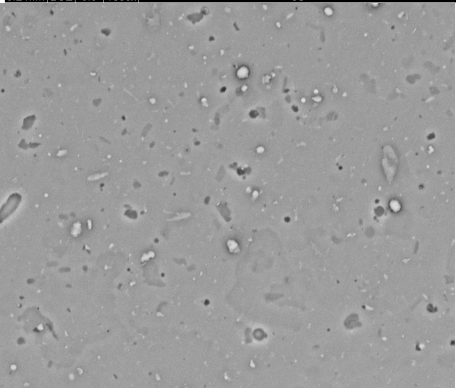
WD 9.4 mm Sig BSE 5.0 Spot 2000x Mag 5S



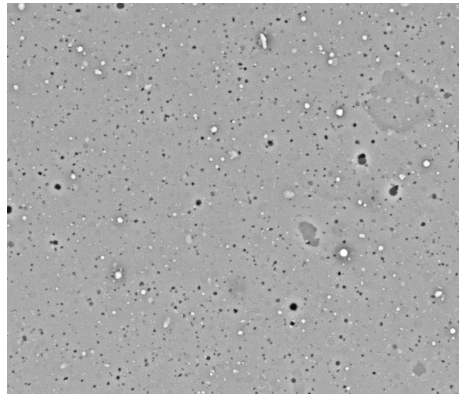
WD 9.3 mm Sig BSE 5.0 Spot 2000x Mag 6S



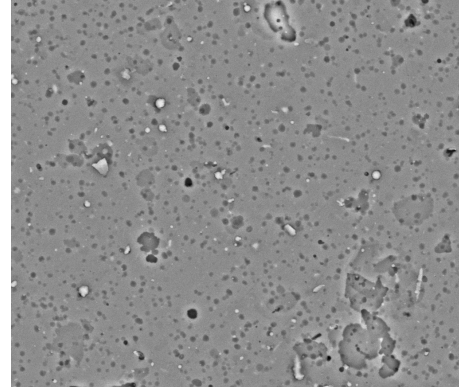
WD 9.2 mm Sig BSE 3.5 Spot 1000x Mag 6S



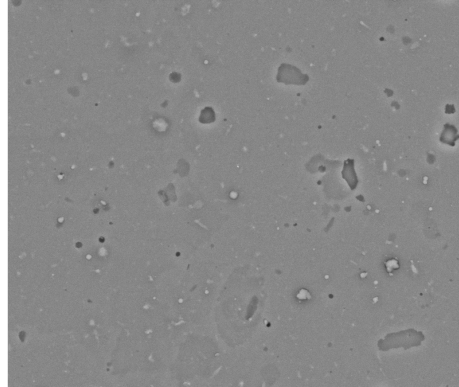
WD 11.5 mm Sig BSE 4.6 Spot 2000x Mag nS



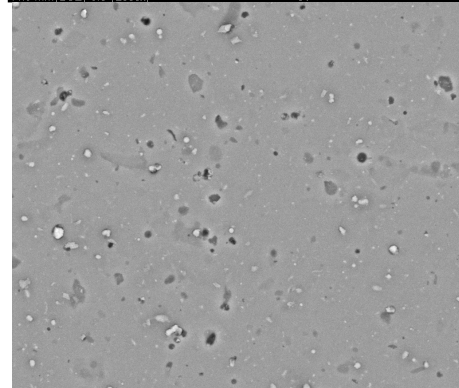
WD 9.5 mm Sig BSE 5.0 Spot 2000x Mag 5V



WD 9.5 mm Sig BSE 5.0 Spot 2000x Mag 6V

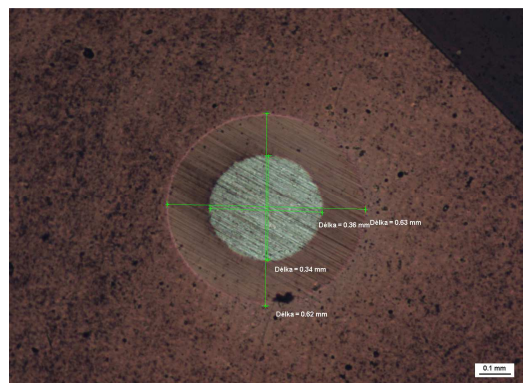
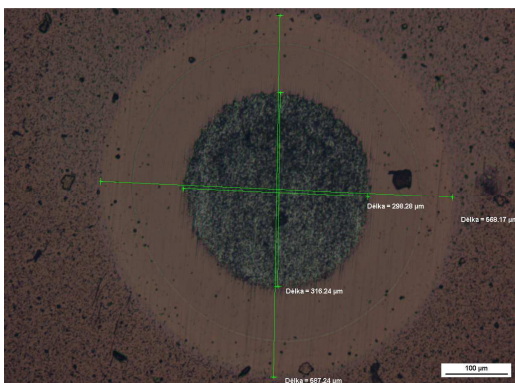
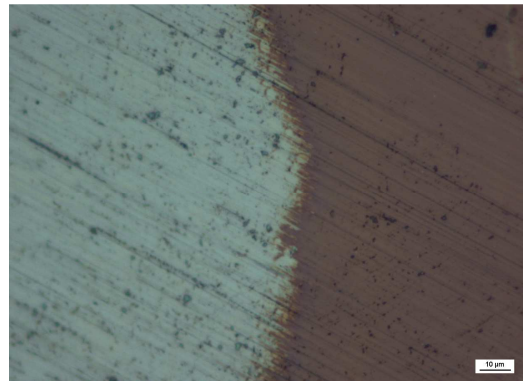
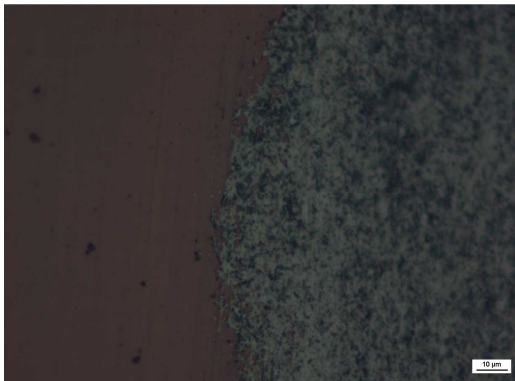


WD 11.3 mm Sig BSE 5.0 Spot 2000x Mag 8V



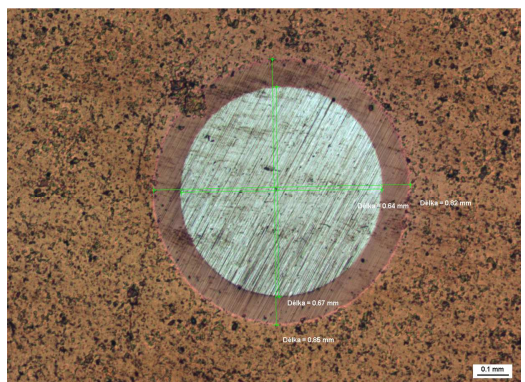
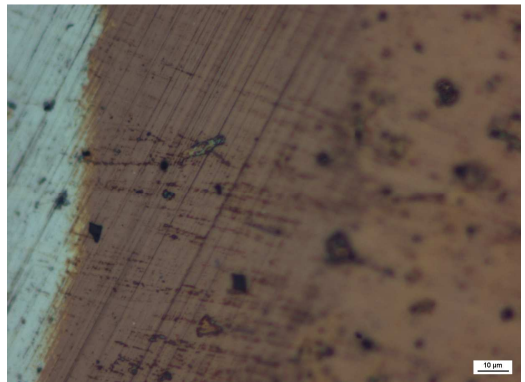
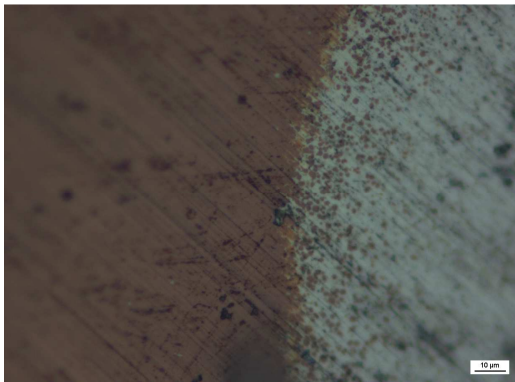
WD 11.6 mm Sig BSE 4.5 Spot 2000x Mag nV

Príloha č.2 – CALOTEST a adhézia



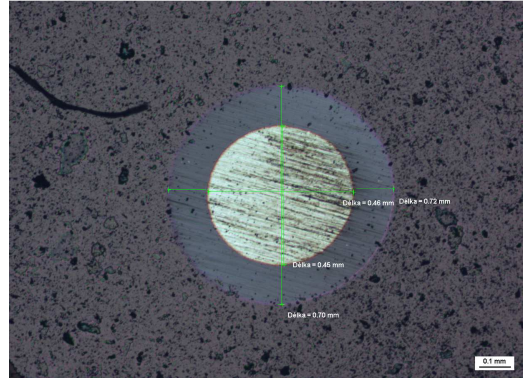
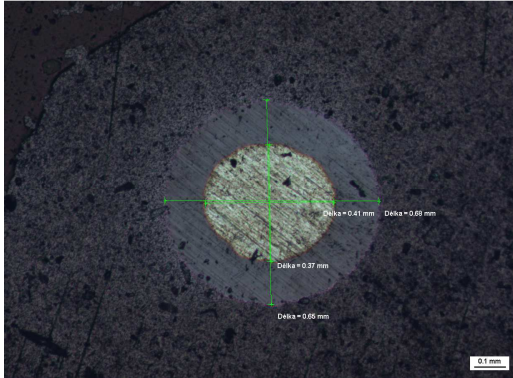
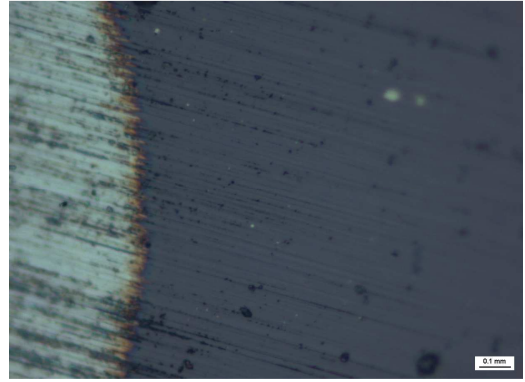
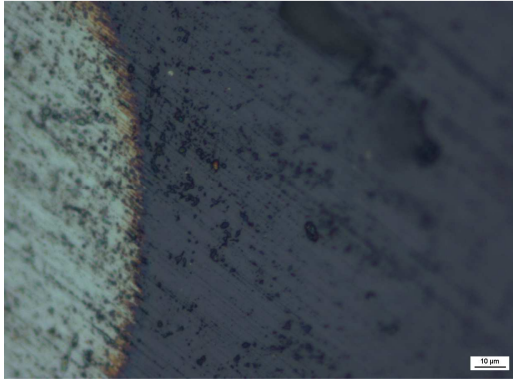
Vrstva 2, substrát Vanadis 4

Vrstva 2, substrát Sverker 21



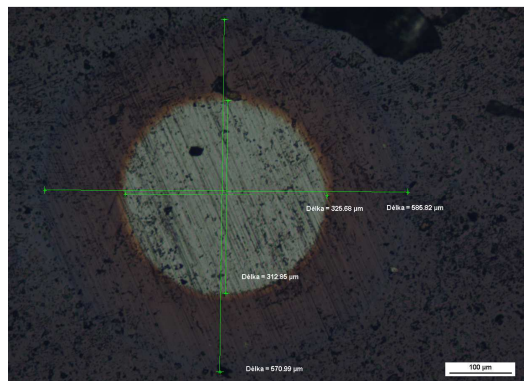
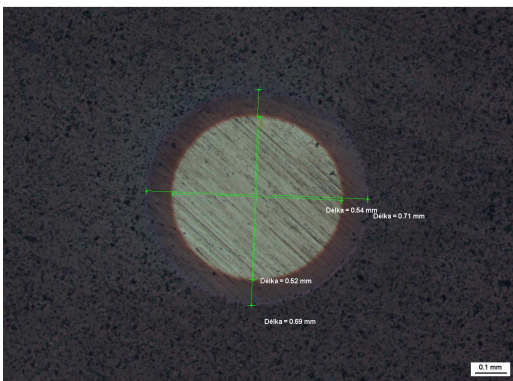
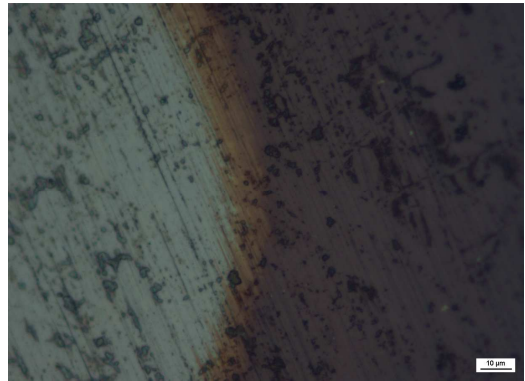
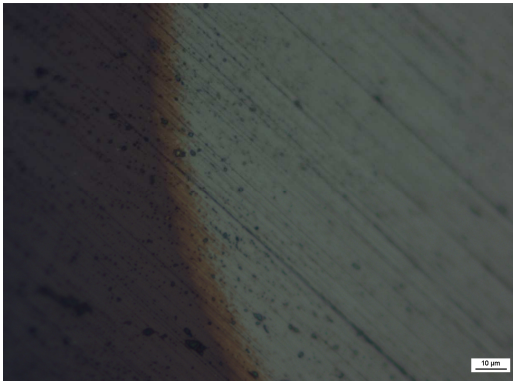
Vrstva 6, substrát Vanadis 4

Vrstva 6, substrát Sverker 21



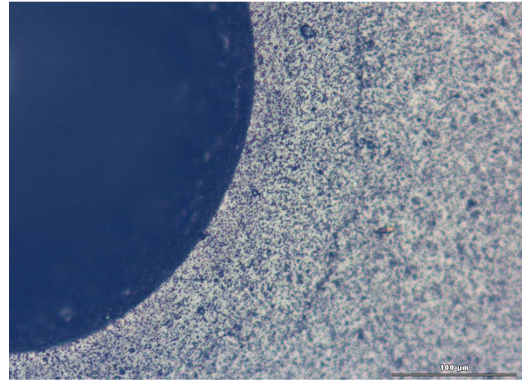
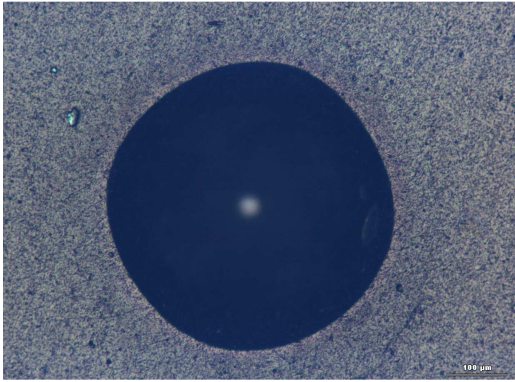
Vrstva 8, substrát vaNADIS 4

Vrstva 8, substrát Sverker 21

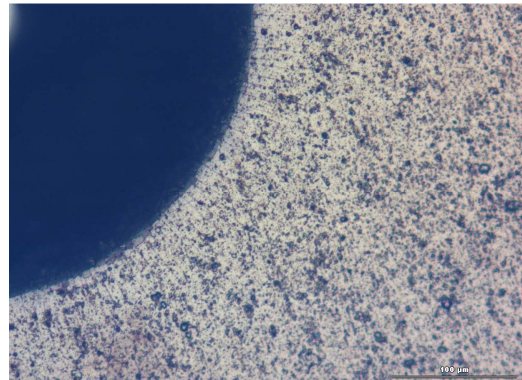
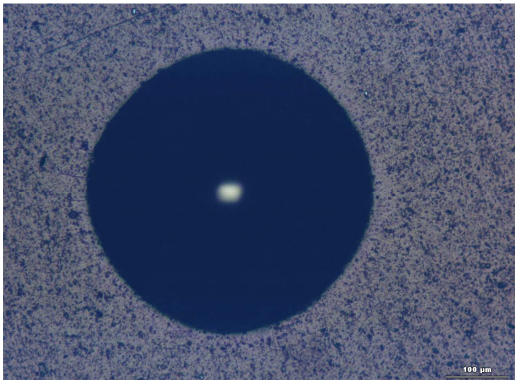


nACo Vanadis 4

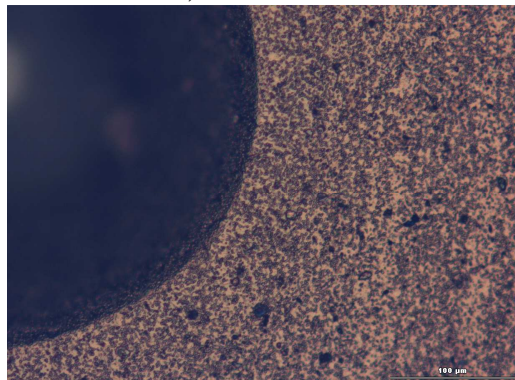
nACo Sverker 21



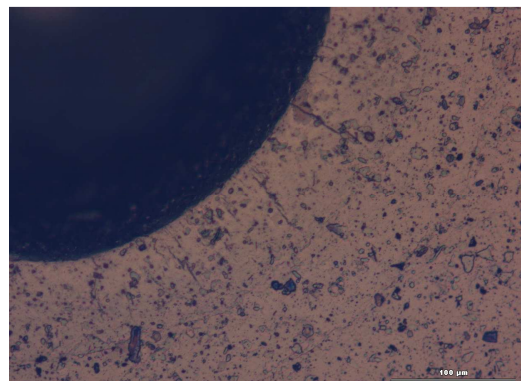
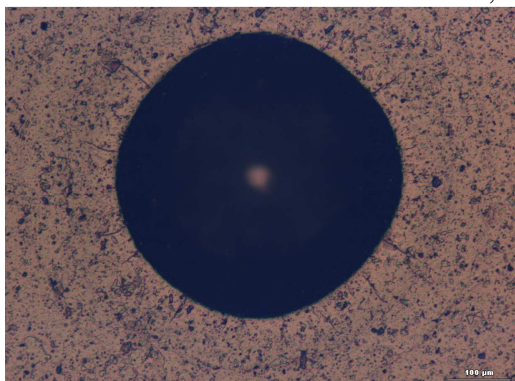
Vrstva 2, substrát Vanadis 4



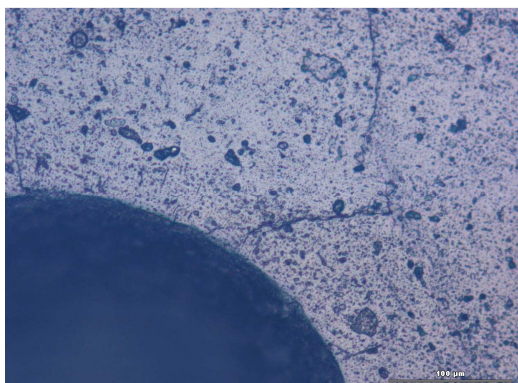
Vrstva 2, substrát Sverker 21



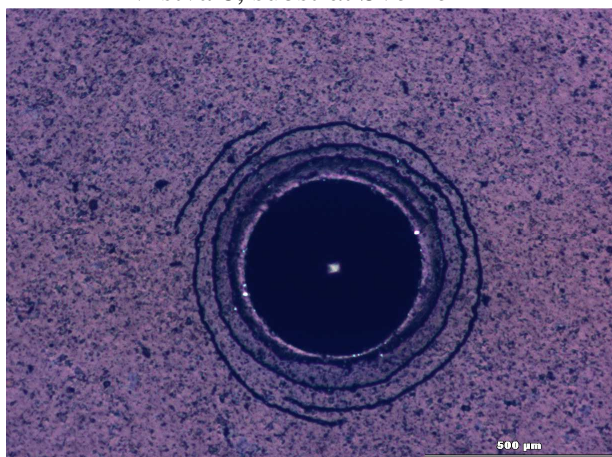
Vrstva 6, substrát Vanadis 4



Vrstva 6, substrát Sverker 21



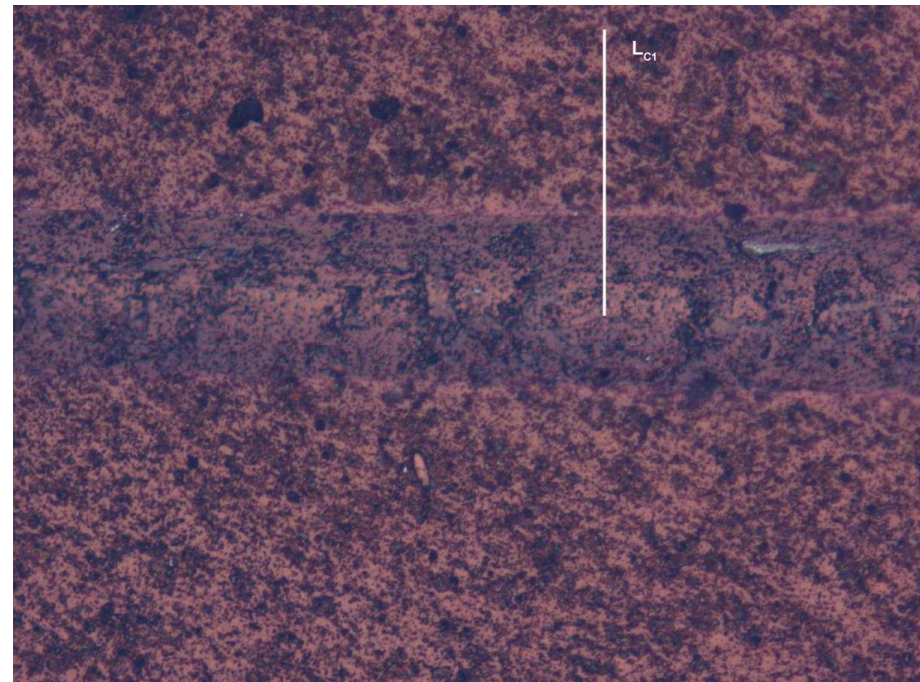
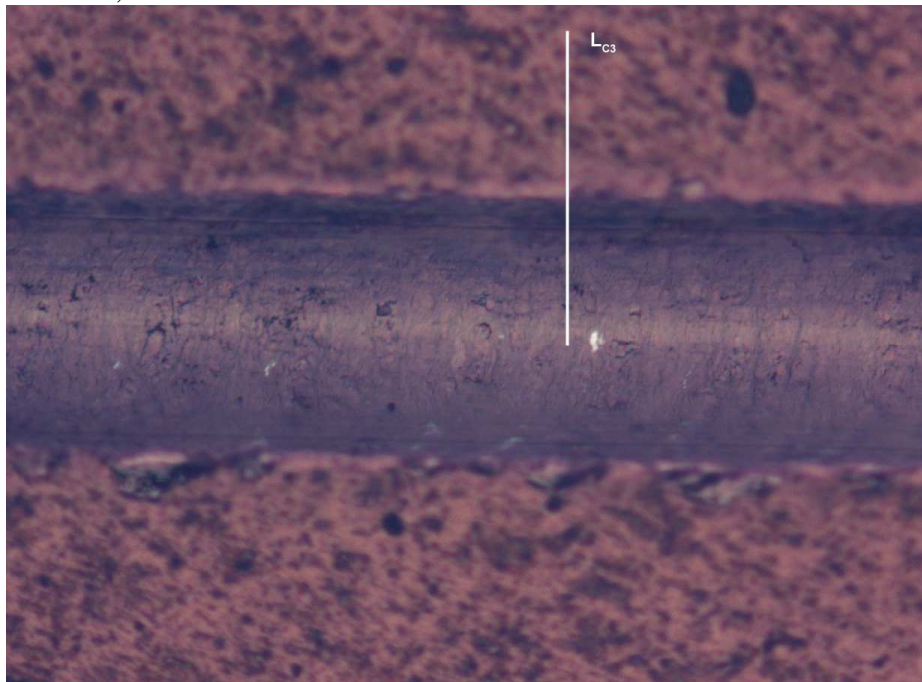
Vrstva 8, substrát Sverker 21

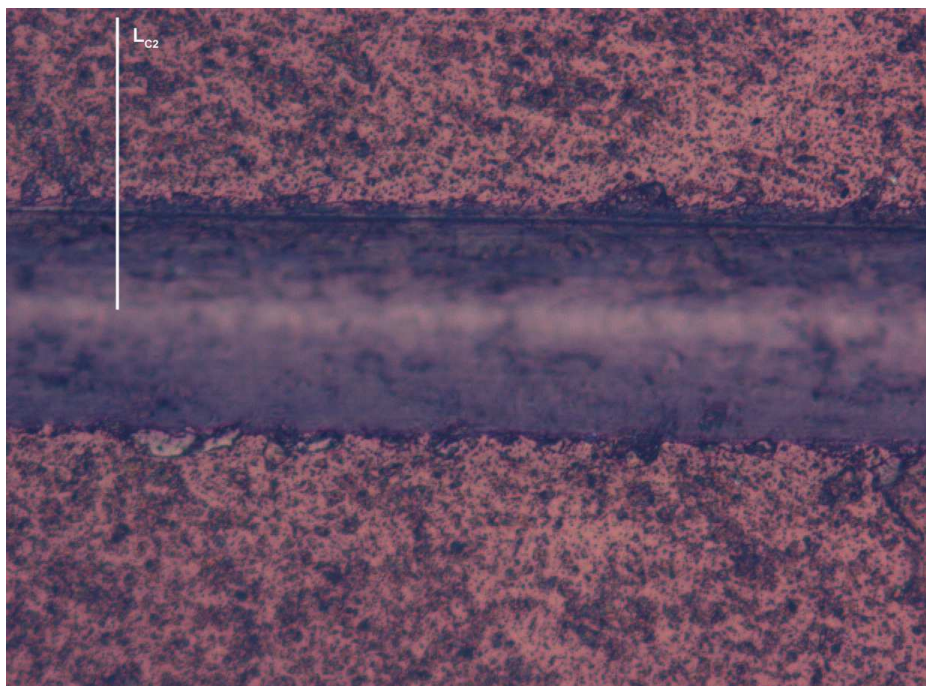


Vrstva 8, substrát Vanadis 4

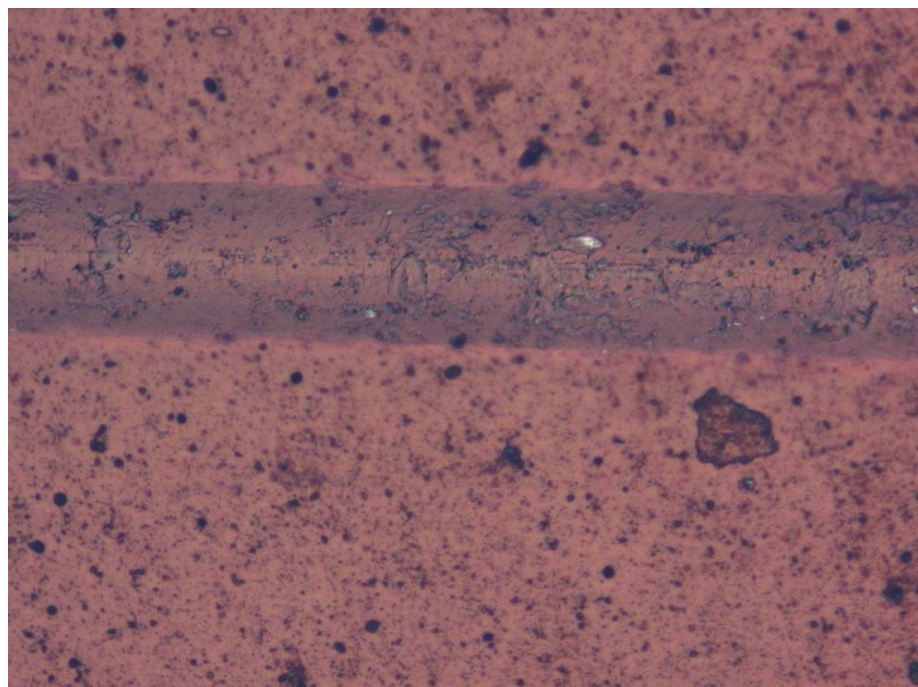
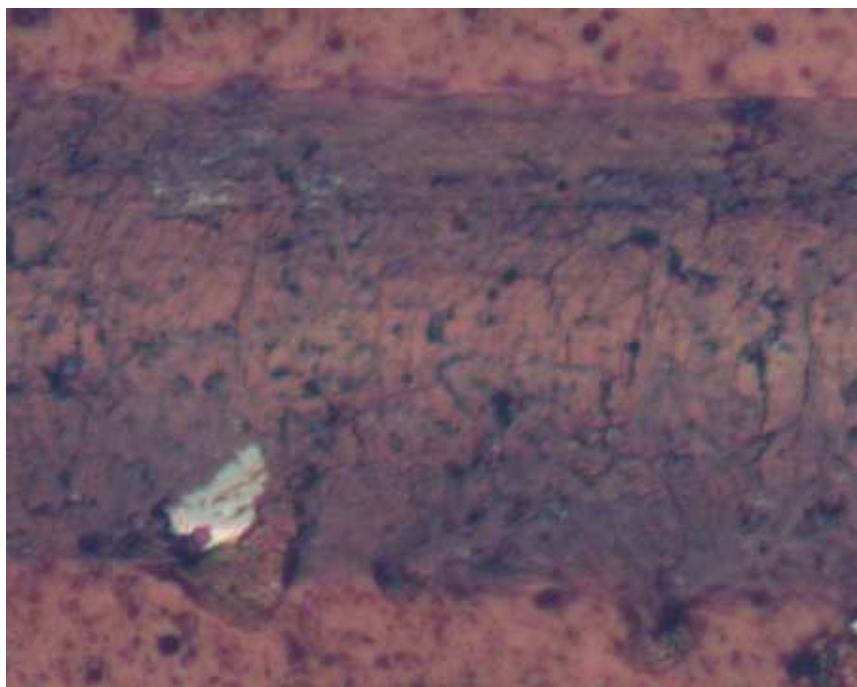
Príloha č. 3 – SCRATCH TEST

Vrstva 2, substrát Vanadis 4

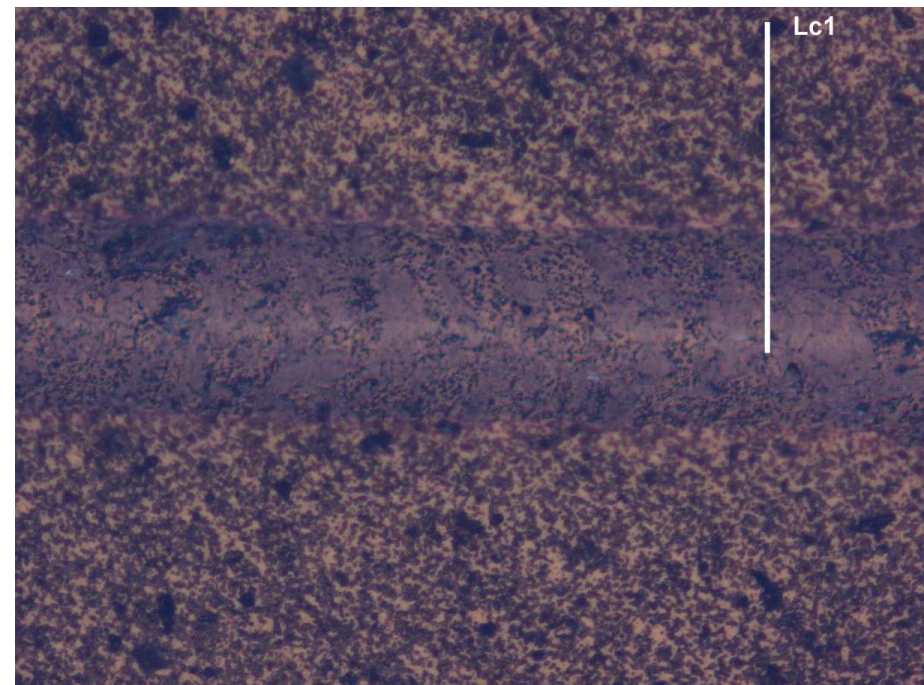
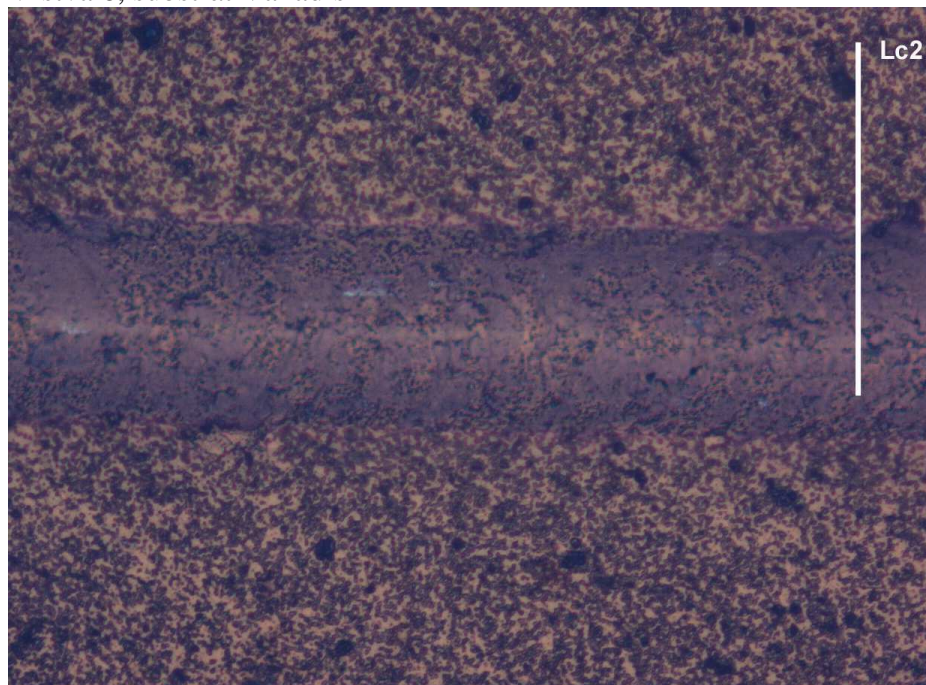




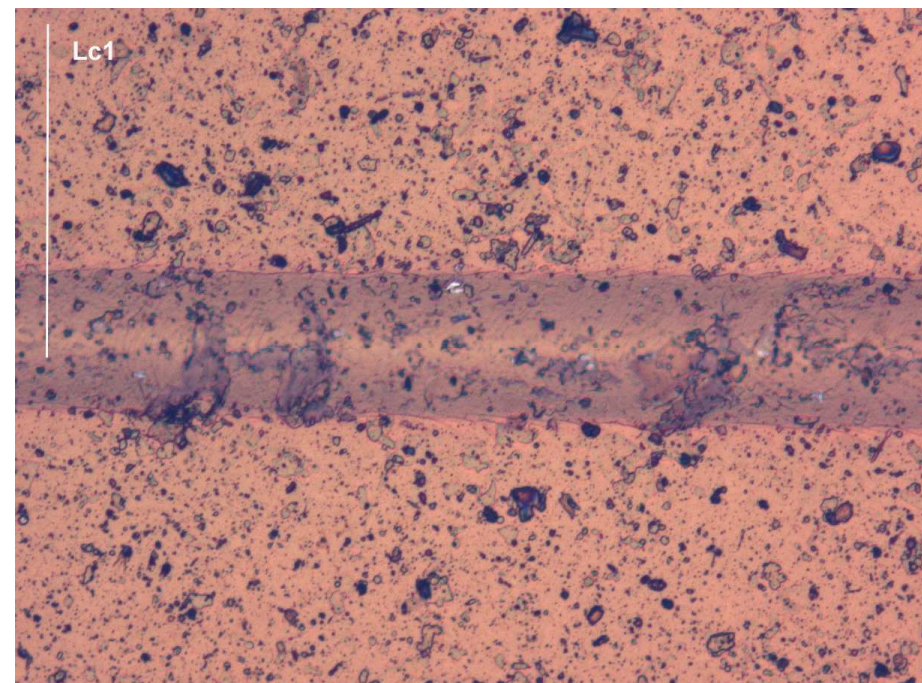
Vrstva 2, substrát Sverker 21



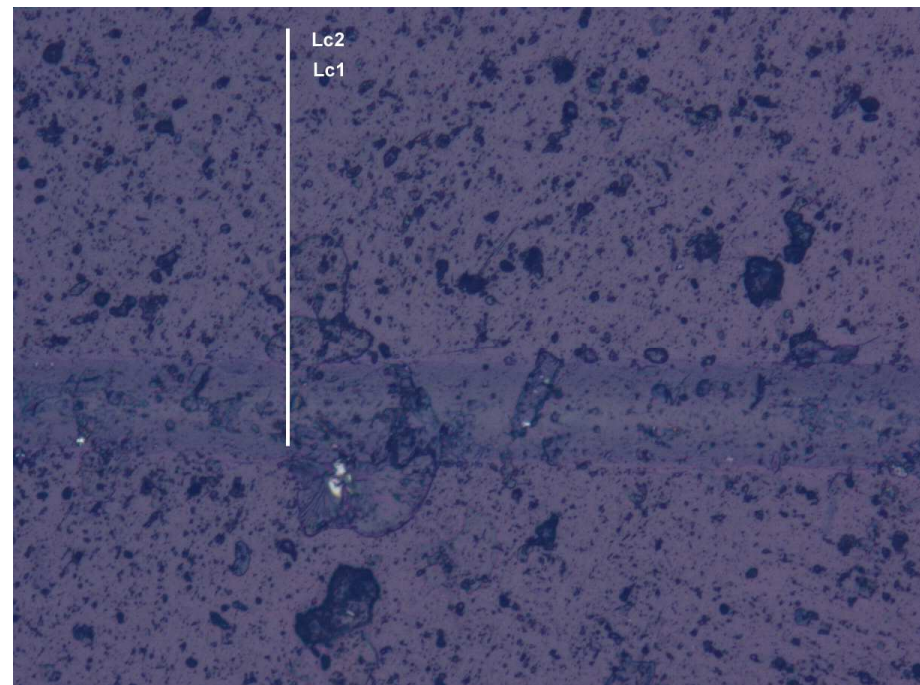
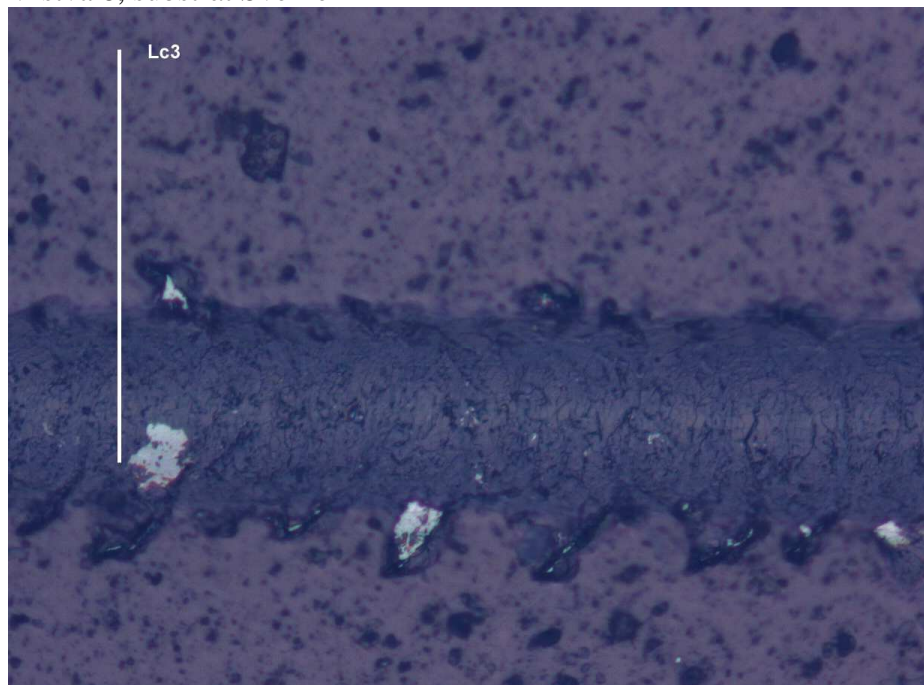
Vrstva 6, substrát Vanadis 4



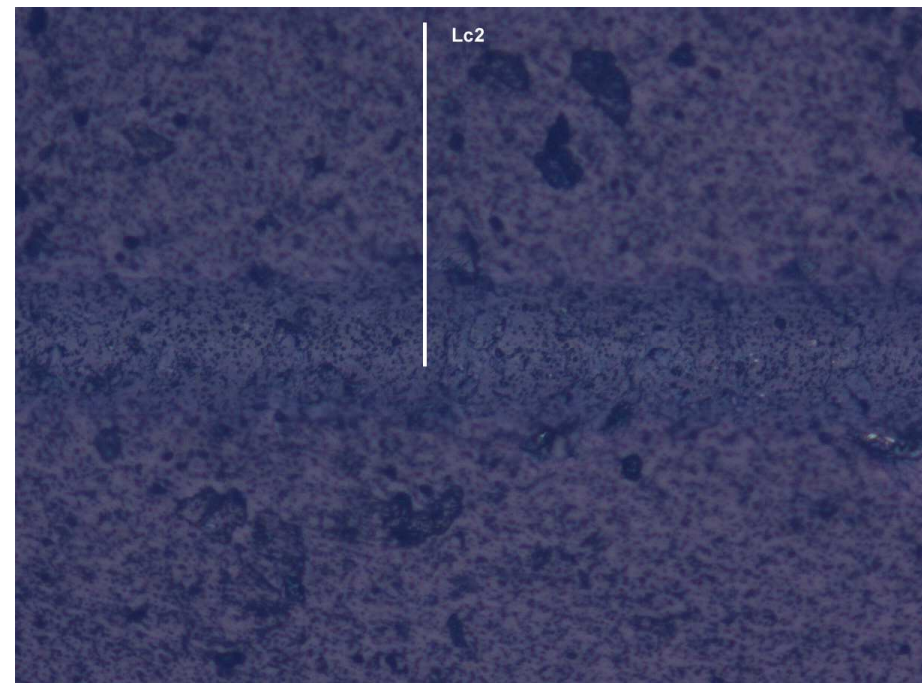
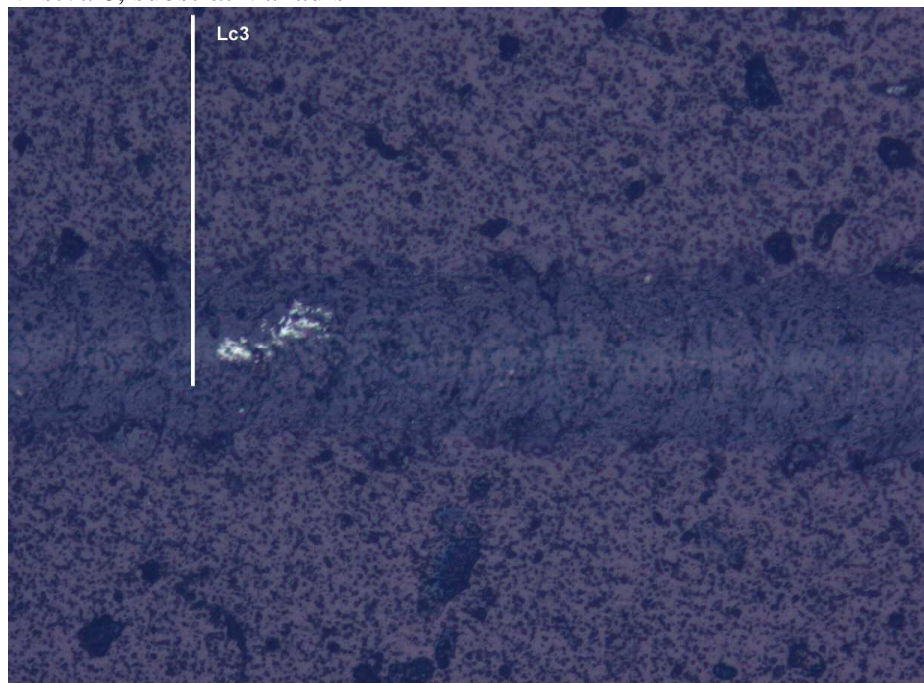
Vrstva 8, substrát Sverker 21

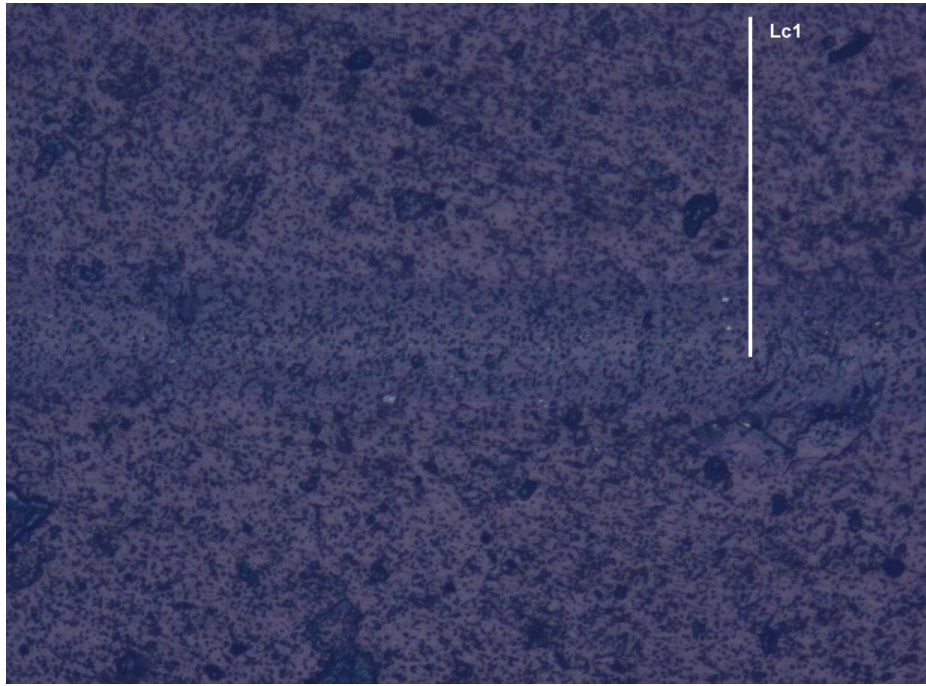


Vrstva 8, substrát Sverker 21

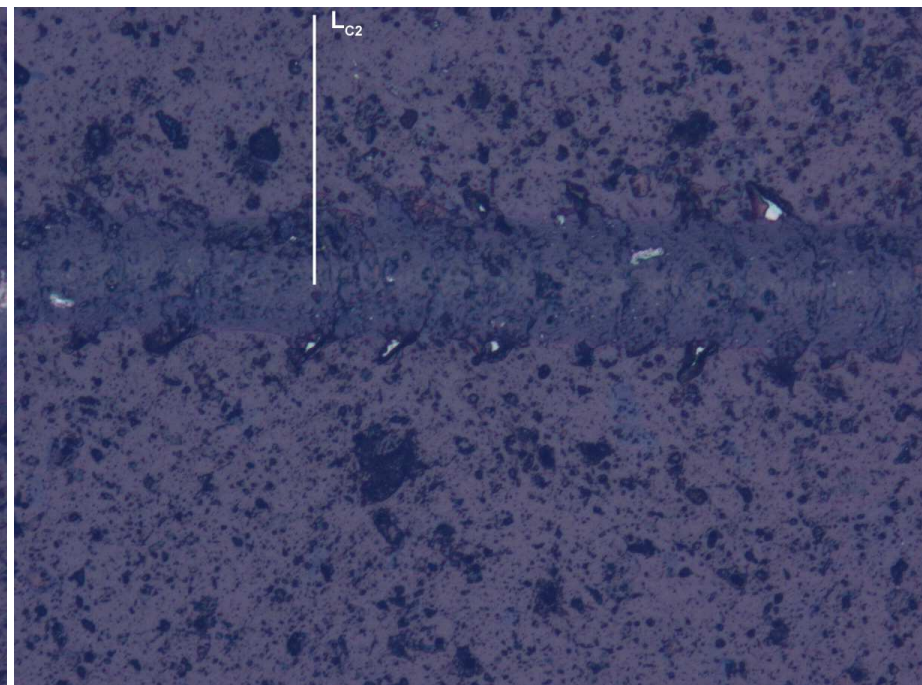
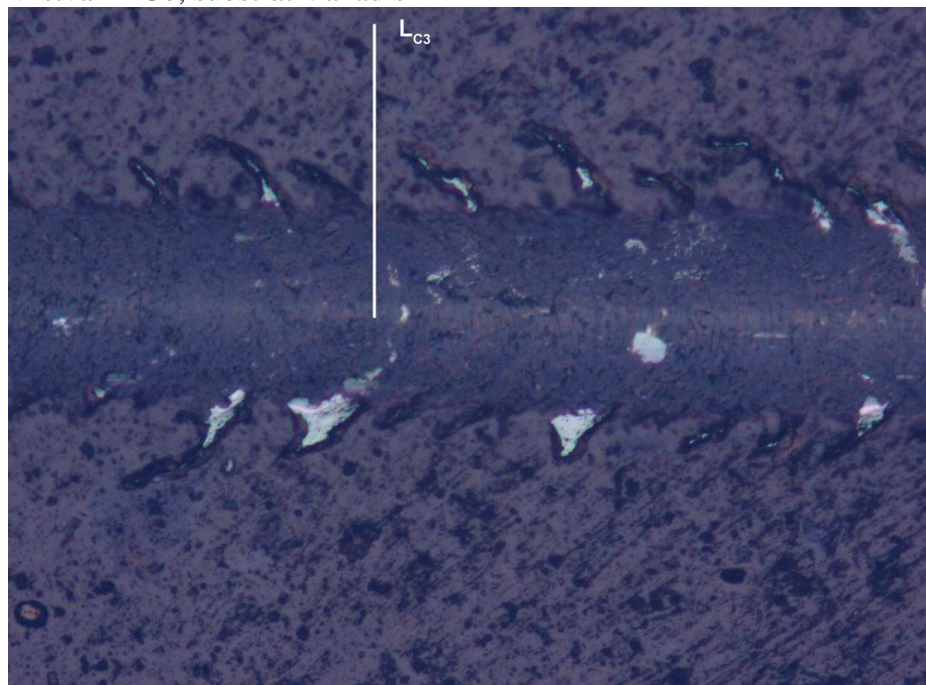


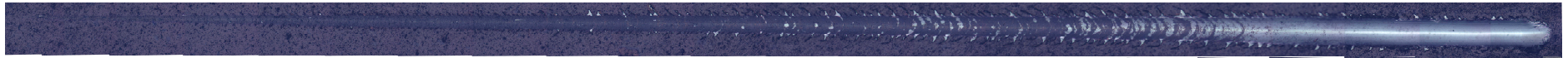
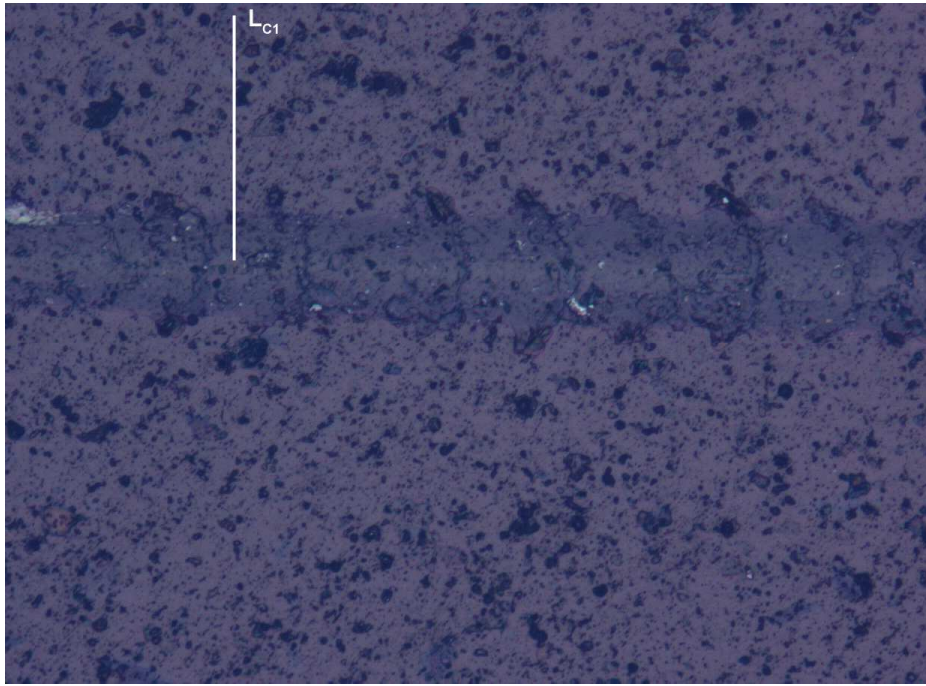
Vrstva 8, substrát Vanadis4





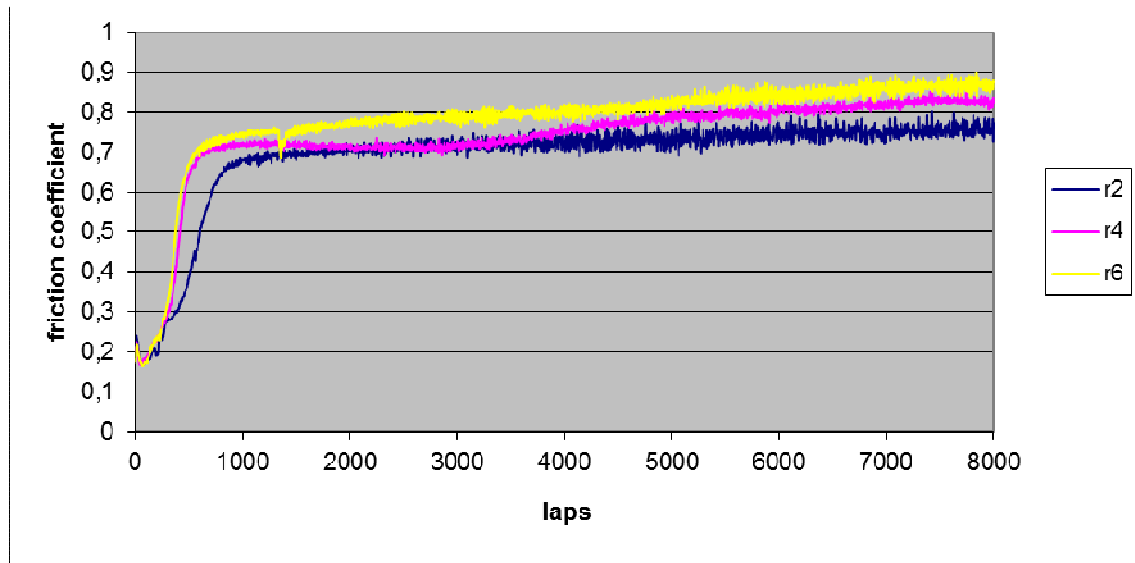
Vrstva nACo, substrát Vanadis 4



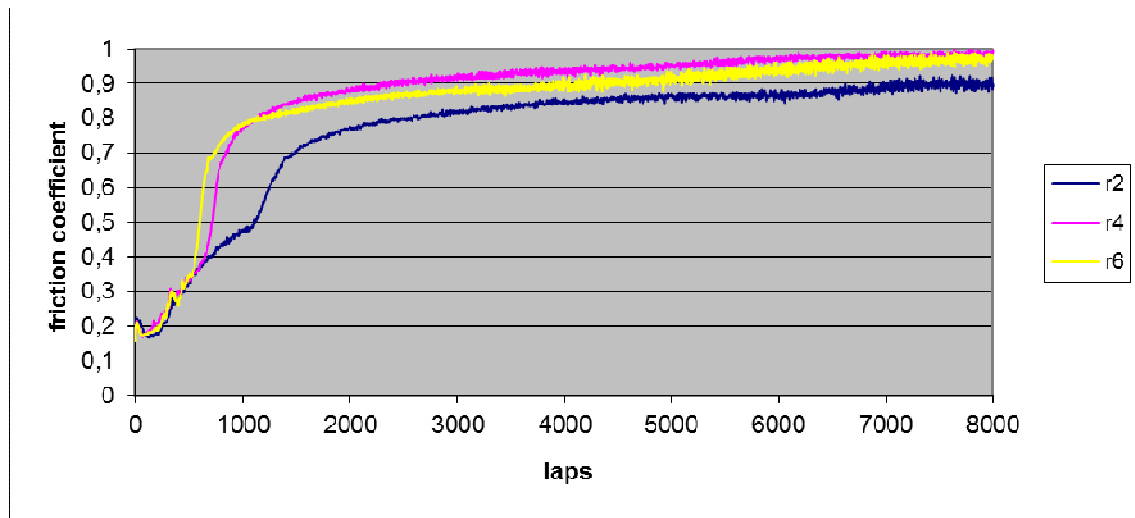


Príloha č. 4 PIN-ON-DISC TEST

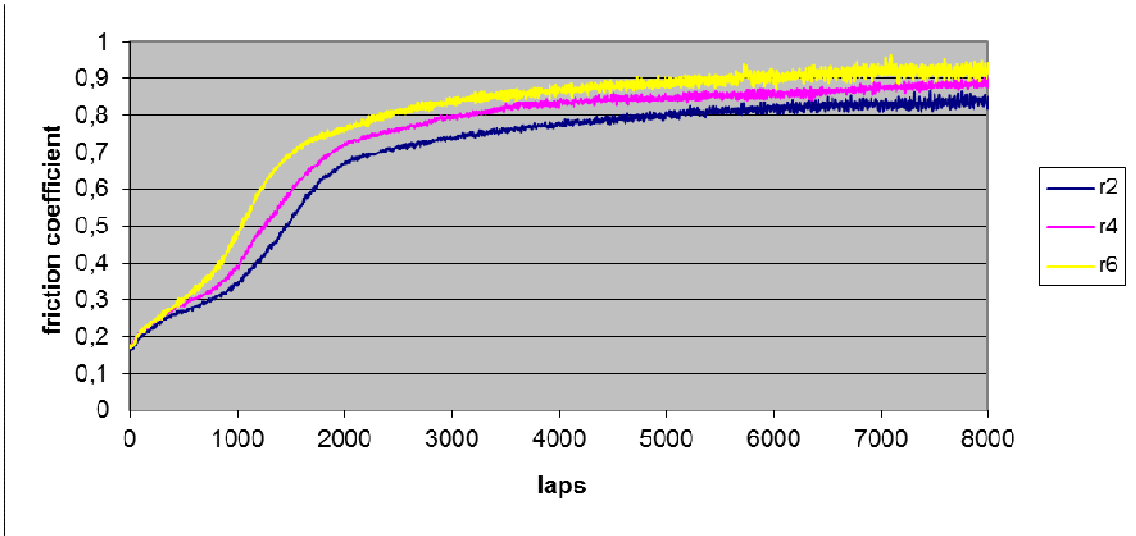
Vrstva 2 Vanadis 4



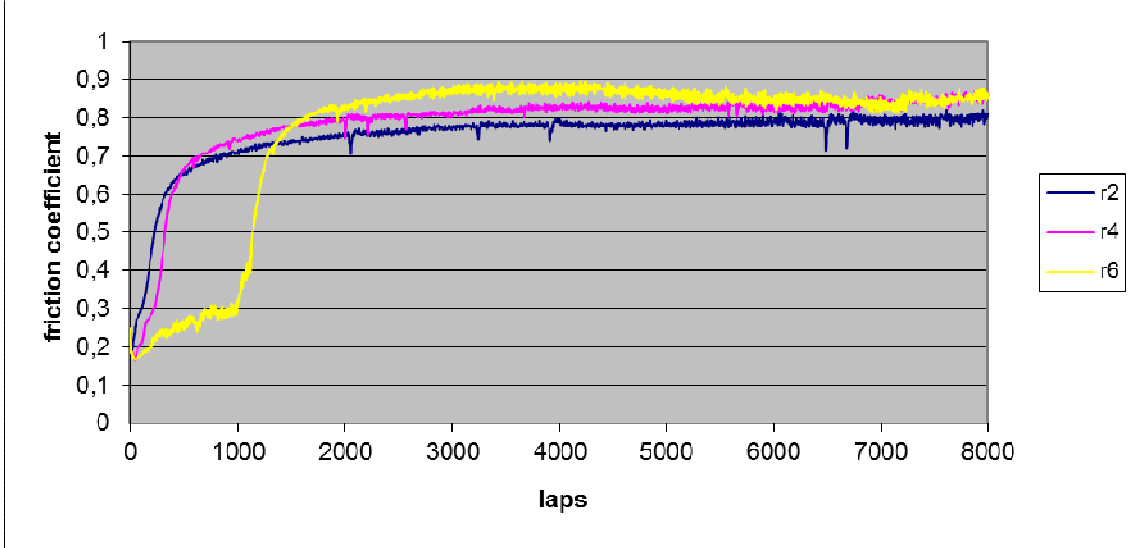
Vrstva 2, Sverker 21



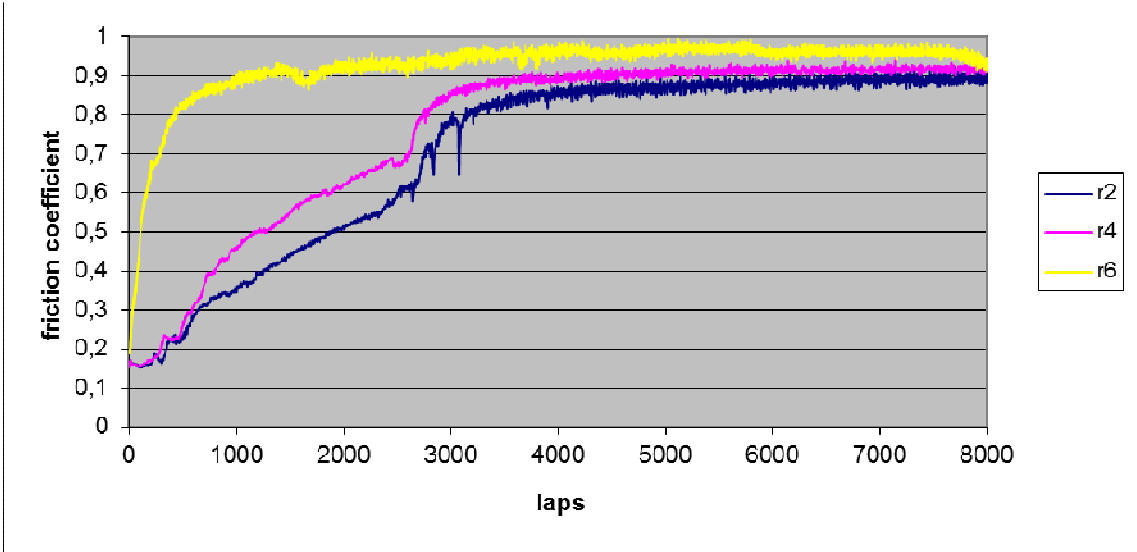
Vrstva 6, Vanadis 4



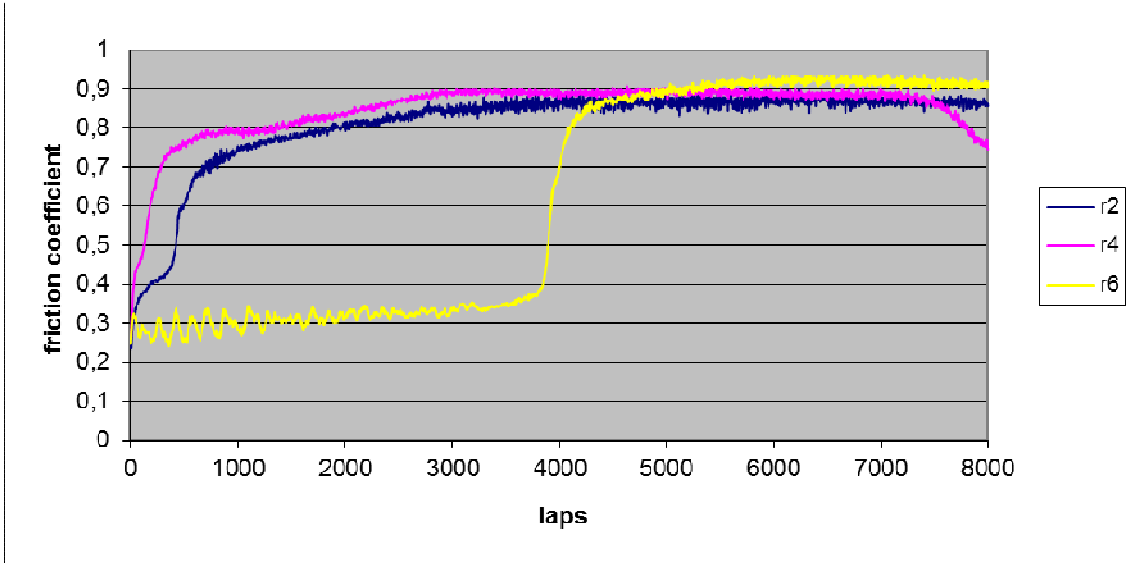
Vrstva 6, Sverker 21



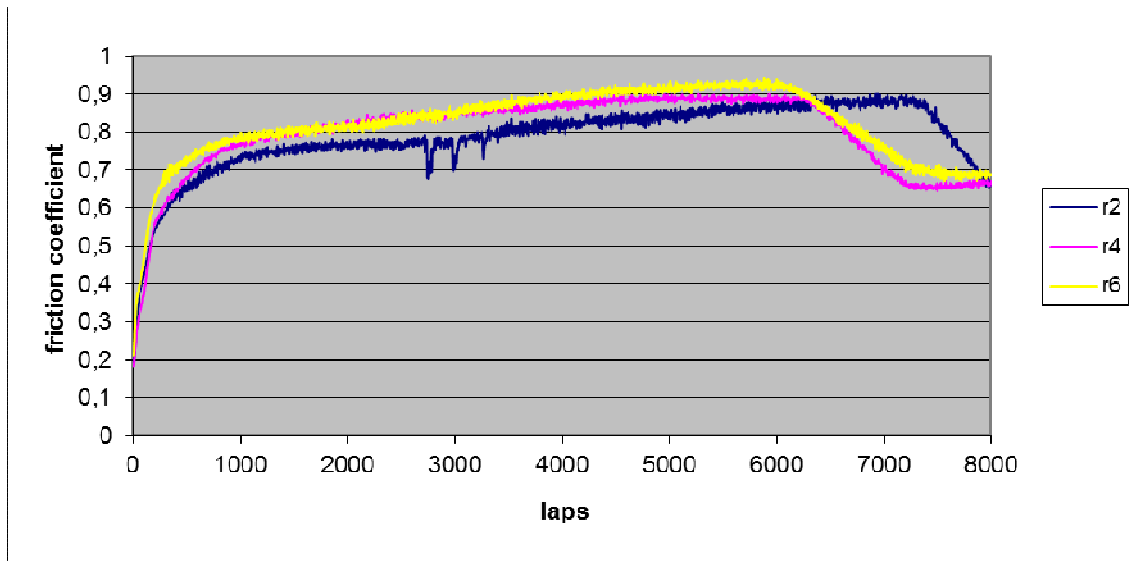
Vrstva 8, Vanadis 4



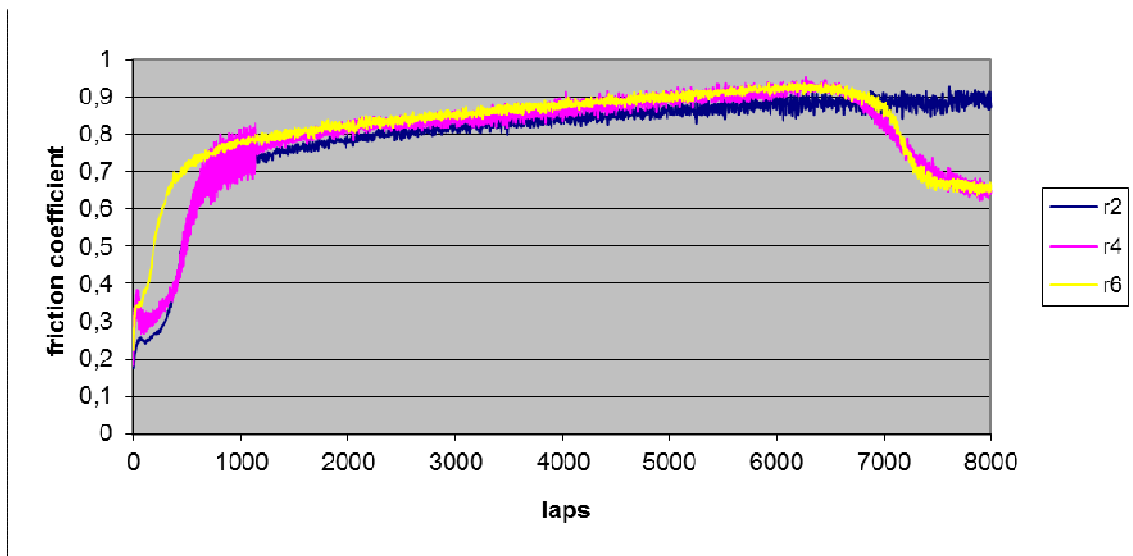
Vrstva 8, Sverker 21

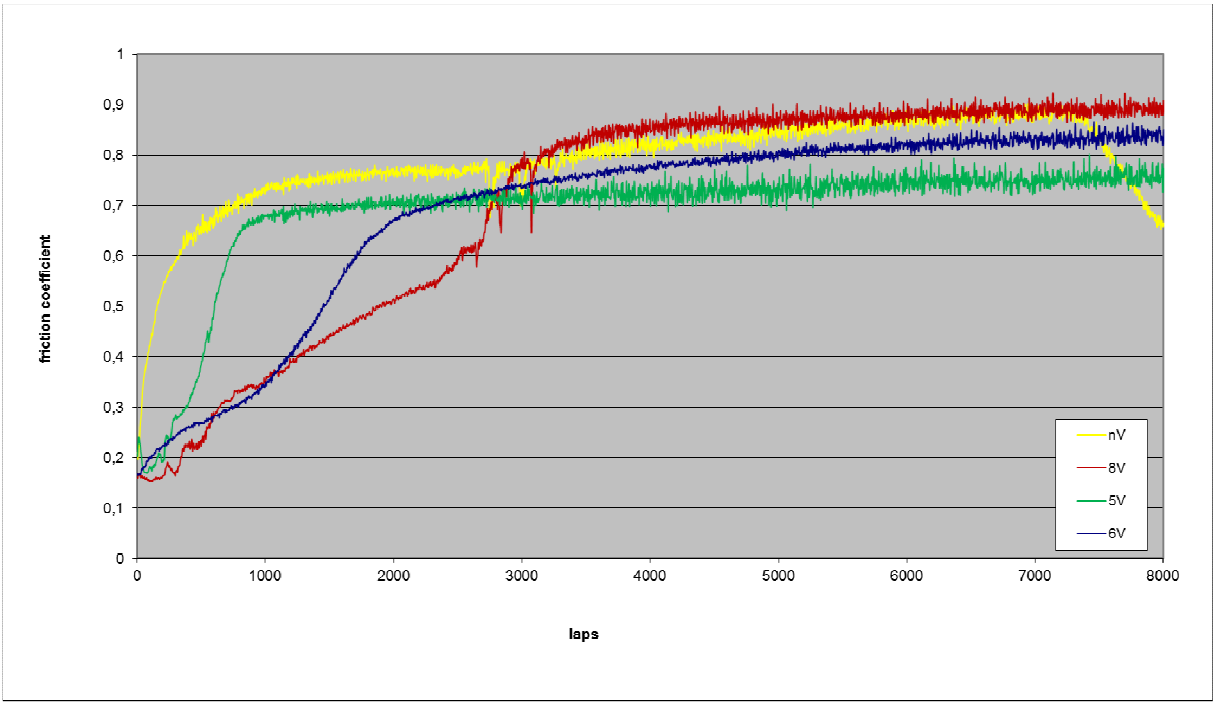
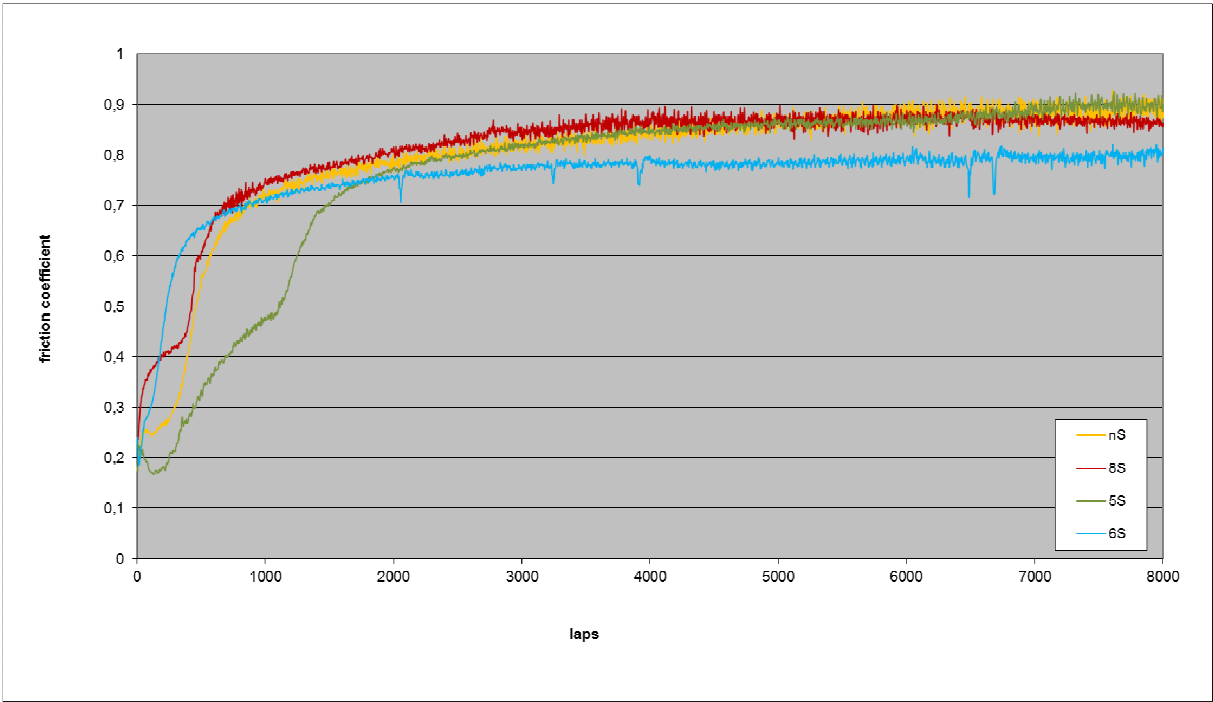


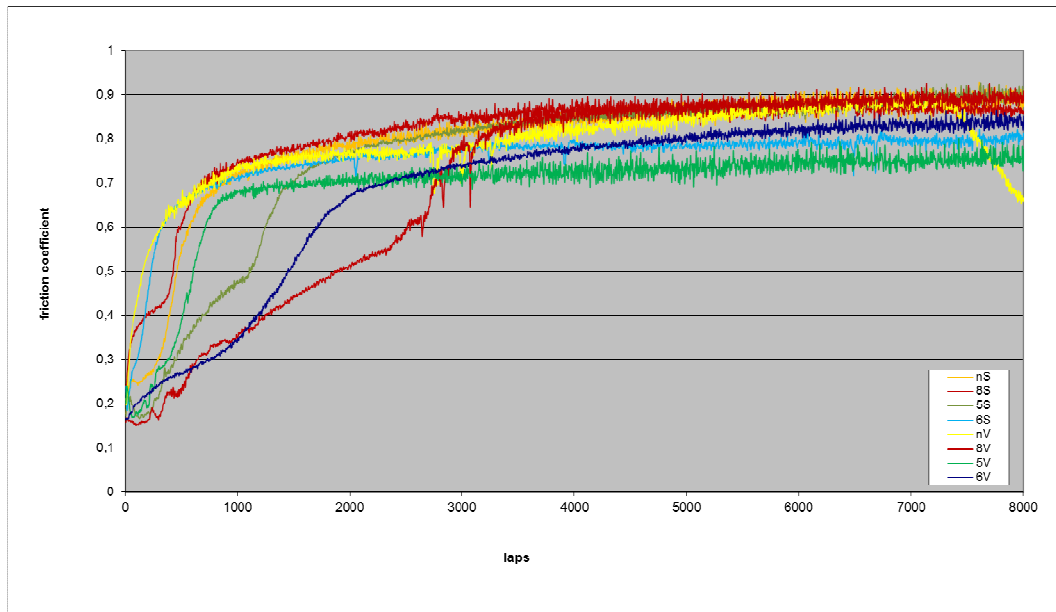
nACo , Vanadis 4



nACo , Sverker 21

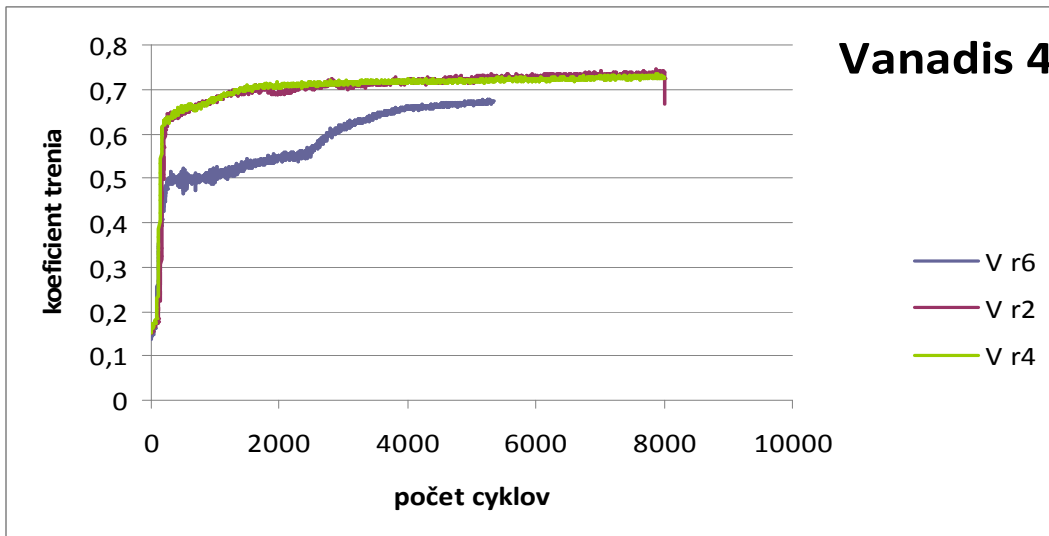




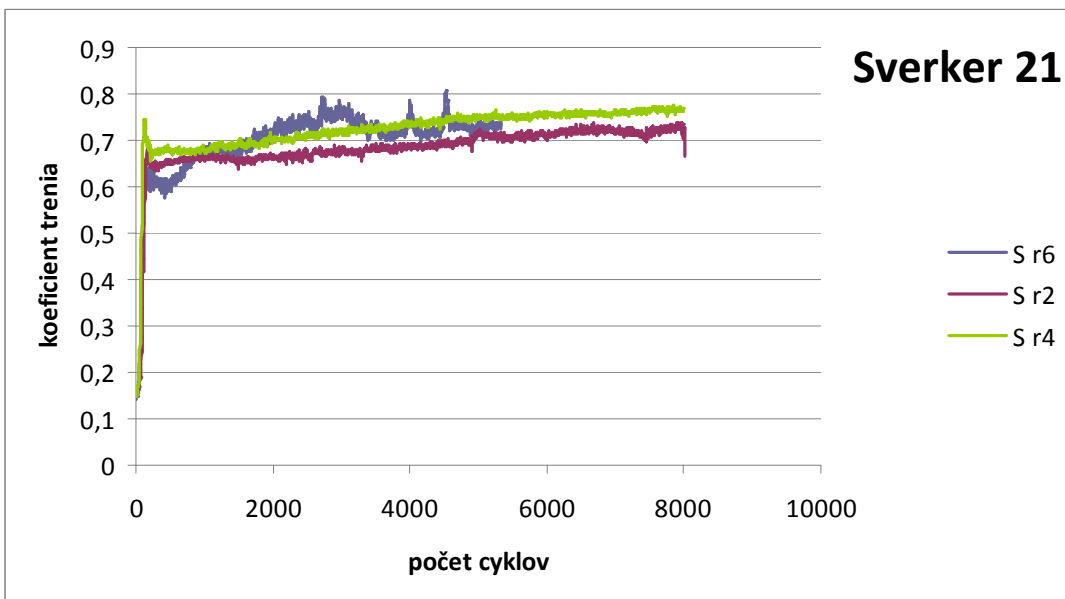


nV	Mean	Std. Dev.		
r2				
r4	0,799	0,106		
r6	0,821	0,097	0,810	0,102
nS	Mean	Std. Dev.		
r2				
r4	0,548	0,180		
r4b	0,840	0,072		
r4 drheM	0,840	0,072		
r6	0,822	0,108	0,763	0,108
8V	Mean	Std. Dev.		
r2				
r4	0,759	0,223		
r6	0,922	0,092	0,841	0,157
8S	Mean	Std. Dev.		
r2				
r4	0,848	0,079		
r6	0,614	0,291	0,731	0,185
5S	Mean	Std. Dev.		
r2				
r4	0,868	0,195		
r6	0,845	0,180	0,856	0,188
6V	Mean	Std. Dev.		
r2				
r4	0,737	0,197		
r6	0,782	0,198	0,759	0,198
6S	Mean	Std. Dev.		
r2				
r4				
r6	0,764	0,208	0,764	0,208
5V	Mean	Std. Dev.		
r2				
r4	0,734	0,122		
r6	0,778	0,127	0,756	0,125

	Mean	Šírka drážky	Šírka drážky OM	Hĺbka drážky
5V	0,734 ± 0,124	251 ± 20	181,78 ± 35	1,79 ± 0,14
5S	0,826 ± 0,187	264 ± 22	179,79 ± 6	1,85 ± 0,18
6V	0,736 ± 0,18			
6S	0,768 ± 0,136	206 ± 20	146,84 ± 15	1,49 ± 0,10
8V	0,796 ± 0,183	300 ± 13	258,11 ± 20	2,33 ± 0,12
8S	0,758 ± 0,161	319 ± 30	295,65 ± 30	2,47 ± 0,17
nV	0,803 ± 0,98	312 ± 25	272,37 ± 26	2,23 ± 0,07
nS	0,820 ± 0,106	310 ± 21	281,24 ± 19	2,24 ± 0,11

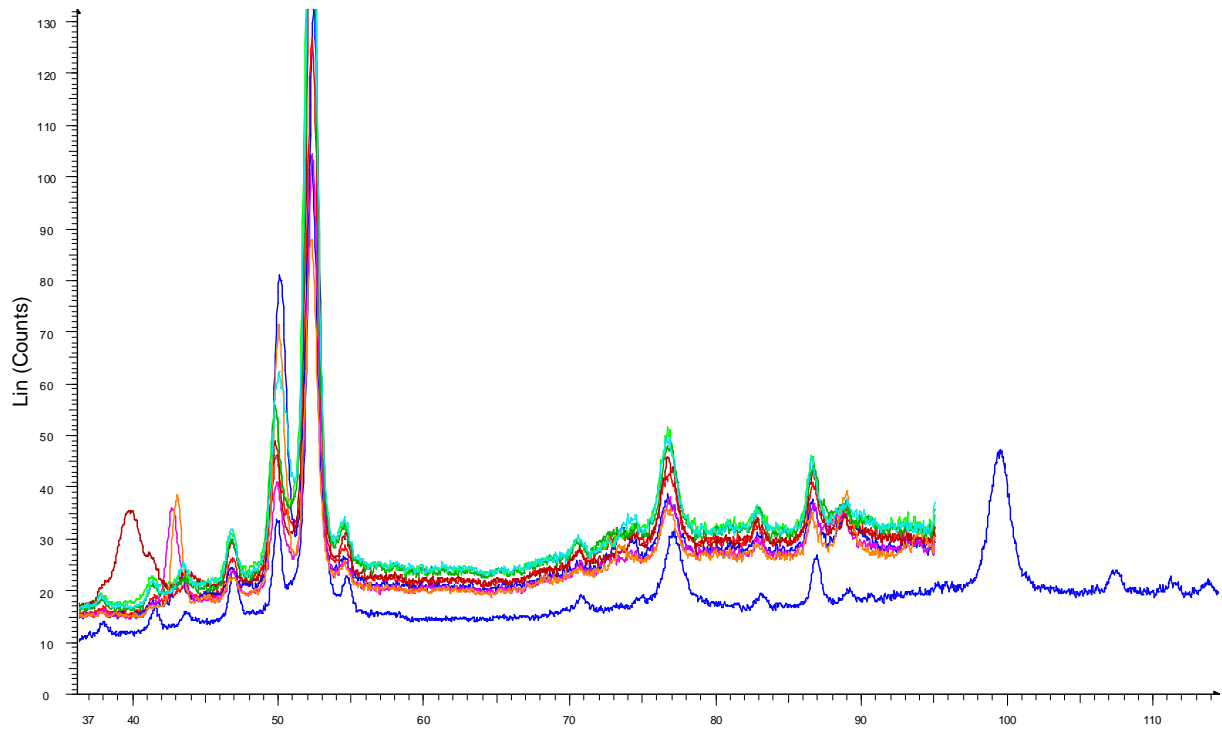


Vanadis4	Start	Min	Max	Mean	Std. Dev.
r2	0,135	0,135	0,744	0,699	0,078
r4	0,143	0,143	0,734	0,701	0,069
r6	0,123	0,123	0,704	0,613	0,090

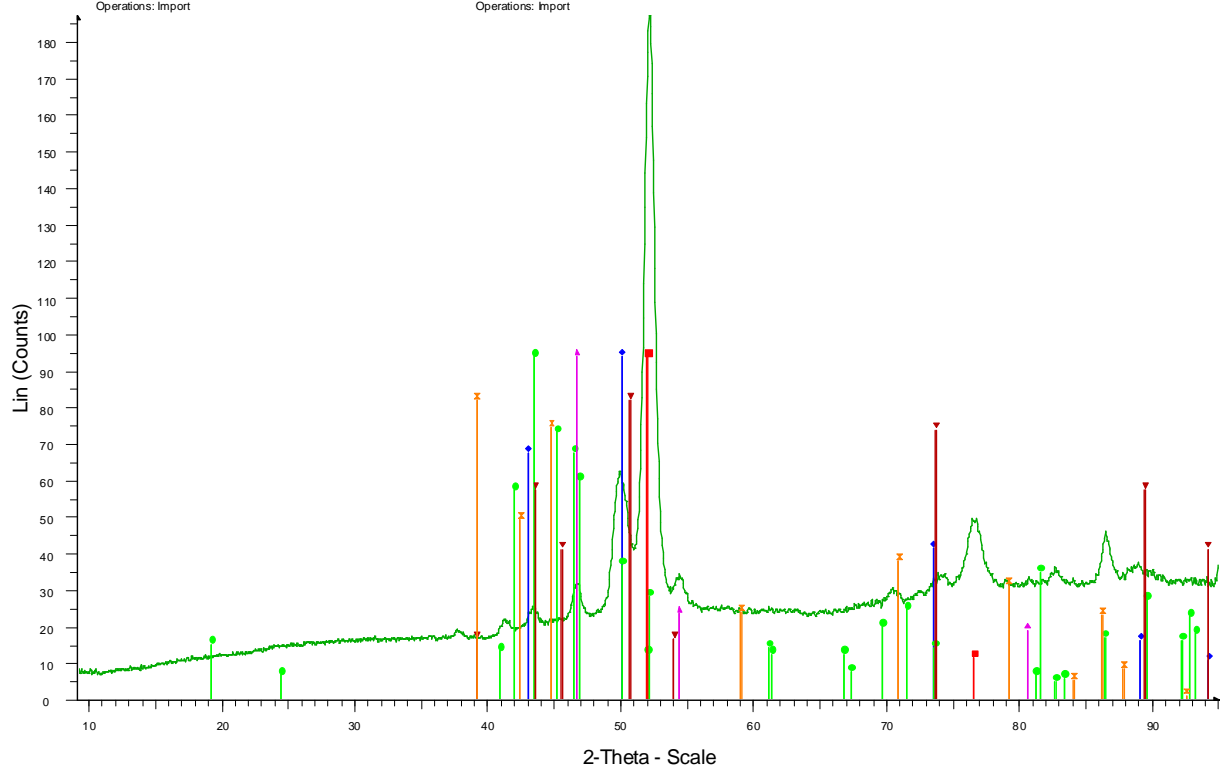


Sverker 21	Start	Min	Max	Mean	Std. Dev.
r2	0,146	0,146	0,739	0,682	0,060
r4	0,138	0,138	0,775	0,723	0,060
r6	0,144	0,141	0,900	0,728	0,081

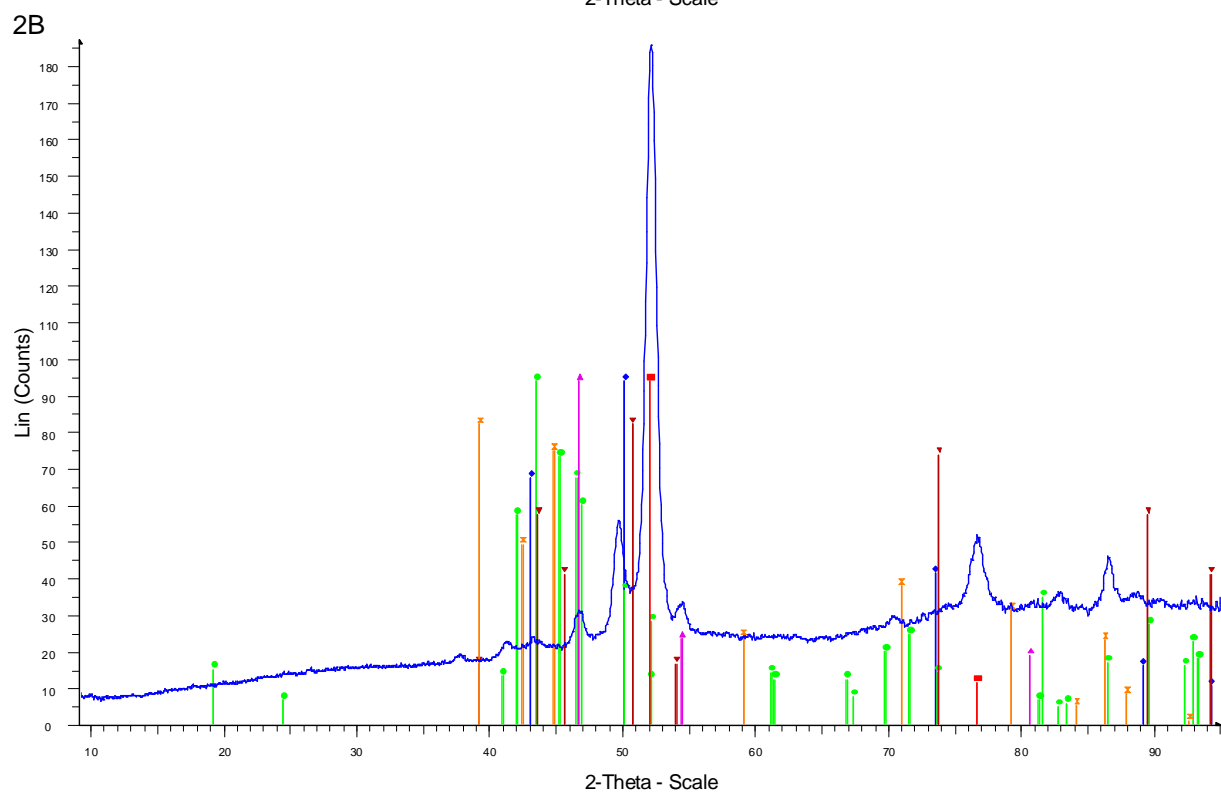
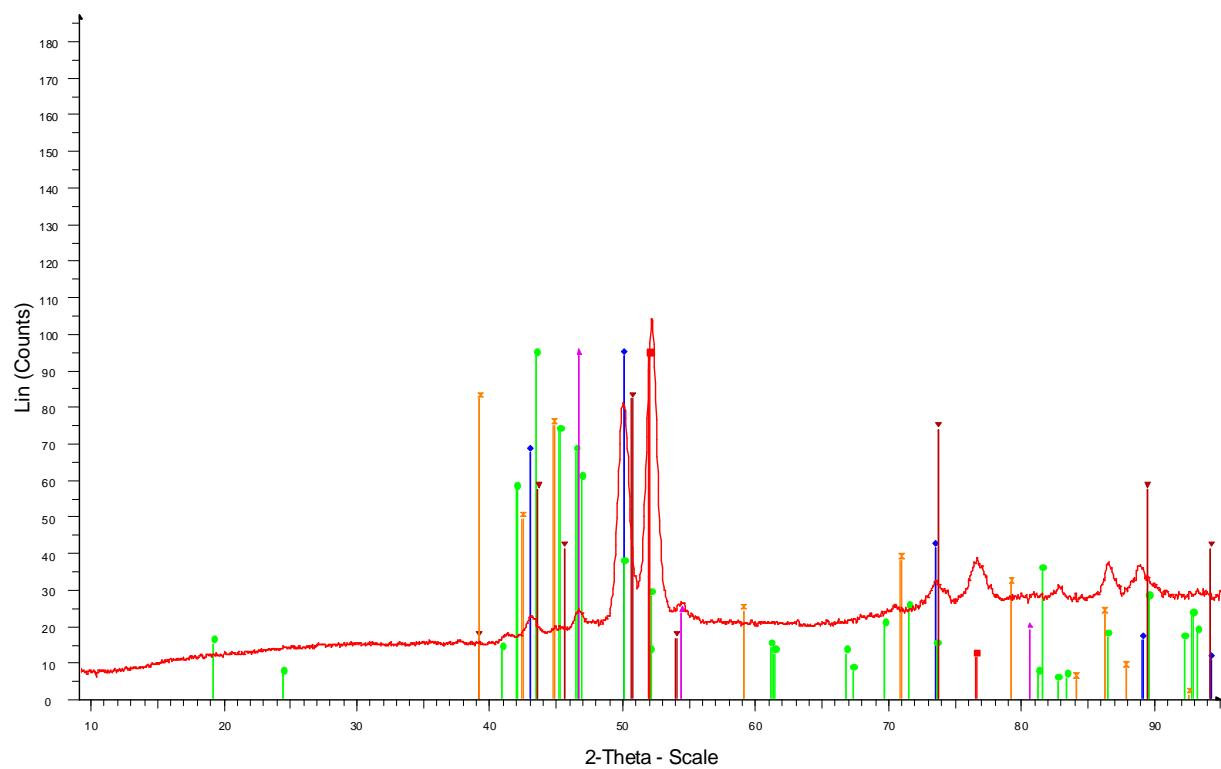
Príloha č. 5 – rtg. difrakcia
2.Etapa

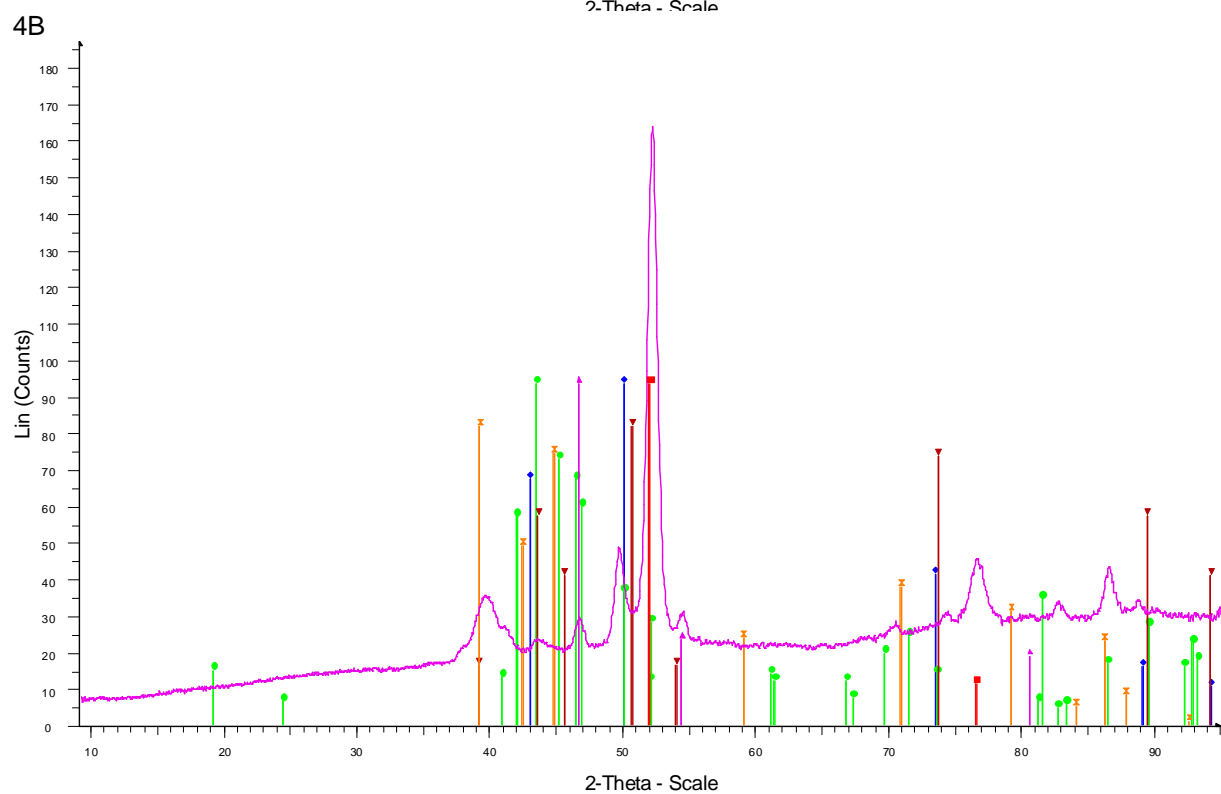
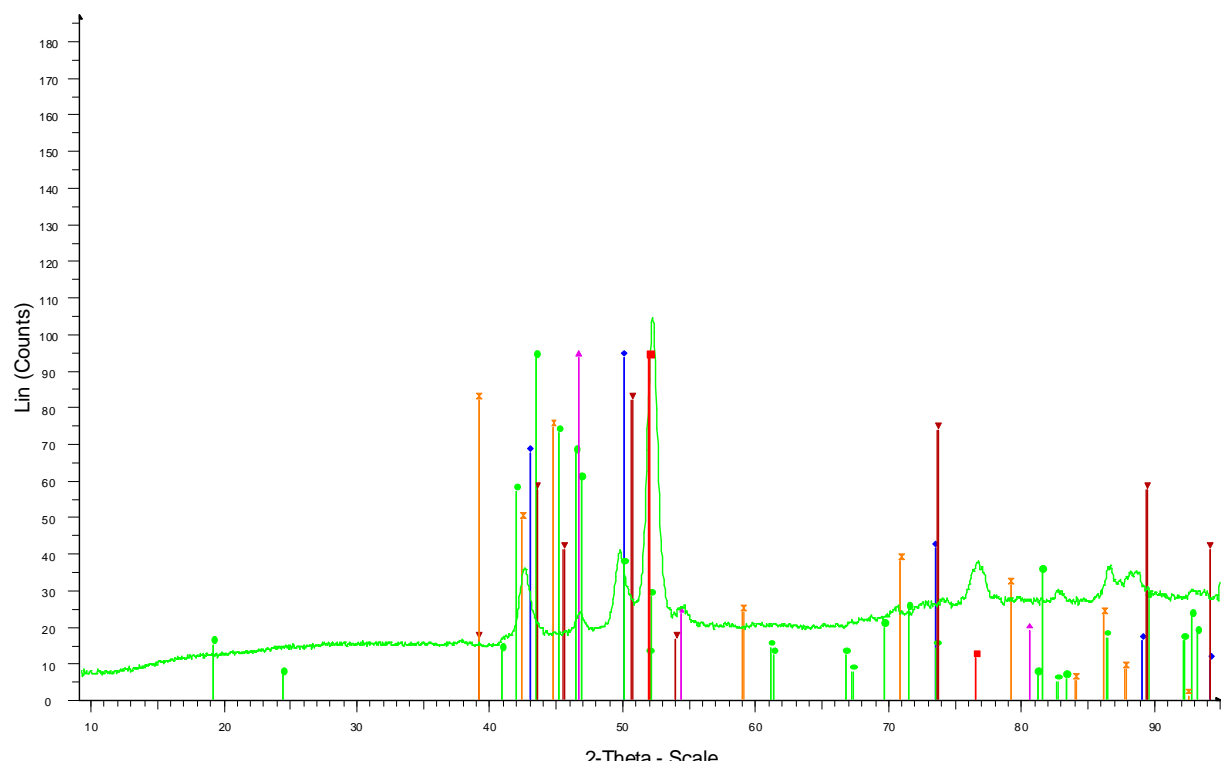


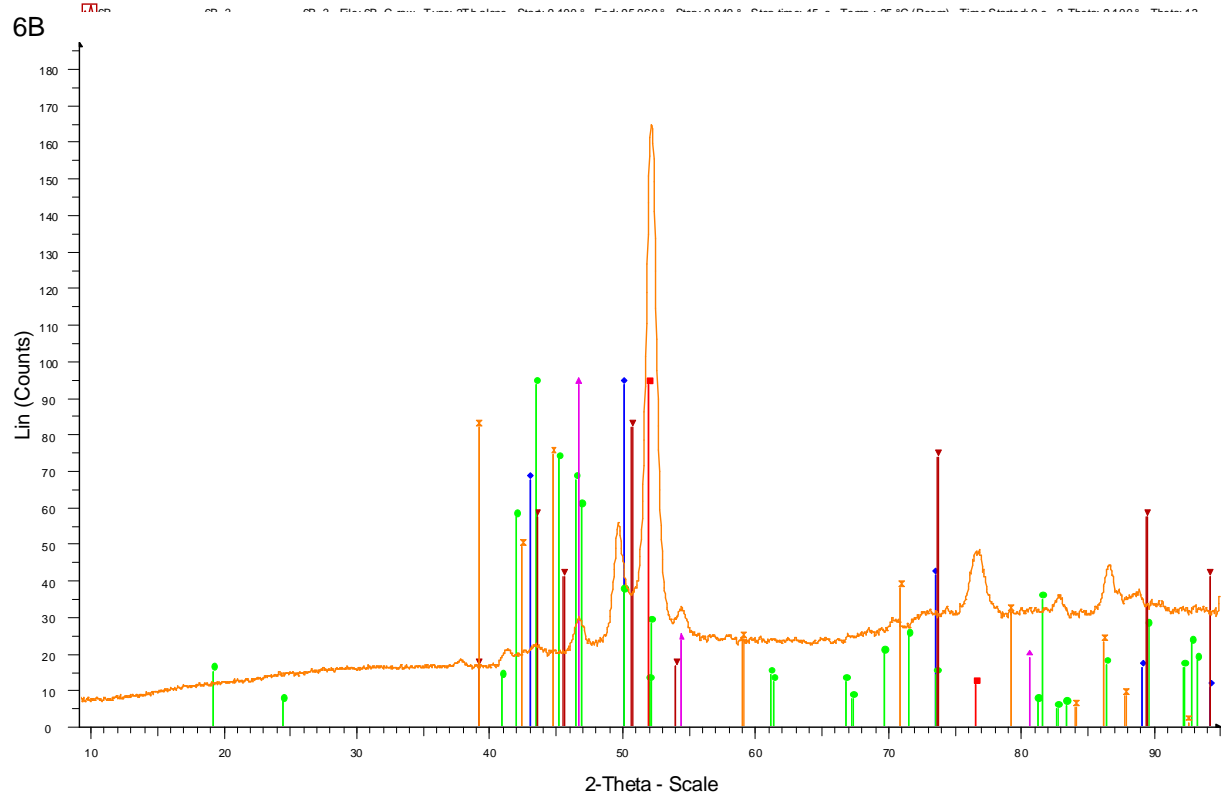
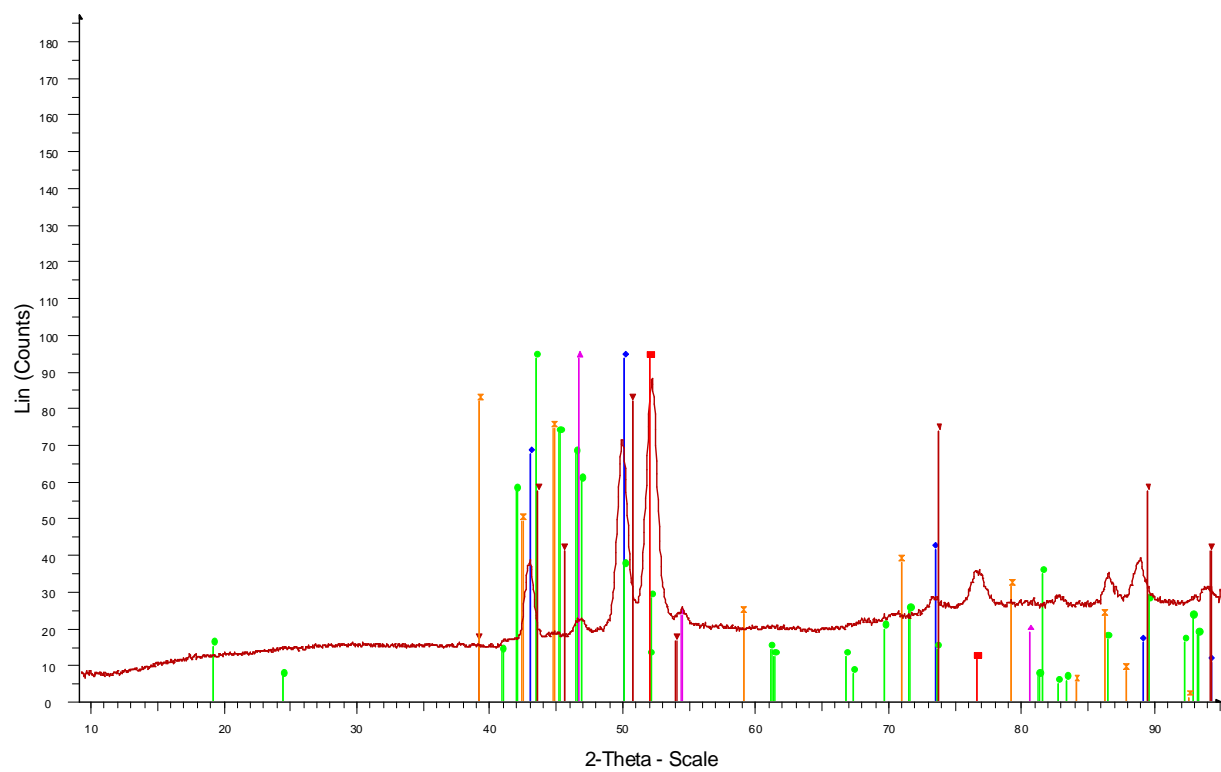
■ 19830 19830. ? 19830. ? - File: 19830_ ■ 4B 4B. ? 4B. ? - File: 4B_C.raw - Ty ■ 1B 1B. ? 1B. ? - File: 1B_C.raw - Ty
 Operations: Range Op. Merge | Import Operations: Import Operations: Import
■ 8B 8B. ? 8B. ? - File: 8B_C.raw - Ty ■ 5B 5B. ? 5B. ? - File: 5B_c.raw - Typ Operations: Import
 Operations: Import Operations: Import Operations: Import Operations: Import
■ 2B 2B. ? 2B. ? - File: 2B_C.raw - Ty ■ 6B 6B. ? 6B. ? - File: 6B_C.raw - Ty Operations: Import
 Operations: Import Operations: Import Operations: Import Operations: Import
■ 3B 3B. ? 3B. ? - File: 3B_C.raw - Ty ■ 7B 7B. ? 7B. ? - File: 7B_C.raw - Ty Operations: Import
 Operations: Import Operations: Import

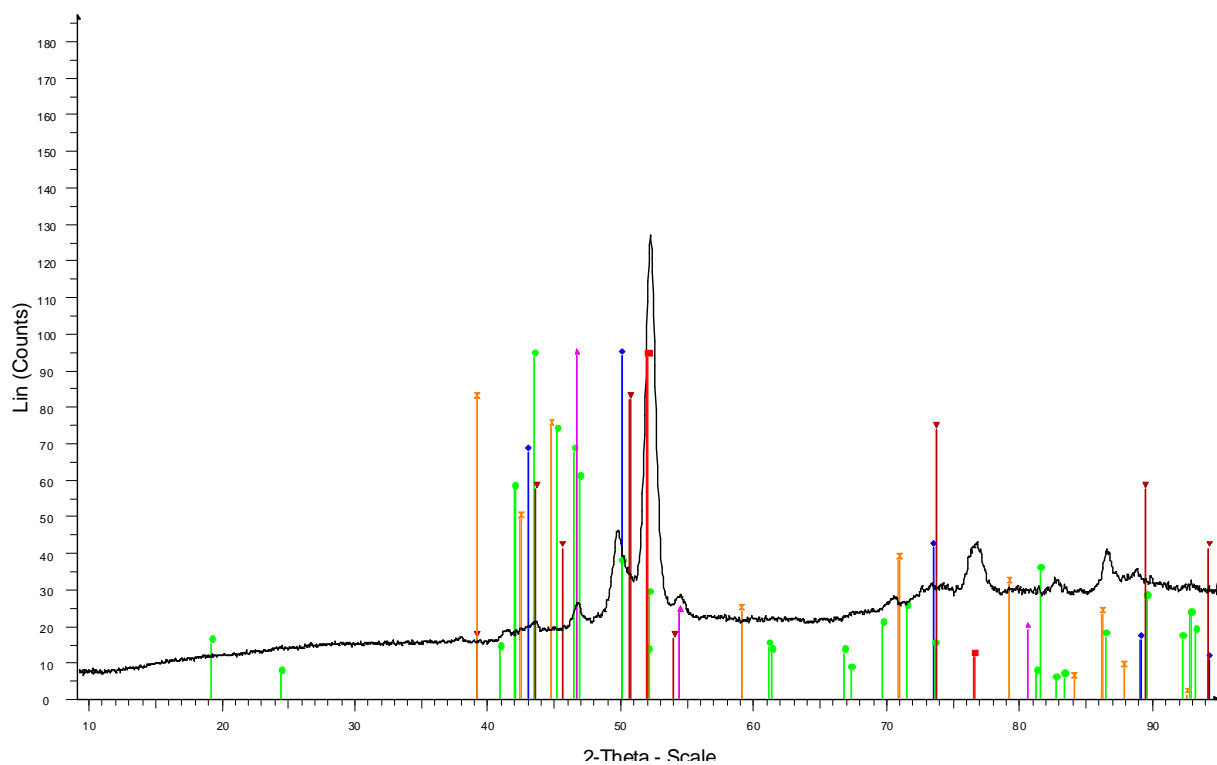


1B



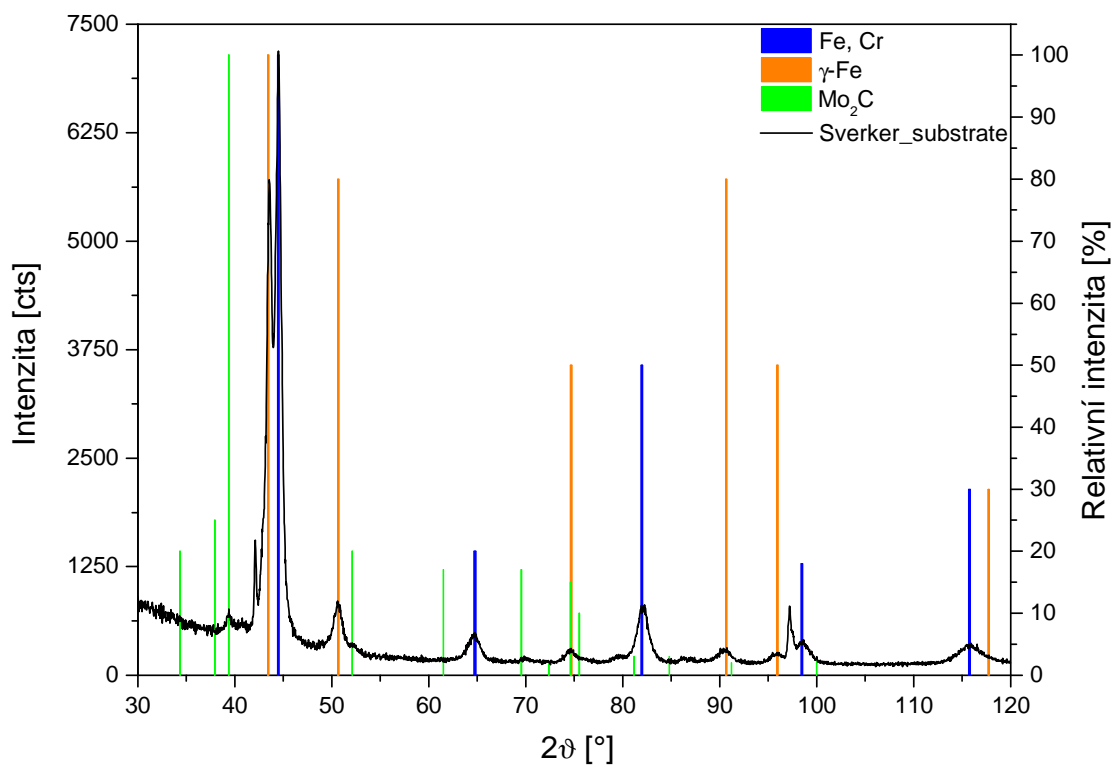




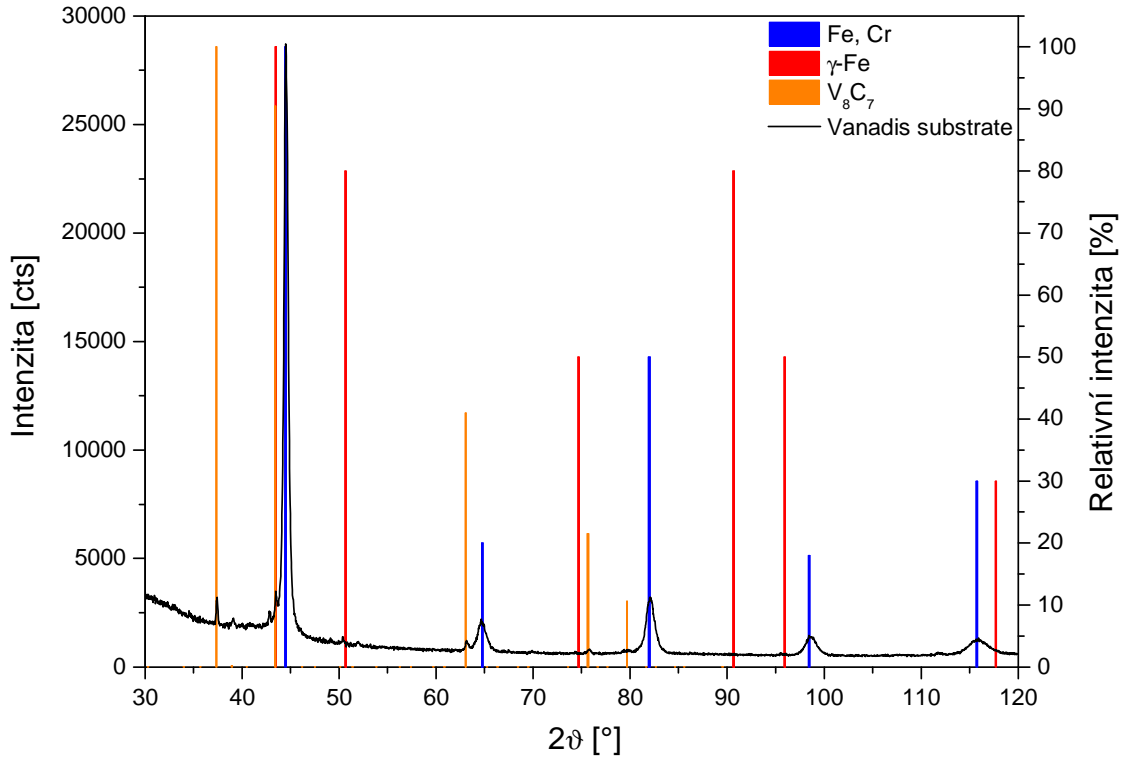


8B

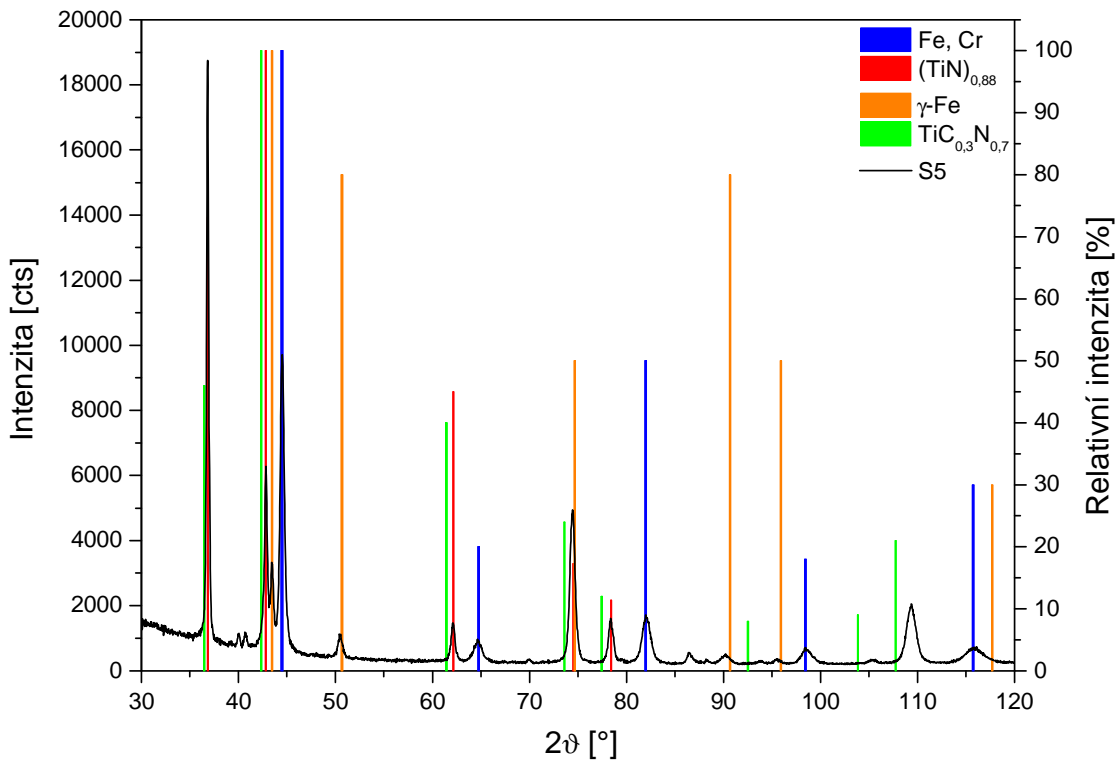
3.Etapa



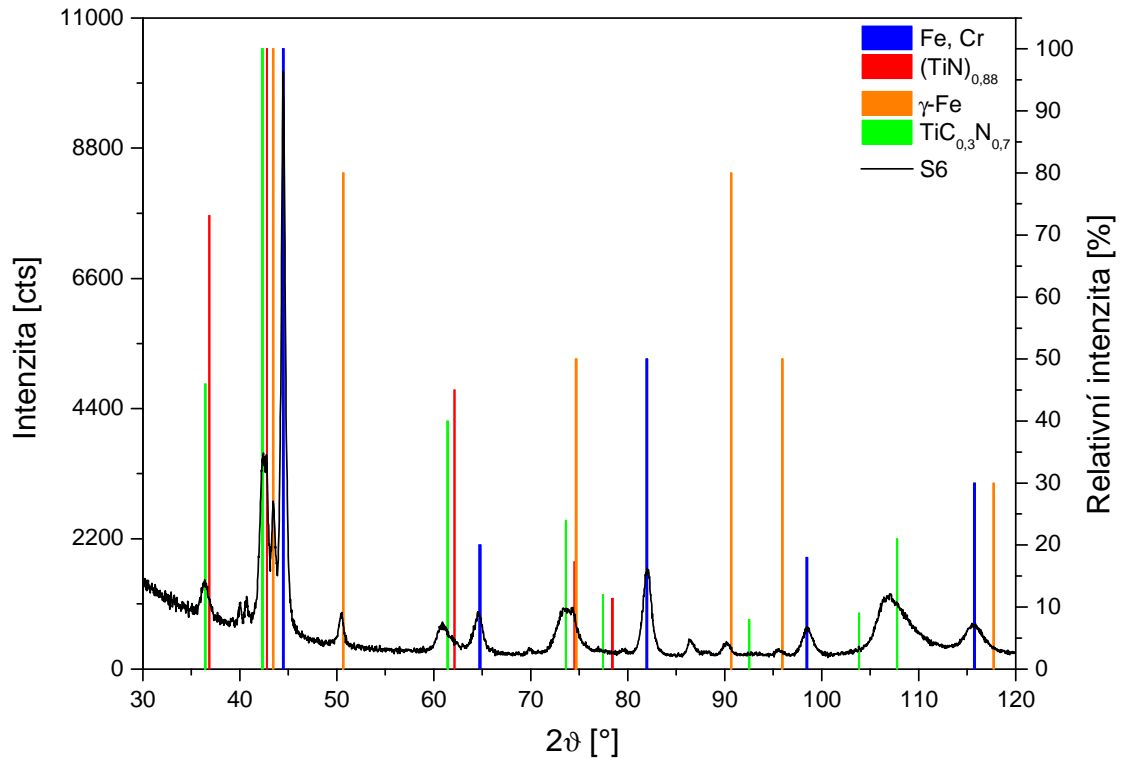
Obr. 1 Difraktogram substrátu Sverker 21 s identifikovanými fázemi



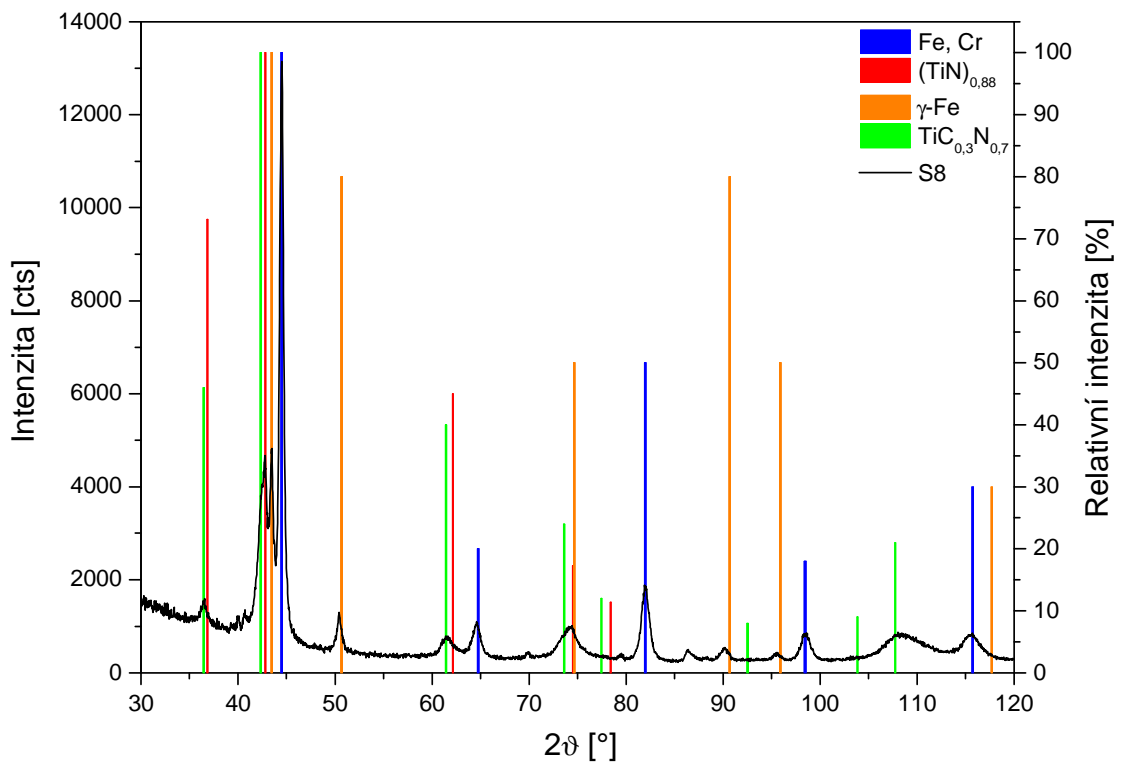
Obr. 2 Difraktogram substrátu Vanadis 4 s identifikovanými fázemi



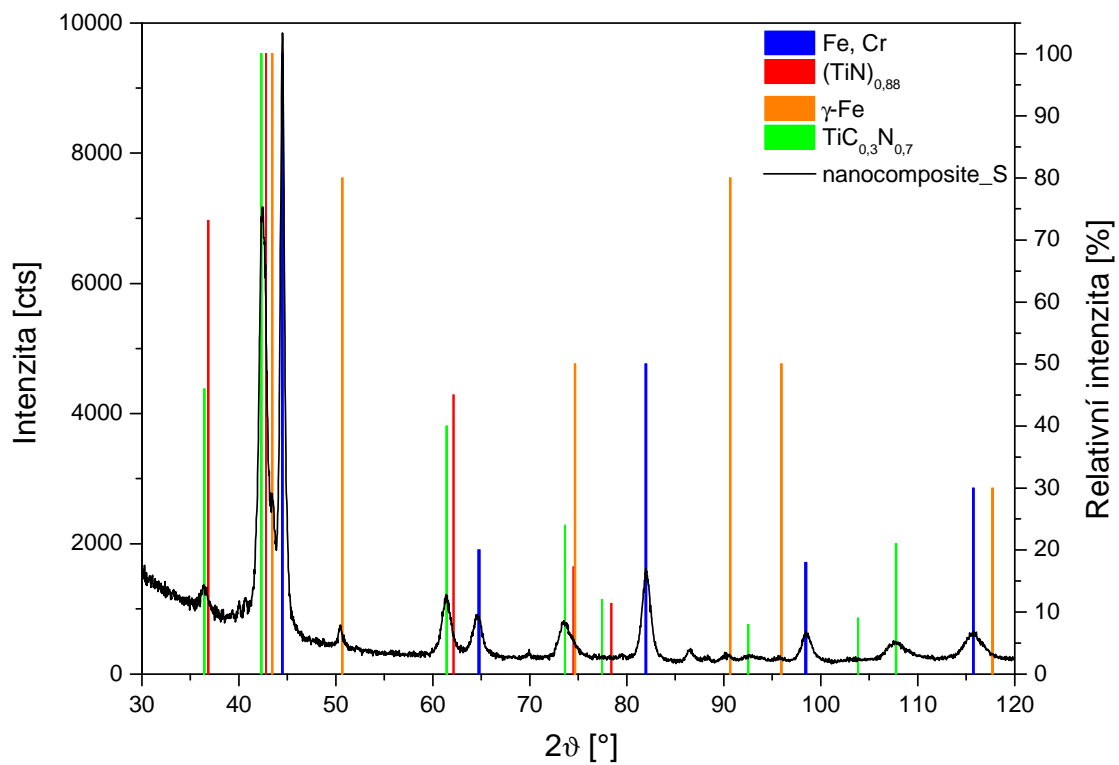
Obr. 3 Difraktogram vzorku S2 s identifikovanými fázemi



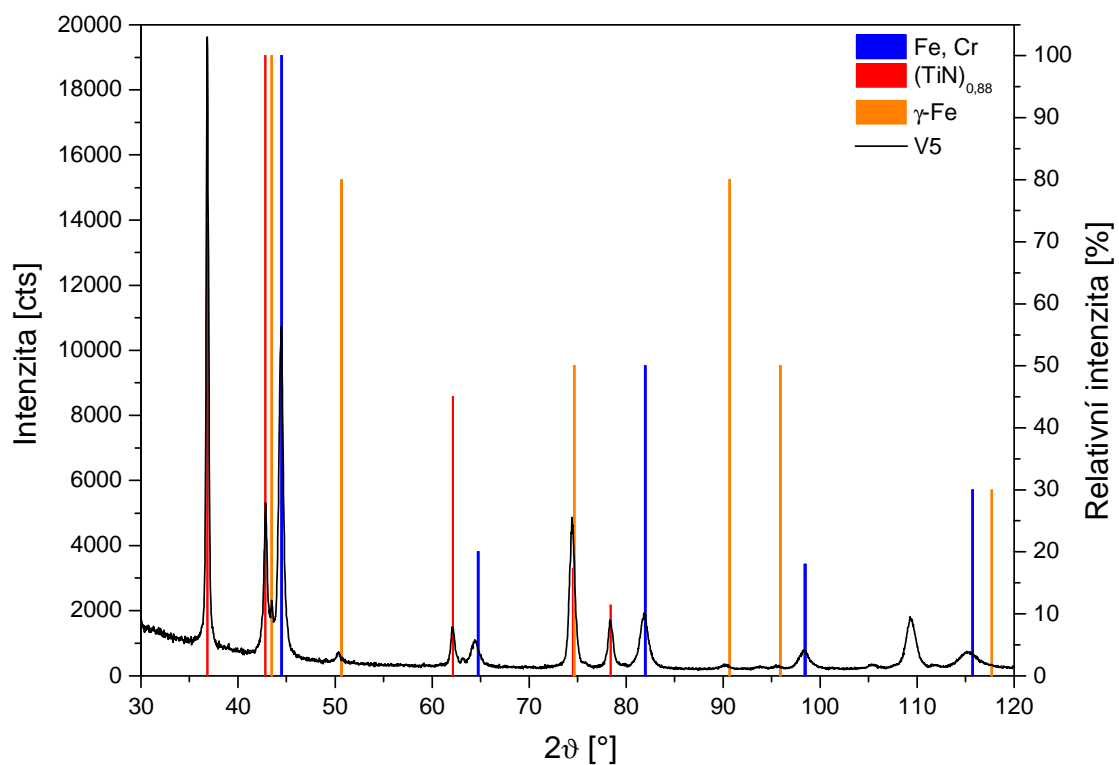
Obr. 4 Difraktogram vzorku S6 s identifikovanými fázemi



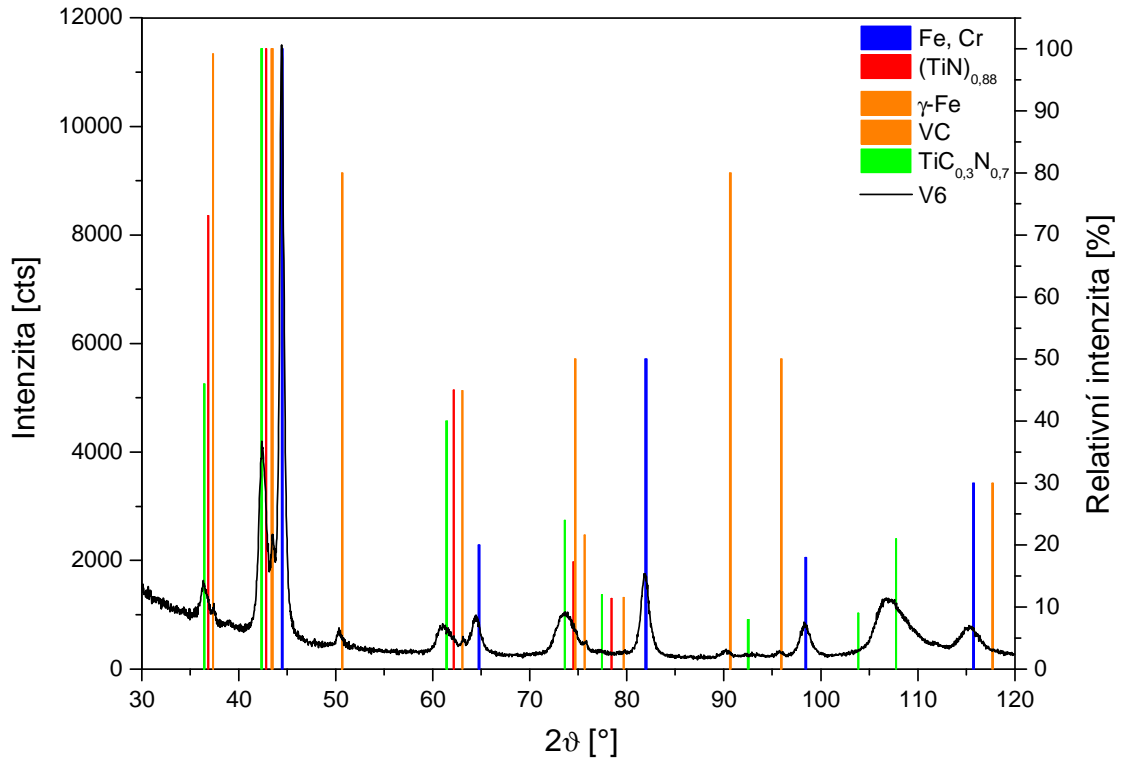
Obr. 5 Difraktogram vzorku S8 s identifikovanými fázemi



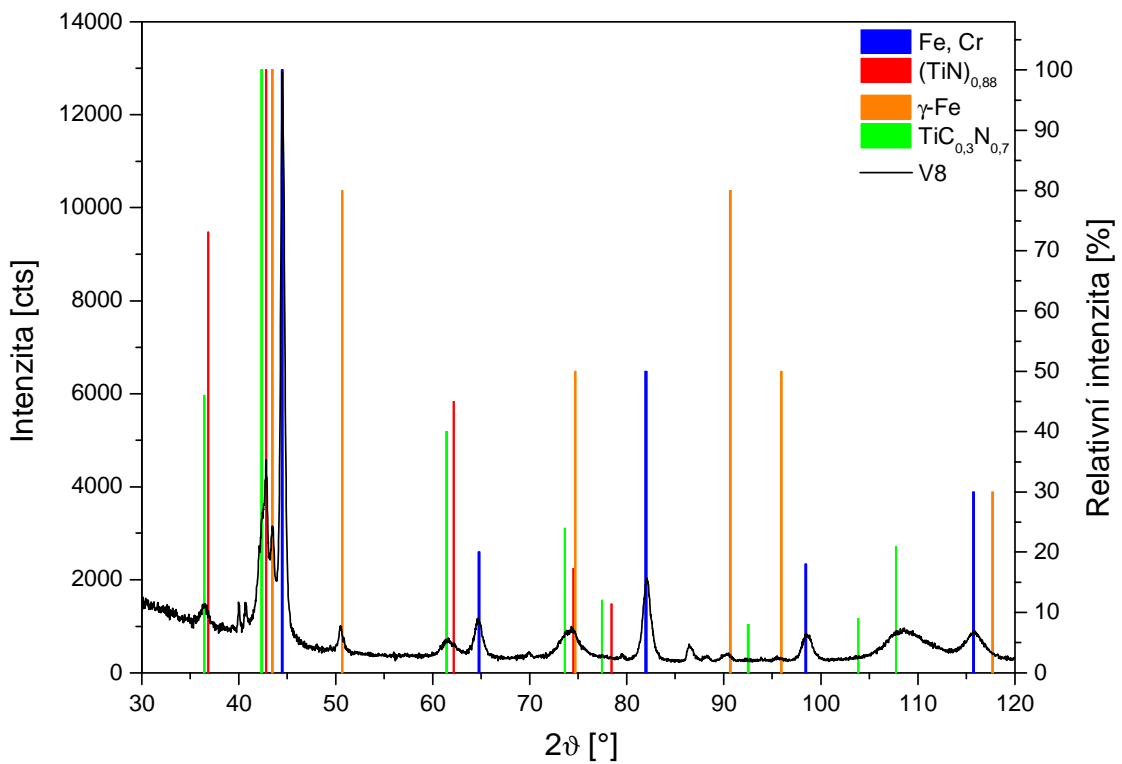
Obr. 6 Difraktogram vzorku nACo -S s identifikovanými fázemi



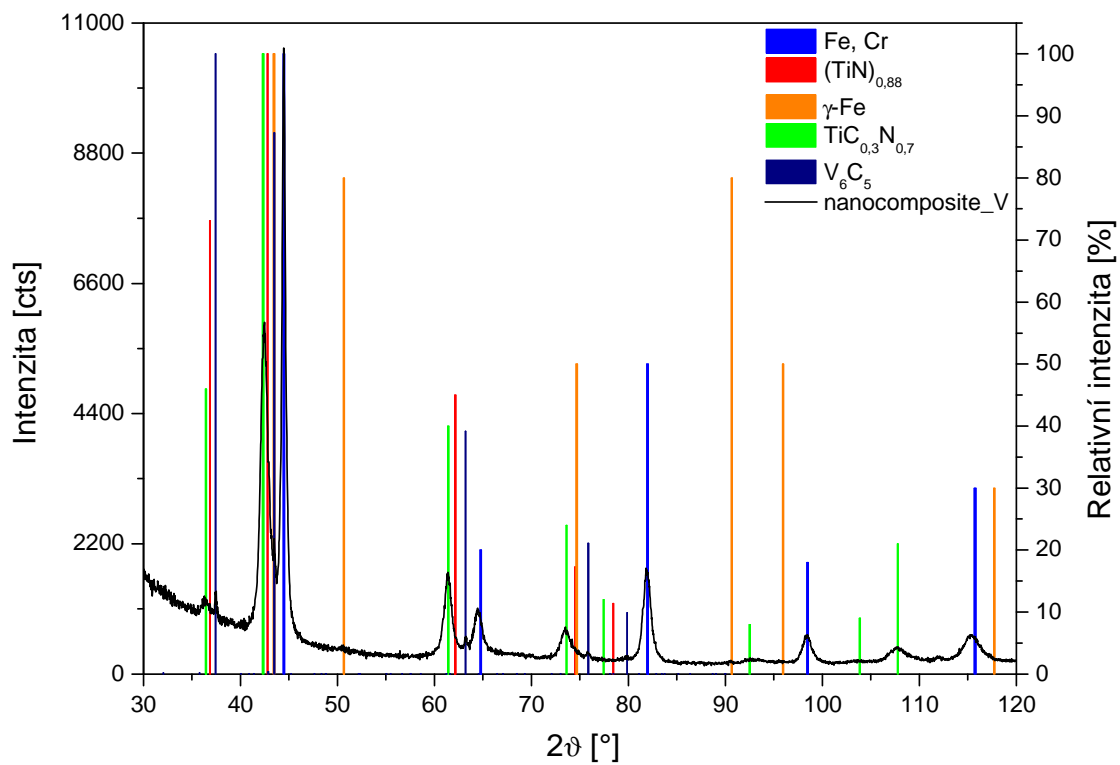
Obr. 7 Difraktogram vzorku V2 s identifikovanými fázemi



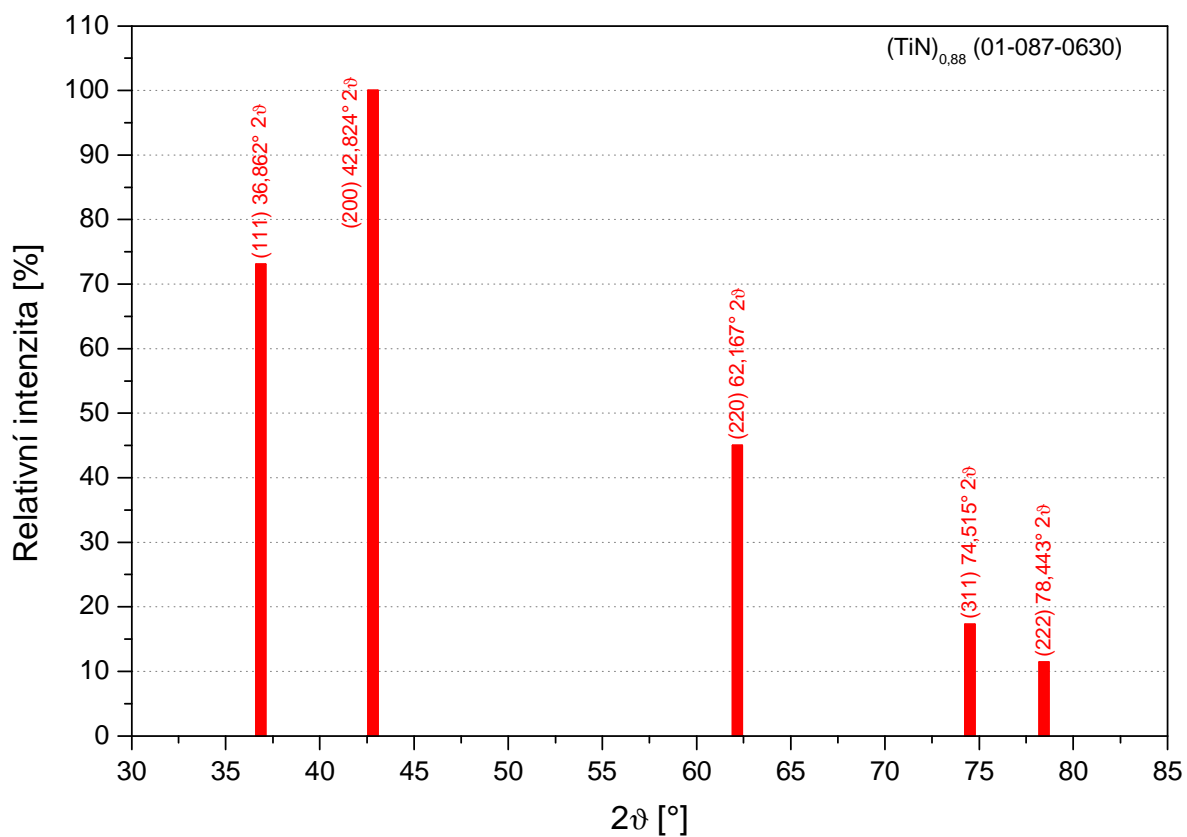
Obr. 8 Difraktogram vzorku V6 s identifikovanými fázemi



Obr. 9 Difraktogram vzorku V8 s identifikovanými fázemi



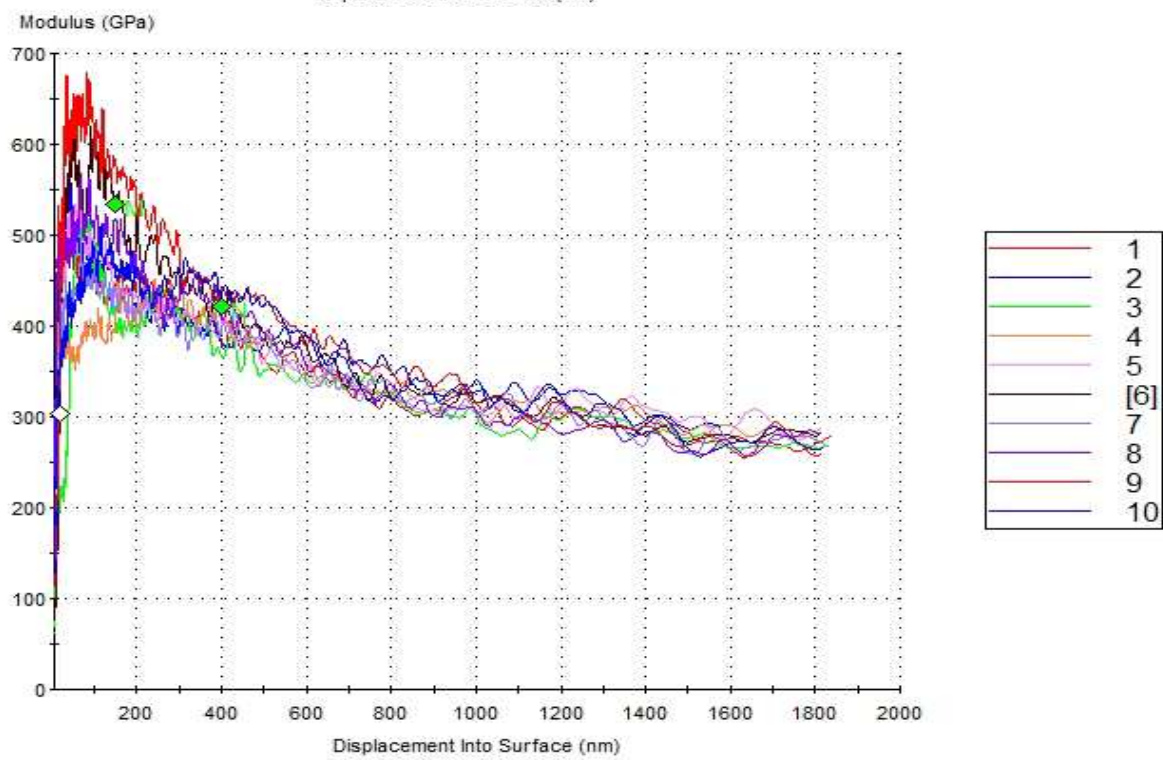
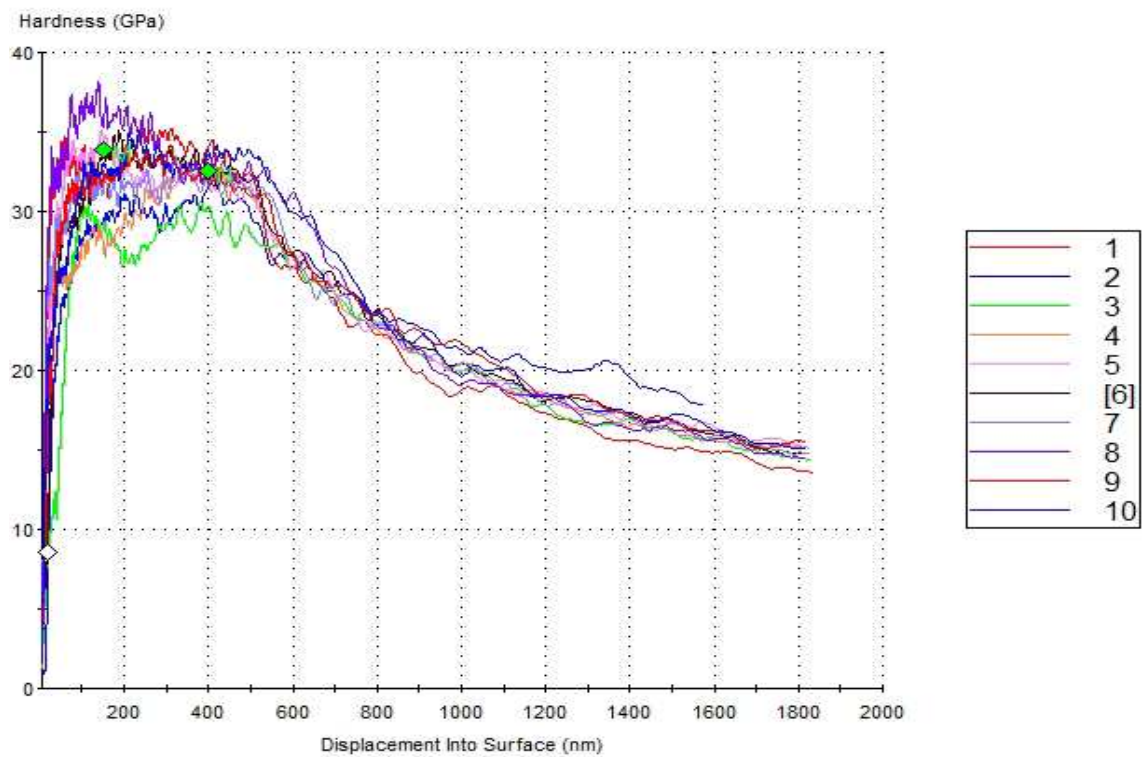
Obr. 10 Difraktogram vzorku nACo - V s identifikovanými fázemi



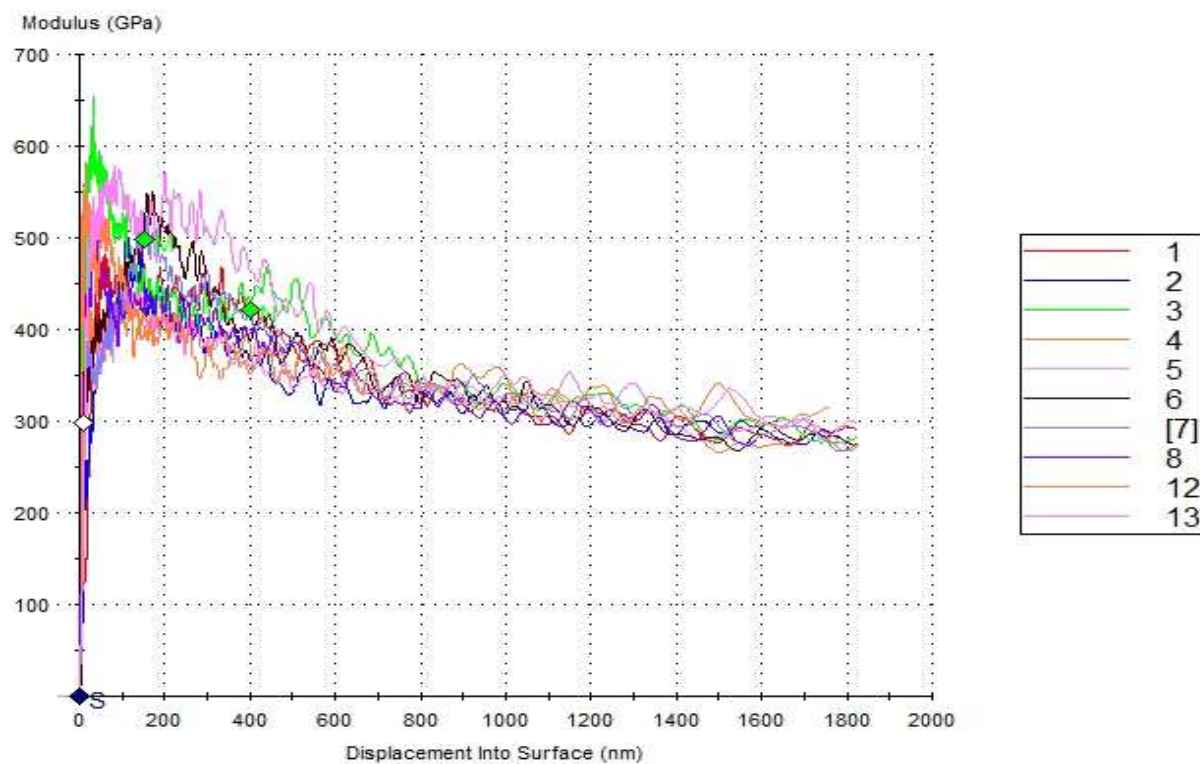
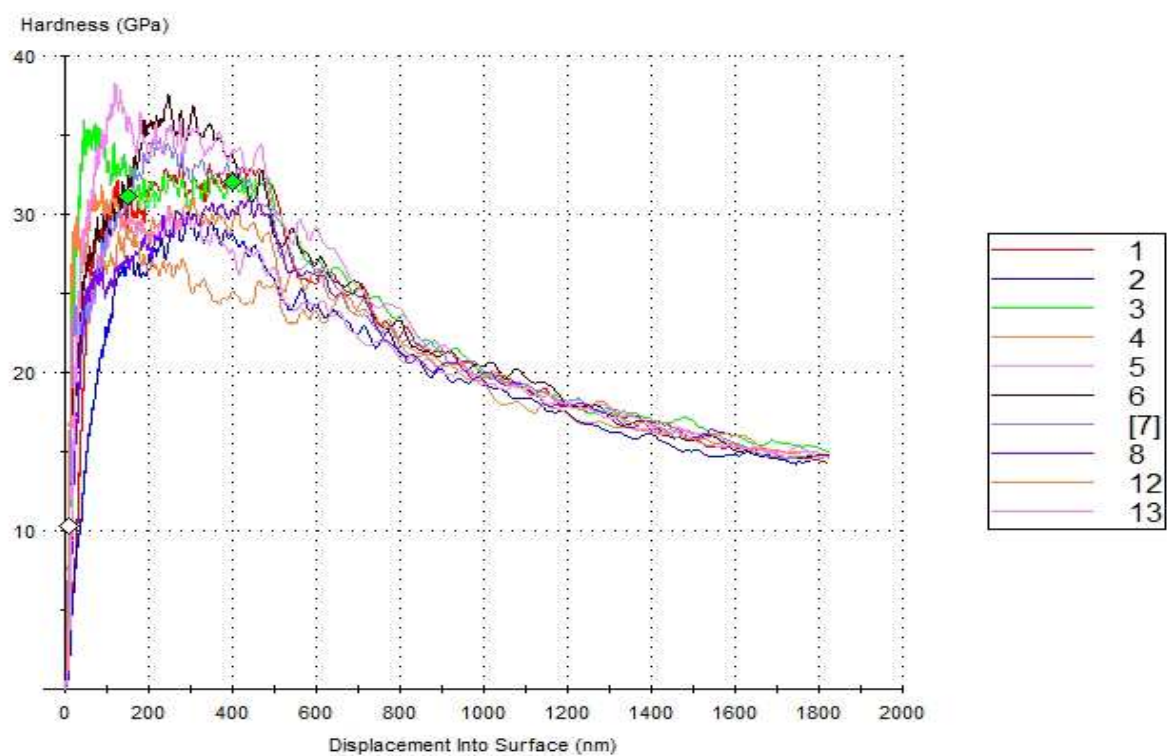
Obr. 11 Referenční difraktogram fáze (TiN)_{0,88}

Príloha č. 6 - INDENTAČNÁ TVRDOŠŤ A MODUL PRUŽNOSTI

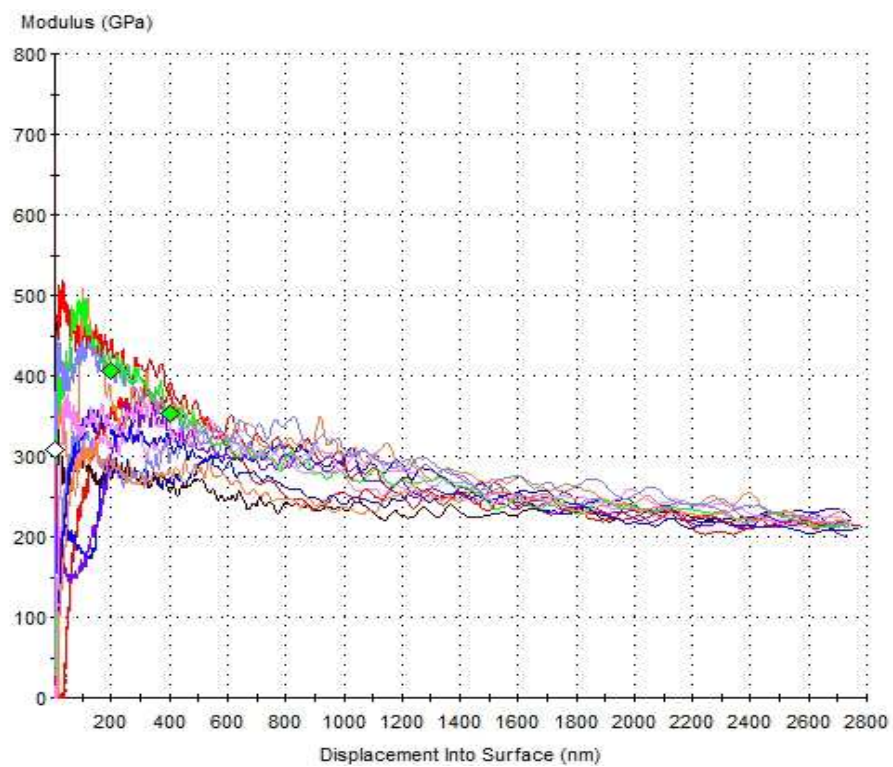
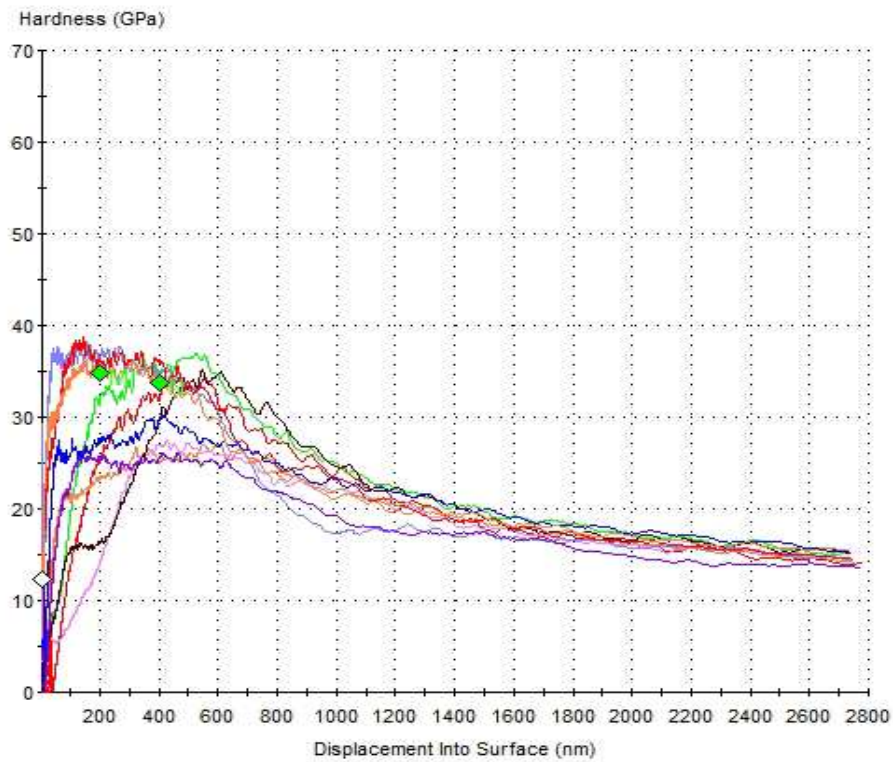
Vrstva 2, substrát *Vanadis 4*



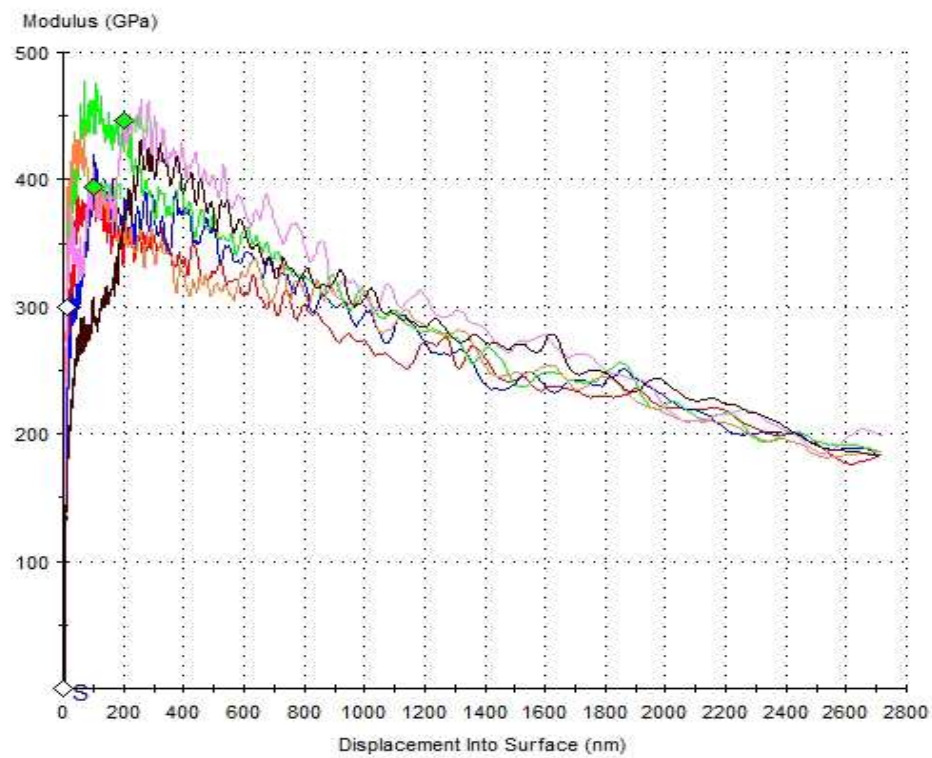
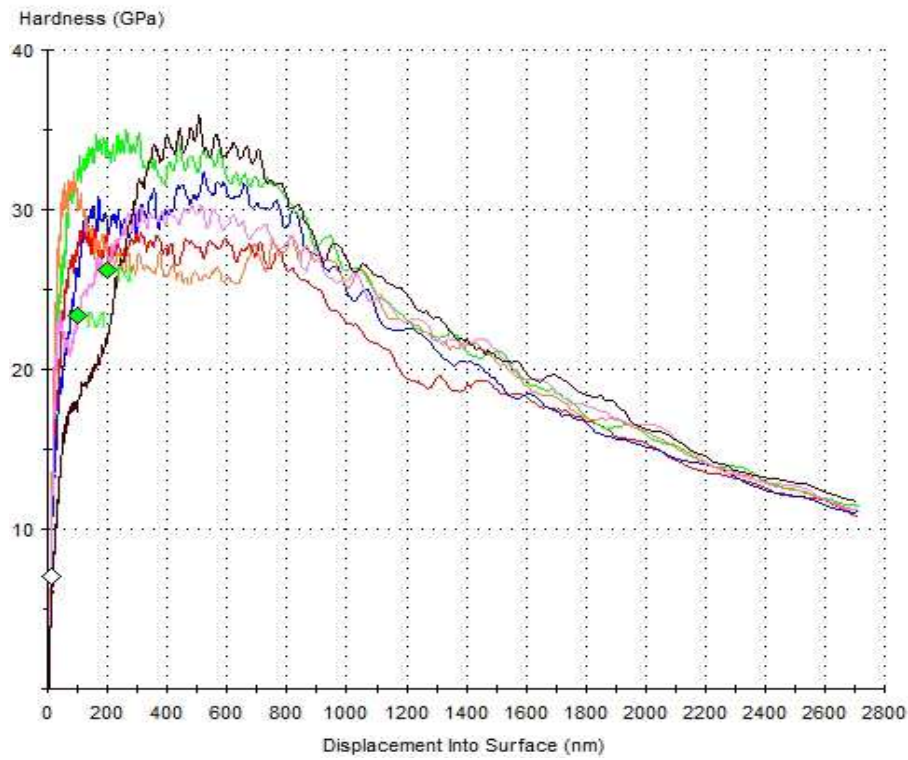
Vrstva 2, substrát *Sverker 21*



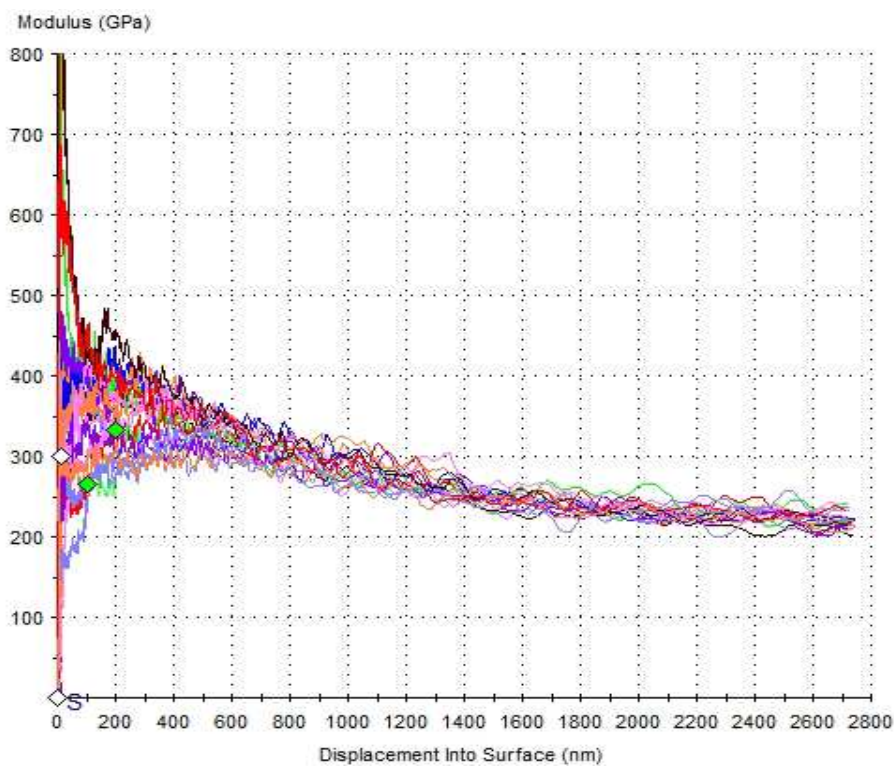
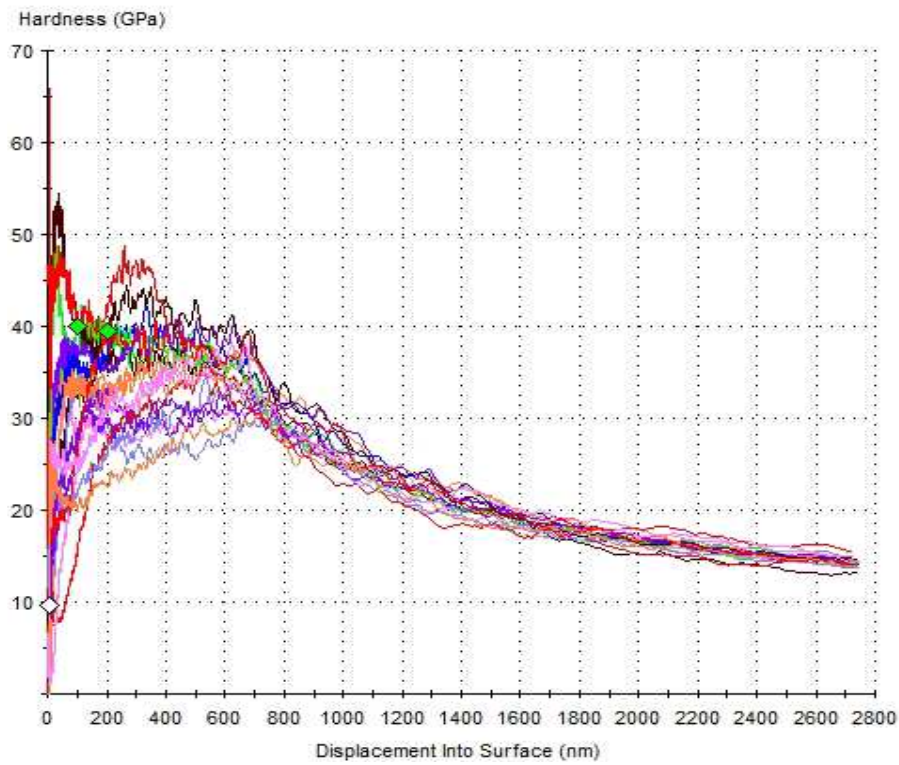
Vrstva 6, substrát Vanadis 4



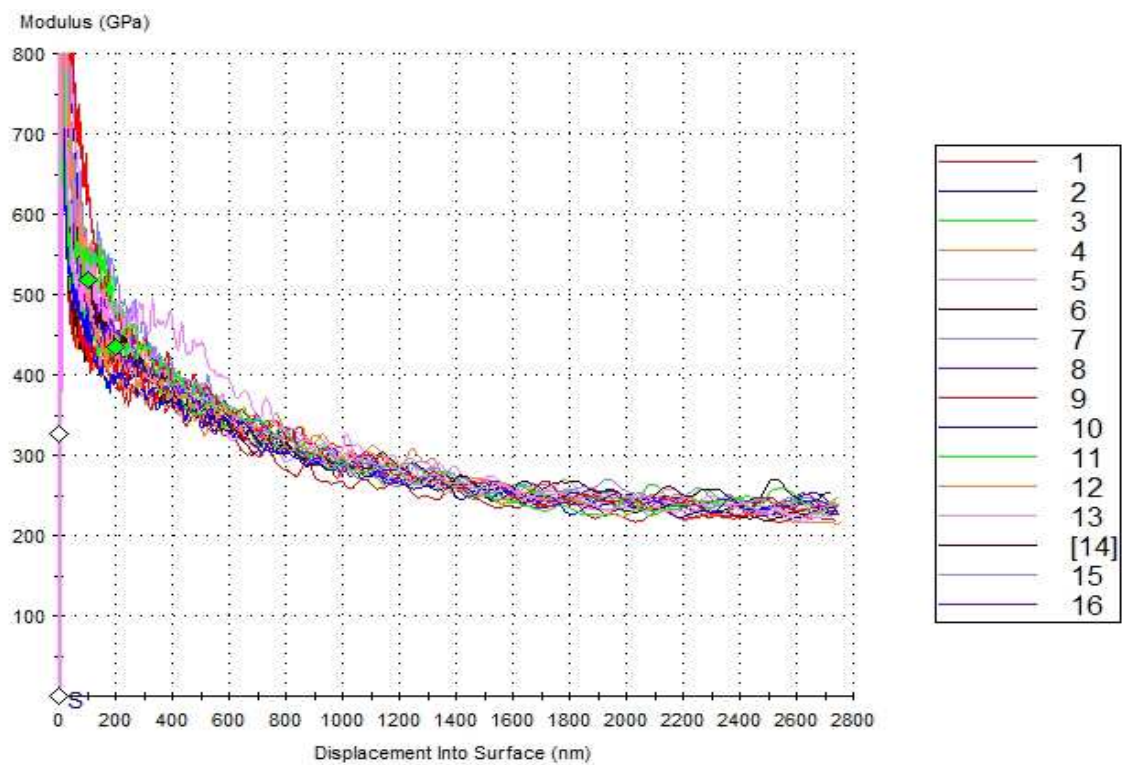
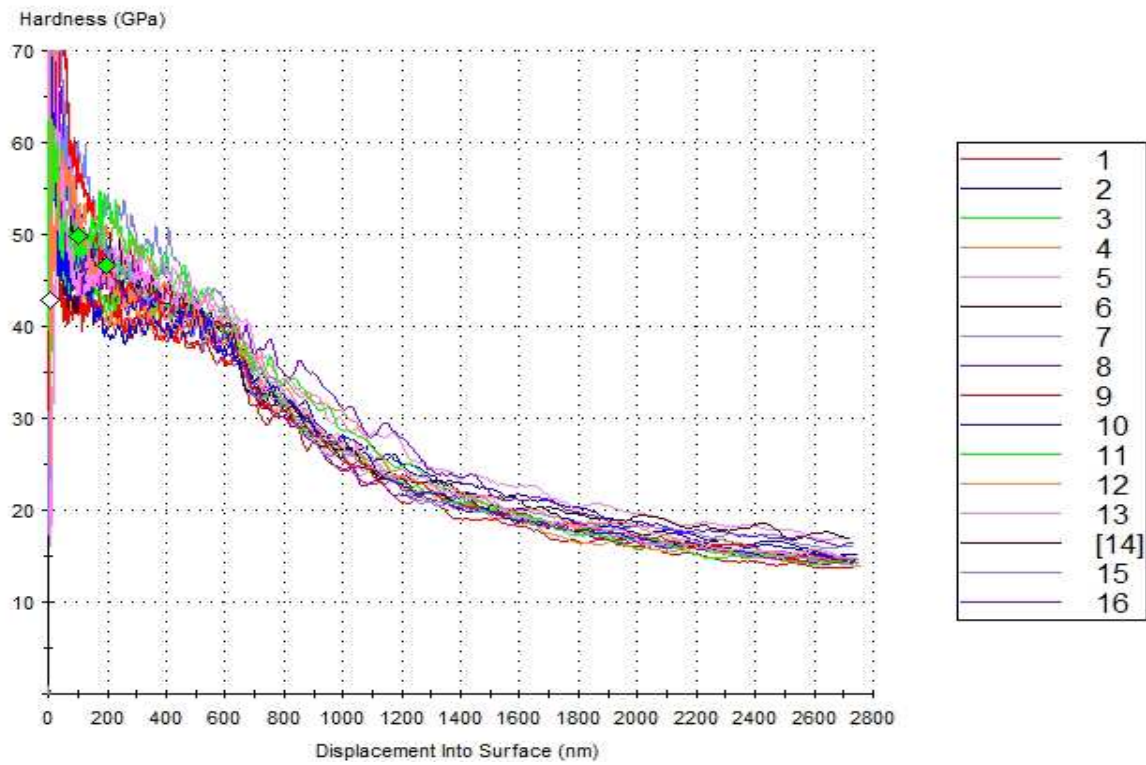
Vrstva 6, substrát *Sverker 21*



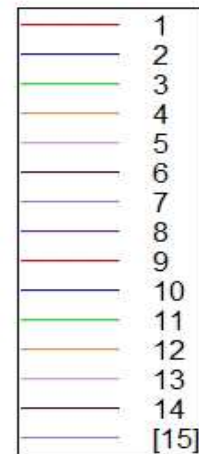
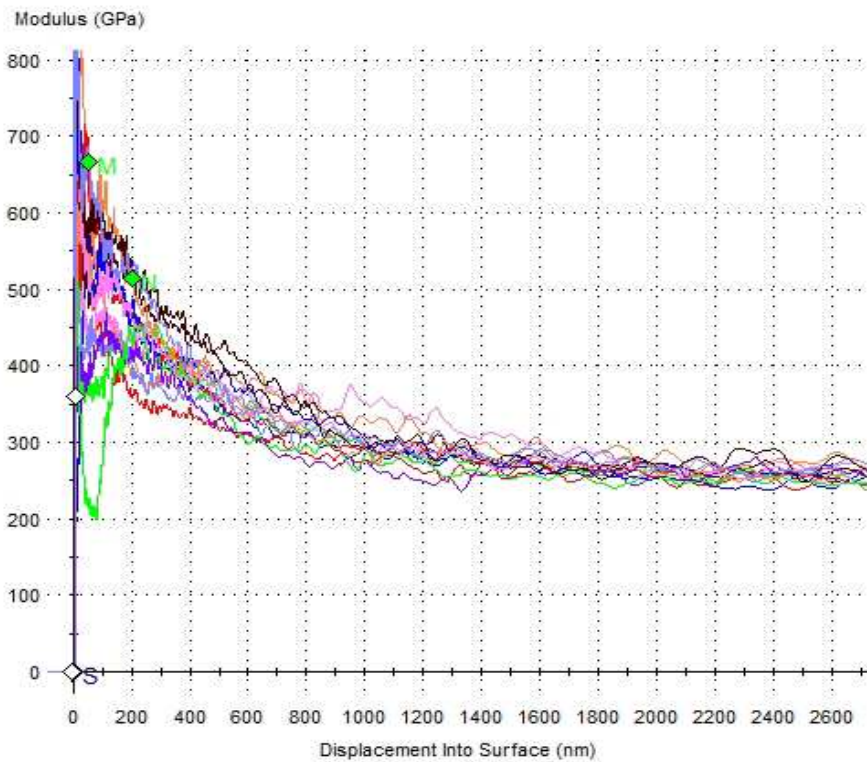
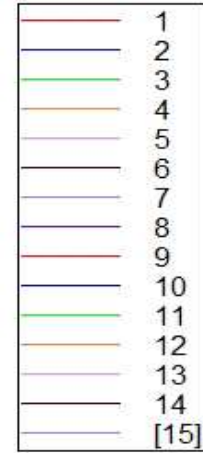
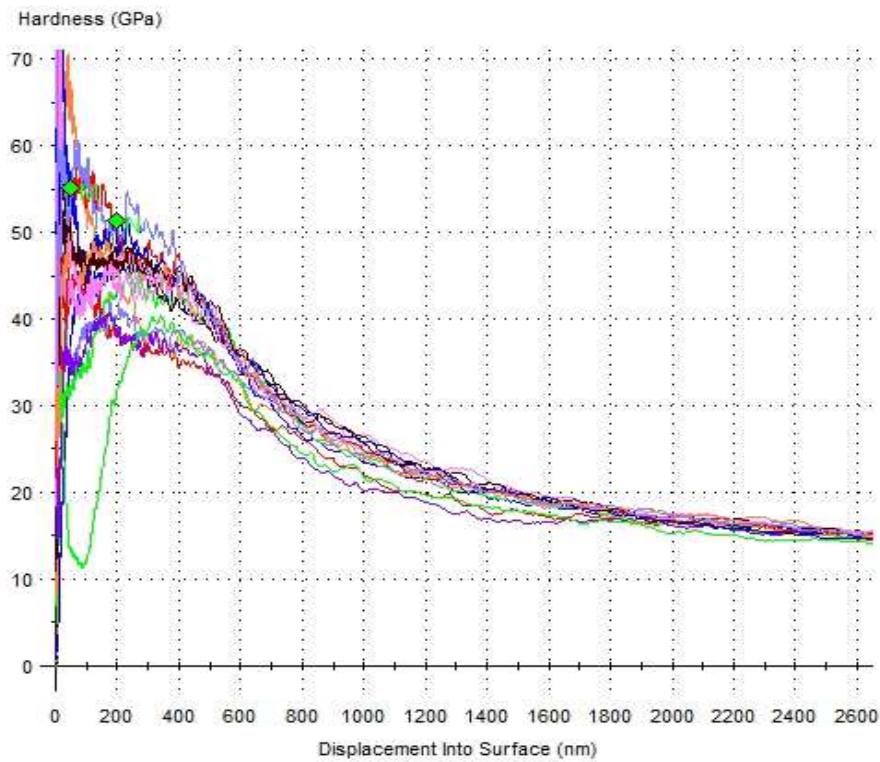
Vrstva 8, substrát *Vanadis 4*



Vrstva 8, substrát *Sverker 21*



Vrstva nACo, substrát *Vanadis 4*



Vrstva nACo, substrát *Sverker 21*

