



**TECHNICKÁ UNIVERZITA**  
**Katedra materiálu FS**



---

## **FAKULTA STROJNÍ**

**OBOR : Strojírenská technologie 23 - 07 - 8**

**ZAMĚŘENÍ**

Tepelné zpracování a zkoušení materiálů

### **Hodnocení plazmaticky vytvářených dekorativních vrstev**

#### **Valuation of plasmatic created decorative coating**

Šk. Rok : 1999/2000

DIPLOMANT : **František Pácal**

ČÍSLO DP : KMT 129

VEDOUČÍ DP : Doc. Ing. Petr LOUDA, CSc. TU LIBEREC

KONZULTANT : Dr.-Ing. Frank Hollstein, TECHNO-COAT Zittau GmbH

ROZSAH PRÁCE A PŘÍLOH

POČET STRAN : 62

POČET TABULEK : 15

POČET PŘÍLOH : 6

**V Liberci dne 20. května 2000**



**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**Fakulta strojní**

**Katedra materiálu**

Studijní rok: 1999/2000

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Jméno a příjmení **František PÁCAL**

obor **Strojírenská technologie**

zaměření **Tepelné zpracování a zkoušení materiálů**

Ve smyslu zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách se Vám určuje diplomová práce na téma:

### **Hodnocení plazmaticky vytvářených dekorativních vrstev**

#### **Zásady pro vypracování:**

(uveďte hlavní cíle diplomové práce a doporučené metody pro vypracování)

1. Seznamte se s problematikou tenkých vrstev.
2. Popište způsob tvorby tenkých vrstev ve firmě TECHNO - COAT Zittau.
3. Proveďte měření vybraných vlastností dekorativních tenkých vrstev.
4. Vyhodnoťte a diskutujte získané výsledky a vyvoďte z nich příslušné závěry.

V 9/2000 S

KMT/TZ  
6.2.1, 2.8.1. příl.

Forma zpracování diplomové práce:

- průvodní zpráva v rozsahu cca 40 - 60 stran
- přílohy

Seznam literatury (uved'te doporučenou odbornou literaturu):

- [ 1 ] Sedláček, V.: Povrchy a povlaky kovů, skripta ČVUT Praha 1992
- [ 2 ] Podklady firmy TECHNO - COAT Zittau

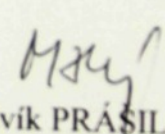
Vedoucí diplomové práce: Ing. Petr Louda, CSc.

Konzultant diplomové práce: Dr. Ing. Frank Hollstein TECHNO - COAT Zittau



Ing. Petr LOUDA, CSc.  
vedoucí katedry



  
Doc. Ing. Ludvík PRÁŠIL, CSc.  
děkan

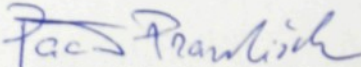
V Liberci dne 31. 10. 1999

Platnost zadání diplomové práce je 15 měsíců od výše uvedeného data. Termíny odevzdání diplomové práce jsou určeny pro každý studijní rok a jsou uvedeny v harmonogramu výuky.

## Místopřísežné prohlášení

Místopřísežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s pomocí uvedené literatury.

V Liberci 20. května 2000

  
.....

# ANOTACE

## Hodnoty plazmaticky vytvářených dekorativních vrstev

Prohlášení k využívání výsledků DP:

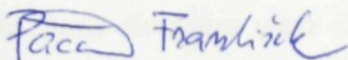
Jsem si vědom toho, že diplomová práce je majetkem školy a že s ní nemohu sám bez dovolení školy disponovat a že diplomová práce může být zapůjčena či objednána (kopie) za účelem využití jejího obsahu.

Beru na vědomí, že po 5-ti letech si mohu diplomovou práci vyžádat v universitní knihovně TU v Liberci, kde je uložena.

# ANNOTATION

Jméno a příjmení: František Pácal

Adresa: Písečná 785, Hradec Králové 9 500 09

Podpis: 

# ANOTACE

## **Hodnocení plazmaticky vytvářených dekorativních vrstev**

Předložená diplomová práce pojednává o způsobech tvorby plazmatických dekorativních vrstev a o možnostech jejich hodnocení.

Cílem této diplomové práce bylo získání hodnot sloužících k dokladování kvality vyráběných povlaků ve firmě TECHNO-COAT Zittau GmbH s ohledem na jejich složení, mikrotvrdot, tloušťku, adhezi, barvu a chemickou odolnost.

Teoretická část se zabývá problematikou tvorby plazmatických tenkých vrstev. V dalším průběhu se práce zaměřila na charakteristiku firmy TECHNO-COAT, jejího výrobního programu a plazmatických metod, jež tato firma používá.

V praktické části byla na reprezentativním souboru dvou skupin vzorků systému substrát-tenká vrstva proměřena řada vlastností.

## ANNOTATION

### **Valuation of plasmatic created decorative coating**

The thesis discusses ways of making plasmatic decorative coatings and valuation of these layers. The goal of the thesis was to get results that confirm quality of coating in company TECHNO-COAT Zittau GmbH, regarding to structure, micro-hardness, thickness, adhesion and chemical resistance of coating.

Theoretic part of thesis analyses problems of production the plasmatic decorative coatings. Then the work was aimed to characterization of TECHNO-COAT, production plan of company and plasmatic method that this company uses.

Practical part of this thesis contains characteristics quality measurement of two representative groups of specimens.

# OBSAH

1.0	Úvod	1
1.1	1.1.1 Úvodní část	2
1.2	1.1.2 Úvodní kapitoly	3
1.3	1.1.3 Úvodní kapitola	4
1.4	1.1.4 Úvodní kapitola	5
1.5	1.1.5 Úvodní kapitola	6
1.6	1.1.6 Úvodní kapitola	7
1.7	1.1.7 Úvodní kapitola	8
1.8	1.1.8 Úvodní kapitola	9
1.9	1.1.9 Úvodní kapitola	10
1.10	1.1.10 Úvodní kapitola	11
1.11	1.1.11 Úvodní kapitola	12
1.12	1.1.12 Úvodní kapitola	13
1.13	1.1.13 Úvodní kapitola	14
1.14	1.1.14 Úvodní kapitola	15
1.15	1.1.15 Úvodní kapitola	16
1.16	1.1.16 Úvodní kapitola	17
1.17	1.1.17 Úvodní kapitola	18
1.18	1.1.18 Úvodní kapitola	19
1.19	1.1.19 Úvodní kapitola	20
1.20	1.1.20 Úvodní kapitola	21
1.21	1.1.21 Úvodní kapitola	22
1.22	1.1.22 Úvodní kapitola	23
1.23	1.1.23 Úvodní kapitola	24
1.24	1.1.24 Úvodní kapitola	25
1.25	1.1.25 Úvodní kapitola	26
1.26	1.1.26 Úvodní kapitola	27
1.27	1.1.27 Úvodní kapitola	28
1.28	1.1.28 Úvodní kapitola	29
1.29	1.1.29 Úvodní kapitola	30
1.30	1.1.30 Úvodní kapitola	31
1.31	1.1.31 Úvodní kapitola	32
1.32	1.1.32 Úvodní kapitola	33
1.33	1.1.33 Úvodní kapitola	34
1.34	1.1.34 Úvodní kapitola	35
1.35	1.1.35 Úvodní kapitola	36
1.36	1.1.36 Úvodní kapitola	37
1.37	1.1.37 Úvodní kapitola	38
1.38	1.1.38 Úvodní kapitola	39
1.39	1.1.39 Úvodní kapitola	40
1.40	1.1.40 Úvodní kapitola	41
1.41	1.1.41 Úvodní kapitola	42
1.42	1.1.42 Úvodní kapitola	43
1.43	1.1.43 Úvodní kapitola	44
1.44	1.1.44 Úvodní kapitola	45
1.45	1.1.45 Úvodní kapitola	46
1.46	1.1.46 Úvodní kapitola	47
1.47	1.1.47 Úvodní kapitola	48
1.48	1.1.48 Úvodní kapitola	49
1.49	1.1.49 Úvodní kapitola	50
1.50	1.1.50 Úvodní kapitola	51
1.51	1.1.51 Úvodní kapitola	52
1.52	1.1.52 Úvodní kapitola	53
1.53	1.1.53 Úvodní kapitola	54
1.54	1.1.54 Úvodní kapitola	55
1.55	1.1.55 Úvodní kapitola	56
1.56	1.1.56 Úvodní kapitola	57
1.57	1.1.57 Úvodní kapitola	58
1.58	1.1.58 Úvodní kapitola	59
1.59	1.1.59 Úvodní kapitola	60
1.60	1.1.60 Úvodní kapitola	61
1.61	1.1.61 Úvodní kapitola	62
1.62	1.1.62 Úvodní kapitola	63
1.63	1.1.63 Úvodní kapitola	64
1.64	1.1.64 Úvodní kapitola	65
1.65	1.1.65 Úvodní kapitola	66
1.66	1.1.66 Úvodní kapitola	67
1.67	1.1.67 Úvodní kapitola	68
1.68	1.1.68 Úvodní kapitola	69
1.69	1.1.69 Úvodní kapitola	70
1.70	1.1.70 Úvodní kapitola	71
1.71	1.1.71 Úvodní kapitola	72
1.72	1.1.72 Úvodní kapitola	73
1.73	1.1.73 Úvodní kapitola	74
1.74	1.1.74 Úvodní kapitola	75
1.75	1.1.75 Úvodní kapitola	76
1.76	1.1.76 Úvodní kapitola	77
1.77	1.1.77 Úvodní kapitola	78
1.78	1.1.78 Úvodní kapitola	79
1.79	1.1.79 Úvodní kapitola	80
1.80	1.1.80 Úvodní kapitola	81
1.81	1.1.81 Úvodní kapitola	82
1.82	1.1.82 Úvodní kapitola	83
1.83	1.1.83 Úvodní kapitola	84
1.84	1.1.84 Úvodní kapitola	85
1.85	1.1.85 Úvodní kapitola	86
1.86	1.1.86 Úvodní kapitola	87
1.87	1.1.87 Úvodní kapitola	88
1.88	1.1.88 Úvodní kapitola	89
1.89	1.1.89 Úvodní kapitola	90
1.90	1.1.90 Úvodní kapitola	91
1.91	1.1.91 Úvodní kapitola	92
1.92	1.1.92 Úvodní kapitola	93
1.93	1.1.93 Úvodní kapitola	94
1.94	1.1.94 Úvodní kapitola	95
1.95	1.1.95 Úvodní kapitola	96
1.96	1.1.96 Úvodní kapitola	97
1.97	1.1.97 Úvodní kapitola	98
1.98	1.1.98 Úvodní kapitola	99
1.99	1.1.99 Úvodní kapitola	100

## Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat panu Doc. ing. Petru Loudovi. CSc, panu Dr. ing. Franku Hollsteinovi a Dipl. -Ing. Waldemaru Przyborowskemu za odborné vedení a pomoc v rámci dané problematiky mé diplomové práce. Dále bych také chtěl poděkovat všem, kteří mi byli při mé diplomové práci jakkoliv nápomocni.

# OBSAH

<b>1.0</b>	<b>ÚVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2.0</b>	<b>REŠERŠNÍ ČÁST.....</b>	<b>2</b>
2.1	Nároky na povrchy kovů.....	2
2.2	Metody tvorby povlaků na materiálech.....	5
2.2.1	<i>CVD metoda povlakování.....</i>	5
2.2.2	<i>PVD metoda povlakování.....</i>	6
2.2.2.1	<i>Plazmaticky vytvářené povlaky.....</i>	7
2.3	Spojení povlak-základní materiál.....	8
<b>3.0</b>	<b>TECHNICKÉ A FYZIKÁLNÍ ZÁKLADY PLAZMATICKÉHO POVLAKOVÁNÍ.....</b>	<b>9</b>
3.1	Vakuum.....	9
3.1.1	<i>Tvorba vakua.....</i>	11
3.2	Výboje v plynu.....	11
3.2.1	<i>Plazma.....</i>	13
3.3	Proudy částic a růst povlaku.....	14
3.3.1	<i>Energetické a impulsní působení na povrchu těles.....</i>	15
3.3.2	<i>Tvorba a struktura povlaků.....</i>	17
<b>4.0</b>	<b>PLAZMATICKÉ POVLAKOVACÍ METODY.....</b>	<b>18</b>
4.1	Plazmatické napařování.....	20
4.1.1	<i>Elektronový proudový výparník s dodatečnou ionizací.....</i>	21
4.1.2	<i>Vysokokatodový obloukový výparník .....</i>	22
4.1.3	<i>Povlakování z plazmy vakuově obloukového výboje.....</i>	22
4.2.1	<i>Základy napařování.....</i>	26
4.2.2	<i>Technické provedení napařovacích zařízení.....</i>	28
4.2.2.1	<i>DC-diodové uspořádání.....</i>	28
4.2.2.2	<i>Triodové uspořádání.....</i>	29
4.2.2.3	<i>HF-napařování.....</i>	29



<b>5.0</b>	<b>ZPŮSOB VÝROBY POVLAKŮ VE FIRMĚ TECHNO-COAT Zittau GmbH.....</b>	<b>30</b>
5.1	Charakteristika firmy, výrobní program.....	30
5.2	Příprava substrátu ve firmě TECHNO-COAT Zittau.....	31
5.3	Metody a zařízení používaná k plazmatickému povlakování.....	31
5.3.1	<i>Vakuové napařování ARC.....</i>	32
5.3.2	<i>Vakuové napařování- nestabilní magnetron.....</i>	33
5.4	Vakuový systém ve firmě TECHNO-COAT Zittau GmbH.....	37
<b>6.0</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>38</b>
6.1	Rozdělení zkoumaných povlaků, podmínky jejich vytvoření.....	38
6.2	Specifikace základních materiálů pro povlakování.....	38
6.3	Měření tloušťky povlaků metodou Kalotest.....	40
6.4	Měření adheze metodou Scratch test.....	42
6.5	Měření mikrotvrdosti a E-modulu pružnosti.....	44
6.6	Hodnocení barvy povlaků.....	50
6.7	Chemická odolnost.....	54
6.8	GDO(E)S Analýza.....	55
<b>7.0</b>	<b>DISKUSE VÝSLEDKŮ.....</b>	<b>56</b>
<b>8.0</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>60</b>
<b>9.0</b>	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>62</b>

# 1. Úvod

Povrchy materiálů podléhají v současnosti mnohotvárnosti nároků a požadavků, jenž jsou na ně kladeny. Skutečnost, že pomocí vhodných ochranných tenkých vrstev a povlaků se mohou značně zlepšit mechanické, fyzikální i dekorativní vlastnosti pevných látek vedla k vývoji a vytvoření k tomu příslušného vědecko-technicko-technologického potenciálu. Z důvodu toho dochází v posledních letech k velkému rozvoji nových fyzikálních technologií, zejména technologií plazmatického vytváření tenkých vrstev a povlaků. Právě plazma nám dokázala otevřít nové dimenze vlastností povlaků. Doménou této metody je vytvoření nových přesně definovaných žádaných tenkých vrstev a povlaků, nejčastěji ochranných tvrdých otěruvzdorných, zabraňujících případnému poškození materiálů používaných nejen ve strojírenství ale i v leteckém, automobilovém, chemickém, textilním a kosmickém průmyslu. Zásadním způsobem se tato technologie zasloužila o rozvoj v oblasti mikroelektroniky, laseru, optiky, polovodičů a supravodičů i vakuové techniky (viz. tabulka 1). Značného významu se této technologie dostává i v medicínské oblasti. Tato technologie má velký přínos i z hlediska ekologického-tj. malého zatěžování životního prostředí v porovnání s klasickými metodami tepelného zpracování a možností povlakování běžně dostupných materiálů s ohledem na zvýšení jejich užitných vlastností a tím dosažení úspor některých deficitních materiálů.

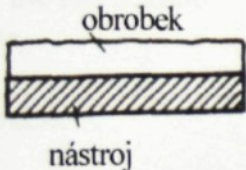
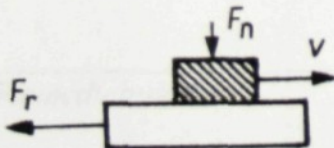
Tato diplomová práce má podhalit způsob tvorby plazmaticky vytvářených tenkých dekorativních povlaků ve firmě TECHNO-COAT Zittau GmbH, jejich hodnocení a kontrolu. Tyto poznatky by měly přispět ke zvýšení kvality vyráběných povlaků a s tím spojené spokojenosti zákazníka.

## 2. Rešeršní část

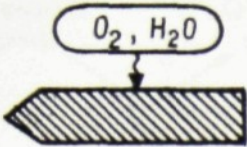

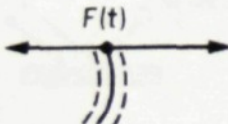
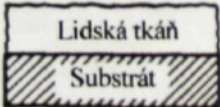
### 2.1. Nároky na povrchy kovů

Na vlastnosti používaných materiálů jsou v současnosti kladeny neustále vyšší nároky a požadavky a to nejen mechanické jako např. tvrdost, houževnatost, otěruvzdornost, chemické tj. chemická odolnost, korozivzdornost tak i dekorativní jako např. lesk a barva. Tabulka 2 ukazuje příklady použití povlaků v praxi. Mnohotvárnost uvedených příkladů podtrhuje neustále stoupající význam metod povrchových úprav materiálů, především pak plazmatických.

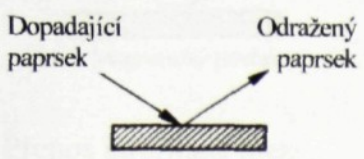
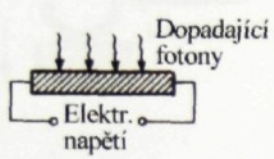
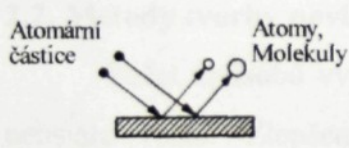
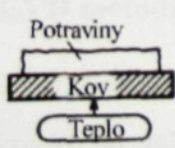
Tabulka 1 Výběr požadavků pro povlakované stavební prvky a výrobky [2]

Požadavky	Příklad použití	Použitý povlak	Účinek vrstvy
<i>minimalizace opotřebení</i>			
			
Komplexní procesy opotřebení: adheze-, abraze-, únavové opotřebení, fyzikálně-chemické opotřebení	Obráběcí nástroje	TiCN	Snížení míry opotřebení a zvýšení řezných rychlostí při obrábění
<i>minimalizace tření</i>			
			
Tření v důsledku relativního pohybu pevných styčných dotykových ploch	Kluzné ložisko	MoS <sub>2</sub>	Snížení tření a s tím spojené snížení opotřebení a zvýšení životnosti

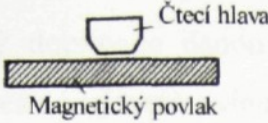

Tabulka 1 (pokračování)

Požadavky	Příklad použití	Použitý povlak	Účinek vrstvy
<i>korozní</i>			
			
Vytváření oxidických vrstev	Holící čepele	CrC	Snížení korozní rychlosti materiálu a s tím spojené zvýšení doby použití
<i>dekorativní</i>			
			
Povrchy materiálů hodnotí člověk dle estetického hlediska	Obroučky hodinek	TiN	Estetický efekt spojený s enormními úsporami zlata
<i>mechanické</i>			
			
Vnější periodické zatěžování vyvolává chvění materiálu	Díly reproduktorů	C	Zlepšení oscilačního chování materiálu a s tím spojené zvukové reprodukce
<i>biomedicínské</i>			
			
Reakce lidských tkání na vlastnosti základního materiálu	Implantáty	TiO <sub>2</sub>	Zlepšení přizpůsobivosti implantátů v lidském těle

Tabulka 1 (pokračování)

Požadavky	Příklad použití	Použitý povlak	Účinek vrstvy
<i>optické</i>			
 <p>Dopadající paprsek      Odražený paprsek</p>			
Reflexe světla při přechodu mezi médii	Okenní sklo	TiO <sub>2</sub>	Zlepšení propustnosti světla
<i>fotosensitivní</i>			
 <p>Dopadající fotony Elektr. napětí</p>			
Přeměna fotoenergie na elektrickou	Solární buňky	Si	Spojení dostatečné fotosensitivity s levnou výrobou
<i>atomární</i>			
 <p>Atomární částice      Atomy, Molekuly</p>			
Atomární částice narážejí a rozprašují základní materiál	Části jaderného reaktoru	Ti B <sub>2</sub>	Snížení rozprašování materiálu a tím zvýšení jeho životnosti
<i>adhezivní</i>			
 <p>Potraviny Kov Teplo</p>			
V důsledku fyzikálně-chemických procesů vznikají pevná spojení mezi různými materiály	Pánev	PTFE	Zabránění přilnutí substrátu k potravinám

Tabulka 1 (pokračování)

Požadavek	Příklad použití	Použitý povlak	Účinek vrstvy
<i>magnetické</i>			
			
Přenos informací mezi magnetickou pamětí a počítačem	Nosič informací pro výpočetní techniku	Čisté kovy	Magnetické ukládání informací
<i>elektrický</i>			
			
Přes povrchy těles 2 materiálů prochází proud	Konektory pro mikroelektroniku	Ag	Zaručují dobrý kontakt (při úspoře ušlechtilých materiálů)

## 2.2. Metody tvorby povlaků na materiálech

Počet způsobů vytváření funkčních povlaků a jejich průmyslové využití v současnosti neustále roste. Zlepšení povrchových vlastností při zachování pevnostních i jiných charakteristik jádra základního materiálu (substrátu) vedlo k rozvoji mnoha technologií, jenž jsou znázorněny v tabulce [2]. Mezi nejvíce rozšířené způsoby vytváření povlaků patří metody CVD (Chemical Vapour Deposition) a PVD (Physical Vapour Deposition).

### 2.2.1 CVD metoda povlakování [8], [1]

CVD metoda povlakování rozšiřuje možnost vytváření povlaků i ze sloučenin. Proces povlakování je založen na reakci plyných chemických sloučenin v bezprostřední blízkosti povrchu materiálu a na následném uložení produktů reakce na tomto povrchu. Základním požadavkem přitom je, aby výchozí plyny obsahovaly stabilní ale přitom prchavou sloučeninu, která se v důsledku přivedení energie (ohřevem, plazmovým obloukem, laserem) chemicky rozkládá. Produkty jejího rozkladu jsou pak ukládány na ohřátý povrch povlakovaného předmětu a působí zde jako katalyzátor. Aby proběhla požadovaná reakce (vytvoření vrstvy

povlaku), musí být v plynech obsažen i nekovový reaktivní plyn (např.  $N_2$ ,  $NH_4$ ,  $CH_4$ ). Poměrně velkým procentem je v přiváděných plynech zastoupen nosný plyn (např. Ar,  $H_2$ ), který dopravuje danou směs plynů k povlakovanému předmětu, umožňuje řízení celého procesu a výrazně ovlivňuje rychlost růstu vrstvy povlaku (hraje též důležitou roli při redukci oxidů na povrchu substrátu a tím umožňuje vznik povlaku s dobrou adhezí k podkladu). Může se rovněž účastnit akce tím, že brání nežádoucím sekundárním reakcím plynové náplně a odstraňuje z ní produkty reakce. Mezi hlavní výhody povlakování metodou CVD patří:

- vysoká hustota povlaku
- vynikající adheze k podkladovému materiálu
- dobrá stechiometrie povlaku
- možnost povlakování předmětu ze všech stran

Nevýhodou metody CVD jsou vysoké reakční teploty, jenž omezují výběr materiálů pro povlakování i na části zařízení.

### 2.2.2 PVD metoda povlakování [8]

Metody PVD využívají při tvorbě povlaků principů fyzikálních. Princip metody spočívá v tom, že reakční kovová složka je v pevném stavu, narozdíl od metody CVD, kdy je ve stavu plynném. Povlakovací materiál se v reakční nádobě převádí do plynné fáze pomocí elektronového děla nebo nízkonapěťového oblouku, popř. bombardováním urychlenými ionty inertního plynu. Podmínkou je střední až vysoké vakuum nebo snížený tlak ochranné atmosféry, např. Ar. Technologiemi využívajících těchto principů jsou, reaktivní vakuové napařování, reaktivní katodové napařování a reaktivní iontové povlakování. Tyto technologie umožňují vytvoření různých otěruvzdorných vrstev zahrnující prakticky všechny karbidy a nitridy přechodových kovů, někdy v kombinaci s Al nebo Si. Nejužívanější typy vrstev jsou TiN, CrN, ZrN. Ve stadiu vývoje jsou vrstvy na bázi boridů, jejichž širšímu uplatnění brání poměrně vysoká cena a toxicita vstupních materiálů. Perspektivní cestou dalšího vývoje jsou multivrstevné povlaky, které při optimální kombinaci různých typů vrstev mohou dosahovat u tvrdosti okolo 5000 HV. Teploty povlakování jsou podstatně nižší než u metody CVD a dosahují hodnot v rozmezí 200 až 500 °C. K nevýhodám metod PVD patří relativně složitý vakuový systém a požadavek pohybovat povlakovanými předměty, aby bylo zaručeno rovnoměrné ukládání povlaku po celém jejím povrchu (tento požadavek souvisí s tzv. stínovým efektem, který u dané metody způsobuje, že na plochách, které neleží ve směru pohybu odpařovaných částic, se vytváří nedokonalá vrstva povlaku, případně se povlak vůbec netvoří).

Tabulka 2 Přehled hlavních metod pro přípravu kovových a keramických povlaků [1]

Metoda	Způsob	Materiály
PVD	napařování naprašování iontové plátování	kovy a slitiny sloučeniny sloučeniny
CVD	různý zdroj přípravy par	sloučeniny
elektrolytické vylučování	katodické anodické oxidace	kovy a slitiny  Al, Ta
chemické vylučování	bezproudové precipitační chromátování fosfátování	kovy a slitiny Cu, Ni, Cr  ocele
nastříkávání	plamenem obloukem plasmou výbuchem	Zn, Al a slitiny kovy a slitiny sloučeniny cermety
navarování	plamenem obloukem pod struskou plasmou laserem	ocele a slitiny kovů
plátování	naléváním válcováním výbuchem	kovy a slitiny Al, Cu, Ni a slitiny ocele, Mo, Ti, Ta a další
nanášení z tavenin	ponořením nastříkáním	kovy a slitiny s nižším bodem tání

### 2.2.2.1 Plazmaticky vytvářené povlaky

Stále většího významu se v současnosti dostává využití plazmatických metod povlakování materiálů, jejichž počátky se začínají datovat koncem 70. let.

Hlavní znaky plazmového povlakovacího procesu ve vztahu k ostatním metodám jsou:

- nízké pracovní tlaky
- nízká teplota procesu
- větší dosažené tvrdosti povlaků
- vyšší energie částic tvořících povlak
- přesně definované chemické složení povlaku
- vysoká hustota povlaku
- dobrá pevnost spojení mezi povlakem a substrátem při nízké teplotě procesu
- rovnoměrný průběh procesu a s ním spojený dokonalý růst vrstvy povlaku

Plazmatické metody vytváření povlaků vyžadují až na malé výjimky chemickou reakci v oblasti vytváření povlaku. Zvláštního průmyslového významu se dostává především chemickým reakcím mezi kovem a dusíkem, uhlíkem, kyslíkem nebo borem, kdy vznikají



nitridy, karbidy, oxidy, boridy a jejich kombinace. Výchozí materiály, jež se používají k výrobě ochranných povlaků mohou být ve formě látky pevné, kapalné nebo plynné. [9]

### 2.3. Spojení povlak-základní materiál [2]

Spojení povlak-základní materiál (substrát) se skládá ze čtyř oblastí:

1. Substrát
2. přechodová oblast mezi substrátem a povlakem
3. povlak, jež se může skládat i z vícero vrstev
4. oblast povrchu povlaku, která přichází do vzájemného styku s okolím

Všechny čtyři oblasti mají velký význam při vývoji a tvorbě spojení povlak-substrát. Jako základní materiál jsou v současnosti používány ocele rychlořezné, legované i nelegované, korozivzdorné, slinuté karbidy, sklo, keramika i plast. V závislosti na základním materiálu, parametrech tvorby povlaku (teplota, tlak...) a chemickém složení povlaku dochází k vytváření různých přechodových oblastí mezi substrátem a povlakem. Tyto přechodové zóny dalekosáhle určují pevnost spojení mezi substrátem a povlakem a mají značný vliv na morfologii povlaku. Plazmaticky vytvářené povlaky se dají ve vztahu k chemickému stavu spojení, resp. vlastnostem, jež toto spojení vykazuje rozdělit:

- kovové látky: nitridy, karbidy a boridy kovů 4-6 vedlejší skupiny periodické soustavy prvků, např. TiN, WC, ZrB
- kovalentní látky: boridy, karbidy a nitridy prvků B, Si, Al včetně diamantu, např. kubický BN, SiC, AlB
- iontové látky: oxidy prvků Al, Ti, Zr a Be, např.  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  a  $ZrO_2$

Kvalitativní porovnání vybraných vlastností tří výše uvedených skupin je v příloze 1, přičemž je jasné, že každá z těchto tří skupin vykazuje výhody i nevýhody v závislosti na oblasti použití. Kvalitativní srovnání vlastností kovových látek je taktéž patrné z přílohy 1.

Plazmatické vytváření tenkých povlaků nám otevírá nové možnosti v tvorbě těchto povlaků. Cílené ovlivňování procesu tvorby povlaku naskýtá možnost docílení nových požadovaných vlastností na rozdíl od povlaků vytvářených klasickými způsoby.

V současnosti se pozornost upírá především na výzkum a realizaci vícevrstvých povlaků, přičemž jednotlivé vrstvy mohou být víceprvkové. Hlavní doménou jsou výhodné kombinace mechanických vlastností, jako je. např. tvrdost a houževnatost.

### 3. Technické a fyzikální základy plazmatického povlakování

Proces plazmatického vytváření dekorativních povlaků představuje celou řadu spolupůsobení různých fyzikálních a chemických elementárních procesů. K tvorbě těchto elementárních procesů dochází při vzniku výbojů v plynu při velice nízkých tlacích (vakuu).

#### 3.1. Vakuum [2]

Pod pojmem vakua rozumíme stavy v komoře naplněné plynem při tlacích menších než je tlak atmosferický. Oblast rozmezí tlaku vakua je velice široká, což se značnou měrou odráží v rozmanitosti fyzikálních jevů a technického použití. V oblasti povlakovací techniky hraje tvorba a měření vakua jednu z nejdůležitějších rolí.

Při matematickém popisu fyzikálních procesů ve vakuu vycházíme z klasické kinetické teorie plynů. Tato teorie dává do souvislosti vnější (makroskopické) parametry plynu-tlak, teplotu a objem s elementárními probíhajícími pohyby částic plynu. Z důvodů nepatrných sil ve zředěných plynech mezi částicemi plynu (jejich objemem) a rozměry nádoby je možno tyto síly zanedbat a může být tudíž k popisu užito rovnice ideálního plynu.

$$p \cdot V = NkT \quad (1)$$

p-tlak; V-objem; N-počet částic; k-Boltzmannova konstanta  $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ; T-teplota plynu

Popsání elementárních průběhů pohybu částic plynu se děje za pomoci výpočtu hustoty částic, střední tepelné rychlosti, počtu nárazů částic na stěnu, objemového počtu nárazu částic a střední volné dráhy částic.

$$\text{Hustota částic } n = \frac{N}{V}, \text{ kde } N\text{-počet částic; } V\text{-objem,} \quad (2)$$

přičemž pro praktické účely platí vztah

$$n = \frac{\rho}{m_0}, \text{ kde } \rho\text{-hustota plynu; } m_0\text{-střední hmotnost částic plynu} \quad (3)$$

Střední tepelná rychlost  $v$  částic plynu ideálního plynu v klidu probíhá bezprostředně v závislosti na teplotě plynu.

$$v = \sqrt{\frac{8kT}{m_0 \pi}}, \text{ kde } k\text{-Boltzmannova konstanta } k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}; T\text{-teplota plynu} \quad (4)$$

Počet nárazů částic plynu na stěnu  $v_A$  je proporcionálně úměrný tlaku. Udává nám počet nárazů částic plynu za jednotku času na jednotku plochy nádoby plynu.

$$g_A = \frac{P}{\sqrt{2\pi m_o kT}}, \text{ kde} \quad (5)$$

p-tlak;  $m_o$ -střední hmotnost částic plynu; k-Boltzmannova konstanta  $k= 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ; T-teplota plynu.

Procesy nárazů částic v plynném prostředí jsou bezprostředně spjaty s poloměry těchto částic. Objemový počet nárazů částic  $\nu_v$  je přitom počet vzájemných nárazů, které utrpěla jedna částice za jednotku času. Vypočítá se jako:

$$g_v = \sqrt{2} \cdot \pi n v (r_1 + r_2), \text{ kde} \quad (6)$$

n-hustota částic;  $v$ -střední tepelná rychlost částic plynu;  $r_1, r_2$ -poloměry narážejících a narážených částic plynu

Velký praktický význam má střední volná dráha částic. Udává nám dráhu, kterou částice plynu absolvuje mezi dvěma nárazy.

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}(r_1 + r_2)^2 \pi p}, \text{ kde} \quad (7)$$

p-tlak; k-Boltzmannova konstanta  $k= 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ; T-teplota plynu;  $r_1, r_2$ -poloměry narážejících a narážených částic plynu.

Za pomoci výše uvedených vztahů dochází ke specifikaci-tj. rozdělení a charakteristice vakua. V tabulce 3 je uveden přehled různých typů vakua. Jestliže se celková atmosféra skládá z vícero plynů nebo par, je celkový tlak roven sumě jednotlivých, potažmo parciálních tlaků.

Tabulka 3 Rozmezí tlaků používaných ve vakuové technice a vnitřní parametry pro dusík při pokojové teplotě [2]

Typ vakua	p [Pa]	n [cm <sup>-3</sup> ]	$\nu_A$ [cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\nu_v$ [cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\lambda$ [cm]
Hrubé vakuum	$10^5$	$2 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{25}$	$4 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{-6}$
	$10^3$	$2 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{23}$	$4 \cdot 10^{11}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Jemné vakuum	$10^1$	$2 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{21}$	$4 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^{-2}$
Vysoké vakuum	$10^{-1}$	$2 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{19}$	$4 \cdot 10^7$	8
	$10^{-3}$	$2 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^2$
Ultravysoké vakuum	$< 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^9$	$< 3 \cdot 10^{15}$	$< 4 \cdot 10^3$	$> 8 \cdot 10^4$

p-tlak; n-hustota částic;  $\nu_A$ -počet nárazů částic plynu na stěnu;  $\nu_v$ -objemový počet nárazů částic;  $\lambda$ - střední volná dráha.

Povlakovací procesy se vyznačují jednak přítomností částic vytvářejících povlak na straně jedné tak i procesem modifikovanými částicemi na straně druhé. Do první skupiny částic

patří především reaktivní částice plynů a par, jenž mohou být částečně i ionizovány, druhou skupinu pak tvoří částice pracovního plynu. V závislosti na hustotě procesem modifikovaných částic uskutečňují částice tvořící povlak na cestě k substrátu nárazové procesy, jenž silně redukuje, případně mění energii a impuls částic par nebo iontů. Ve zvláštních případech může dojít i k chemické reakci mezi oběma druhy částic. Z existence pracovního plynu vzniká určitý počet nárazů odpovídajícího plynu na stěnu. Toto může vést ke cílené tvorbě chemického spojení během růstu povlaku.

Plazmatické metody vytváření povlaků tvrdých kovů pracují především v oblastech jemného a vysokého vakua. [2]

### 3.1.1 Tvorba vakua

Při výrobě vakua v uzavřených nádobách se musejí buď odstranit částice plynu vzniklých z těchto nádob, nebo musí dojít k jejich pevnému spojení k těmto nádobám. V obou případech dochází k proudění plynu, který ovlivňuje časový průběh procesu čerpání. Spojovací elementy mezi recipientem a čerpadlem působí jako odpory (překážky) proudění. Reciproký odpor proudění je označován za vodící hodnotu, jenž je dána nejen geometrií spojovacích elementů, ale též tlakem, respektive volnou střední dráhou částic proudícího plynu. Rozlišujeme mezi laminárním a turbulentním prouděním, molekulárním prouděním a prouděním v přechodové oblasti. Rozlišovacím kritériem je poměr střední dráhy proudícího plynu ku průměru spojovacího elementu. Jestliže je poměr menší než 1, dominantní jsou vnitřní procesy tření plynu laminárního nebo turbulentního charakteru proudění. Částice při tomto narážejí na sebe, nikoliv na stěny. Při poměru větším jak 1 dominují procesy nárazů částic na stěny a proudění se stává molekulárním. Přechodová oblast mezi oběma prouděními se označuje jako viskozně-molekulární proudění v přechodové oblasti.

Odčerpání plynu se provádí za pomoci vakuových vývěv, které pracují na různých fyzikálních principech. Vakuové vývěvy jsou charakterizovány dle max. docíleného konečného tlaku a sacího výkonu (objem nasátého proudícího plynu za jednotku času skrz sací hrdlo vývěvy) [2].

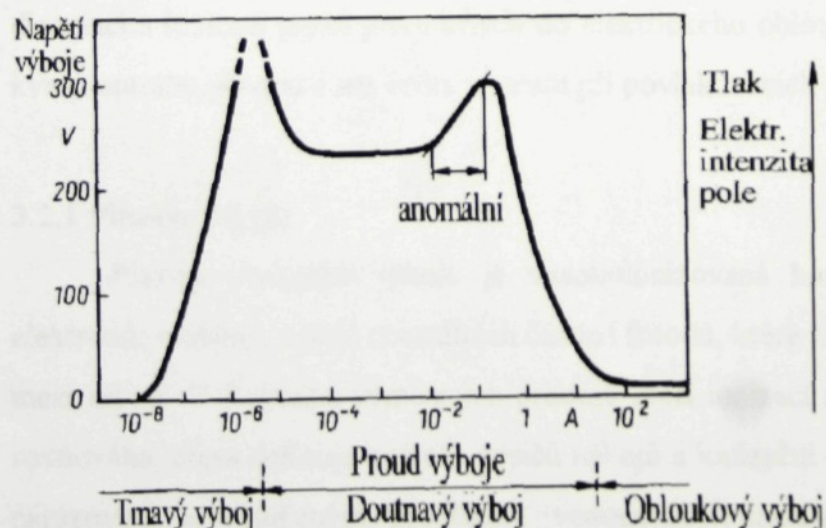
### 3.2 Výboje v plynu [2]

Plynné výboje jsou děje, při kterých je elektrický proud prostřednictvím volných elektronů a iontů transportován do plynu nebo páry. Tyto procesy obsahují celkovou

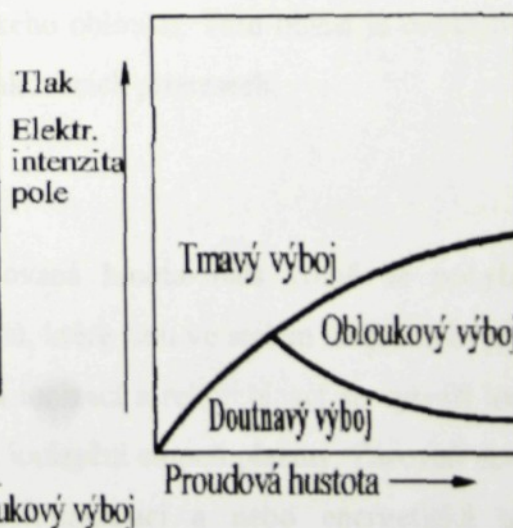
mnohotvárnost generace nosičů nábojů, pohybů těchto nosičů v elektrických polích, jakožto jejich rekombinaci.

Nejdůležitější a nejefektivnější mechanismus k výrobě volných nosičů nábojů je ionizace neutrálních částic za pomoci elastických nárazů urychlených elektronů. S odkazem na klasickou mechaniku je k popsání těchto nárazů definován účinný průřez  $\sigma_i$ , jenž je možno experimentálně stanovit. Tento průřez je závislý na druhu plynu, produktu nárazů a energii narážejících elektronů. K urychlení elektronů je nutné elektrické pole, jenž se získává za pomoci vnějších zdrojů napětí. Při dostatečné síle elektrického pole a koncentraci neutrálních částic mohou být při ionizačních procesech odbržděné respektive volné elektrony znovu ionizovány. Paralelně k tomuto procesu jsou nosiče nábojů také opět ničeny díky nárazovým procesům částic na stěnu, jakožto rekombinací kladných a záporných nosičů v objemu plynu. Jestliže převládají ionizační procesy nad procesy nárazovými, potažmo rekombinačními, probíhá výboj samostatně. Jestliže je k udržení výboje nutných dodatečných nosičů nábojů přivedených z vnějšku, mluvíme o nesamostatných výbojích.

Průběh nosičů nábojů plynu se odráží v proudově napěťové charakteristice výboje plynu. Zcela zřetelně se nechají znázornit poměry vnitřních parametrů-tj. tlaku, elektrického pole a proudové hustoty. Obr. 1 a 2 ukazují odpovídající průběhy a existenční kritéria pro různé formy výboje. Přitom se jedná pouze o kvalitativní znázornění, neboť přesné hodnoty výboje jsou velice silně ovlivněny druhem plynu, materiály elektrod a geometrií prostoru, v němž dochází k výboji. Na obr. 1 a 2 jsou znázorněny tři charakter. formy výboje [2].



Obr. 1 Proudově-napěťová charakteristika výbojů v plynu



Obr. 2 Existenční oblasti výbojů v závislosti na proudové hustotě, tlaku plynu a intenzitě elektr. pole

Tmavým výbojem jsou označovány výboje plynu vznikající při malých napětích a proudech. Tyto výboje nemají v současných používaných metodách povlakování prakticky žádný význam. Doutnavé výboje vznikají při malých tlacích s relativně malou proudovou hustotou jako samostatné výboje a mají klesající napěťo-proudovou charakteristiku. Při dostatečně vysokých tlacích a napětích vykazují doutnavé výboje stoupající proudovo-napěťovou charakteristiku. Tento stav je označován jako za anomální doutnavý výboj. Doutnavé výboje nacházejí široké uplatnění v různých metodách povlakování, především pak ve formě anomálních výbojů. Obloukové výboje jsou proudově silné samostatné výboje, při kterých jsou elektrony tepelně emitovány z katody. Obloukové výboje vykazují klesající proudovo-napěťovou charakteristiku. Z důvodů vysoké proudové hustoty jsou obloukové výboje vhodné především pro ionizačně podporované povlakovací postupy.

I přes značné rozdíly vykazují různé formy výboje ve vztahu k jejich vnitřní struktuře určité pospolitosti. To platí především pro lokální průběhy potenciálů, intenzitě elektrického pole, prostorového náboje a proudové hustotě. Potenciální nárůst v blízkosti katody je označován jako katodový úbytek. Je většinou větší, než anodový úbytek na anodě. V katodovém úbytku jsou z katody uvolněné elektrony na ionizaci urychleny dostatečnou energií. Zároveň ionty přicházející z protisměru získávají dostatečně vysokou rychlost k vyražení elektronů z katody z jejich strany. Katodový úbytek slouží tímto pro udržení výboje v určité oblasti dráhy výboje. Při určitém tomu odpovídajícím tlaku je největší prostor dráhy výboje téměř zaplněn blízkým polem sloupců kladných prostorových volných nábojů, dochází k disociaci a ionizaci plynů přivedených do elektrického oblouku. Tato oblast je označována za kvazineutrální plazmu a má velký význam při povlakovacích procesech.

### 3.2.1 Plazma [1] [2]

Plazma plynného výboje je vysokoionizovaná hmota-směs volně se pohybujících elektronů, molekul, iontů, neutrálních částic i fotonů, které jsou ve stálém vzájemném působení mezi sebou. V důsledku výměnných procesů mezi ionizací a rekombinací se vytváří ionizační rovnováha, která definuje hustotu nosičů nábojů a ionizační stupeň plazmy. Zároveň dochází k nárazovým a výměnným procesům, vedoucím k disociaci a nebo energetické aktivaci neutrálních částic. Elektrony energeticky nabuzených částic přeskakují po určité době při emisi fotonu opět zpět do základního stavu. Plazma působí tímto jako zdroj nosičů nábojů jakož i jako zdroj neutrálních částic a světelných kvant. Kvazineutrální stav plazmy znamená, že počet

záporných a kladných nábojů si je v dostatečně velkých prostorových oblastech v čase roven. Toto je zaručeno díky tomu, že kladné a záporné nosiče nábojů při ionizaci vždy vytvářejí páry a též díky pokaždé stejnému množství rekombinujících nábojů. Jestliže se ionizující složky skládají z kladných nabitých částic, je potom hustota elektronů rovna ionizační hustotě plazmatu. Podíl iontů na celkovém počtu atomárních, respektive molekulárních částic plazmatu je označován jako ionizační stupeň. Vyjadřuje míru efektivity ionizačního procesu v plazmě a může nabýt hodnoty mezi 0 a 1. Vnitřní probíhající procesy v plazmatech jsou definovány hlavně teplotou iontů a elektronů. Nad tlakem cca 10 MPa jsou tyto teploty stejné a plazma je označováno za izotermické. Při malých tlacích-významných pro vakuové plazmatické povlakování vznikají značné odchylky tepelné rovnováhy. Kinetická energie elektronů odpovídá teplotě až 10 000 K, teploty iontů se pohybují mezi 300 a 1000 K. Plazma v tomto případě není izotermická.

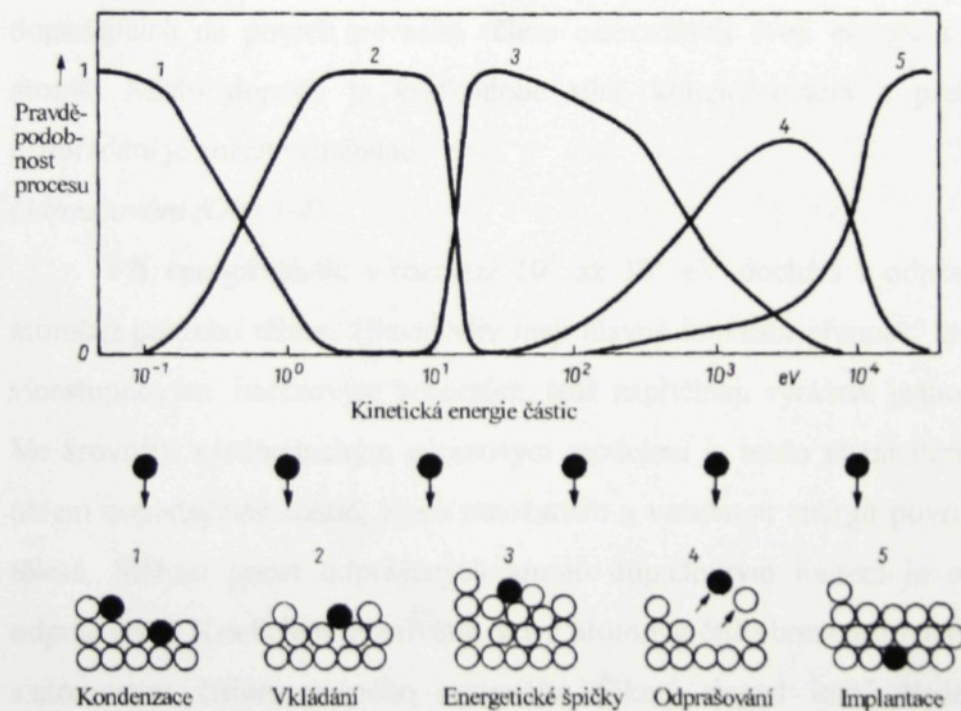
K výrobě plazmového plynného výboje existuje celá řada možností. Tyto možnosti jsou určeny oblastmi použití, jenž jsou specifikovány tlakem, druhem plynu, jakožto požadavky na formu, hustotu, chemickou konstituci a čistotu extrahovaného iontového proudu. Vedle klasických generátorů výbojů jako je doutnavý a obloukový výboj mají velký význam vysokofrekvenční, pulsní a laserem stimulované výboje. Popis a charakteristika plazmy může být dána nezávisle na jejím způsobu výroby díky tzv. vnitřním parametrům jako jsou hustota nosičů nábojů, stupeň ionizace jakožto teplota elektronů a iontů. K popsání těchto veličin existuje celá řada metod, přičemž mezi nejrozšířenější patří emisní spektroskopie a měření za pomoci sond.

### **3.3 Proudění částic a růst povlaku**

Růst povlaku z volných atomů a částic je dán především jejich vlastnostmi a vlastnostmi povrchu substrátu. Z pohledu částic jde hlavně o množství, chemickou konstituci, energii a rychlost volných částic, jakožto jejich tempo nárazů a úhel dopadu na pevný povrch substrátu. Tyto veličiny zcela popisují proud částic vytvářejících povlak. Tyto vlastnosti jsou přímo spjaty s dosaženými vlastnostmi povlaku a při jejich dobré znalosti se jich dá využít jako účinných nástrojů při výrobě definovaných žádaných povlaků. Procesy vzájemného působení mezi proudy částic a povrchem substrátu představují rozhodující spojovací člen mezi parametry proudů částic a vlastnostmi povlaku [2].

### 3.3.1 Energetické a impulsní působení na povrchu pevných těles [2]

Proudy částic jsou nosiči hmotných, energetických a impulsních proudových hustot. energii částic je možno rozdělit na potenciální a kinetickou. Kinetická energie je bezprostředně spojena s rychlostí částic, potenciální podíl energie představuje výparné teplo, teplo tání, chemickou energii a energii nabuzených stavů elektronových obalů. Při zanedbání chemických reakcí je kinetická energie atomu určující pro elementární procesy vzájemného působení. Se stoupající kinetickou energií narážejících částic probíhá celá řada elementárních procesů, přičemž se mohou vyskytnout i další s různou pravděpodobností. K hodnocení těchto procesů je definována tzv. pravděpodobnost procesu, která určuje statický podíl jednotlivých elementárních procesů vzájemného působení na celkovém. Principiální závislost těchto veličin na energii společně s vyobrazením elementárních procesů je na obr.3. Hodnocení pravděpodobnosti bylo uskutečňováno na základě energetických dat, jako je např. adsorpční energie.



Obr. 3

Znázornění vzájemného působení volných částic s povrchem těles [2]

#### Adsorpce a kondenzace (Obr. 3-1)

V oblasti termické energie částic, tj. při energii okolo 0,1 eV dominují adsorpční a kondenzační procesy. Adsorpční procesy je možno dělit na fyzikální a chemické. Fyzikální adsorpce obsahuje všechny procesy hromadění volných částic na pevném povrchu těles vyplývajících ze slabého vzájemného působení, respektive van der Waalovy vazby. Částice plynu zůstávají tímto s jistou mírou pravděpodobnosti uchyceny na povrchu pevných těles a jsou po určité době opět desorbovány v závislosti na materiálu a teplotě. S rostoucí teplotou



povrchu materiálu klesá střední počet fyzikálně adsorbovaných částic. Atomární struktura povrchu těles zůstává v důsledku fyzikálních adsorpčních procesů nezměněna. Jestliže je teplota povrchu tělesa kam dopadá proud částic menší než je teplota varu částic, pak dochází ke kondenzaci volných částic. Původní atomární struktura povrchu tělesa zůstává při tomto nezměněna. Pouze při růstu povlaku způsobuje teplotou závislá pohyblivost kondenzovaných částic na povrchu tělesa různé struktury povlaku.

#### *Vkládání a energetické špičky (Obr. 3-2, 3)*

Kinetická energie částic v rozmezí 1.....10 eV odpovídá vazebné energii jednotlivých atomů v pevných tělesech. Částice se tlačí do dané atomární struktury povrchu tělesa, přičemž přitom jen malé množství atomů může změnit polohu. Dochází-li k růstu povlaku z proudů částic v tomto energetickém rozmezí, vyskytují se značné odchylky atomární struktury povlaku oproti čistě tepelně kondenzovanému povlaku. Se zvýšením energie částic přechází umístování částic kontinuálně do jevu zvaného energetické špičky. Částice s energií mezi 10 až 10<sup>3</sup> eV dopadajících na povrch pevného tělesa odevzdávají svoji energii a impuls na celý soubor atomů. Místo dopadu je krátkodobě silně komprimováno a přehřáto a jeho atomární uspořádání je značně změněno.

#### *Odprašování (Obr. 3-4)*

Při energii částic v rozmezí 10<sup>2</sup> až 10<sup>3</sup> eV dochází k odprašování pevně vázaných atomů z povrchu tělesa. Hlavní vliv mají hlavně impulsní přenosy, které vedou k jedno-nebo vícestupňovým nárazovým procesům, jenž zapříčiňují vyrážení jednotlivých atomů z mřížky. Ve srovnání s jednoduchým nárazovým modelem je tento elementární proces silně ovlivněn úhlem dopadajících částic, jejich množstvím a vazebnou energií povrchových atomů pevného tělesa. Střední počet odprašených atomů dopadnutým iontem je označován za koeficient odprašování. Koeficient je největší, když atomové číslo bombardovaných částic je srovnatelné s atomovým číslem pevného materiálu. Šikmý dopad iontů vede ke zvětšení hodnoty koeficientu odprašování. U většiny kovů má tento koeficient při kolmém dopadu iontů ušlechtilého plynu s energií mezi 1 a 10 keV hodnotu od 1 do 5.

#### *Implantace (Obr. 3-5)*

Jestliže energie částic přesáhne hodnoty 10 keV, dominují elementární procesy, při kterých jsou částice implantovány do pevné látky. Částice přitom odevzdávají v mnohotvárnosti stochasticky probíhajících nárazových procesech svoji energii jednotlivým atomům pevné látky a jsou odbrzdovány. Až do úplného klidu absolvují ovšem částice v pevném tělese dráhu několika desítek nanometrů. Dráha částic je provázena defekty atomární

struktury pevné látky. „Zabudování“ odbržděných částic vede k deformaci původní atomové mřížky pevné látky.

Reálné povlakovací metody se většinou reprezentují kombinací různých elementárních procesů. Je to výsledek přítomnosti prakticky jen vícero složkových částicových proudů, navíc s neostrou energií částic, jenž přispívá k růstu povlaku. Kromě toho se odehrávají současně v bezprostředních blízkých oblastech různé elementární procesy, jako důsledek statického charakteru elementárních procesů vzájemného působení volných částic s povrchem těles. Ve své podstatě mají tyto jevy vliv na výsledné složení, strukturu a vlastnosti povlaku. Principy těchto závislostí jsou v následujících odstavcích krátce sestaveny.

#### *Teplota substrátu*

Teplota substrátu hraje důležitou roli při elementárních procesech vzájemného působení částic s povrchem tělesa. Zvyšování teploty způsobuje snižování adheze u chemicky nereaktivních částic a naopak zvyšování adheze u chemicky reaktivních částic. Kromě toho teplota substrátu rovněž ovlivňuje morfologii a strukturu vytvářejících se povlaků.

#### *Energie částic*

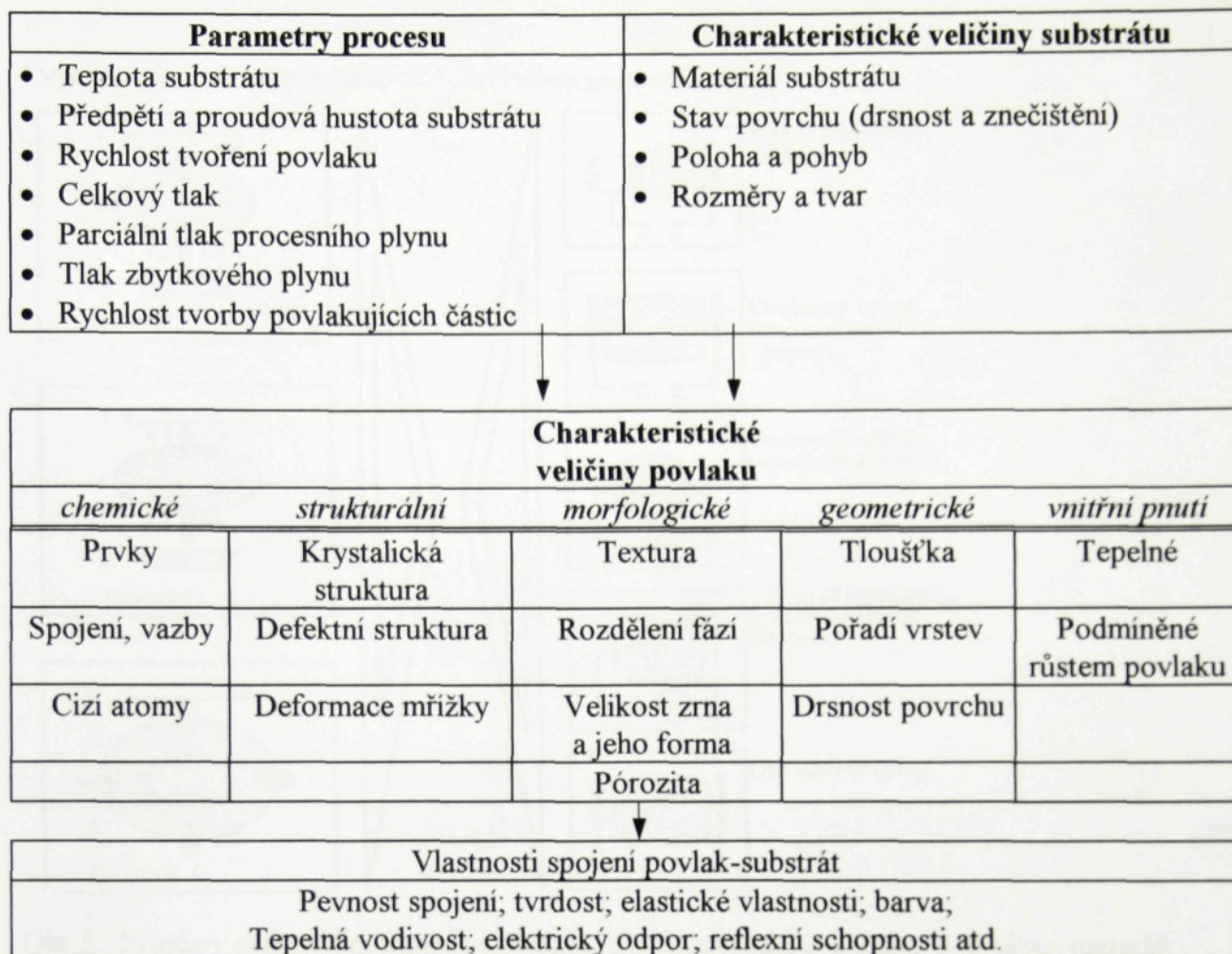
Částicové proudy reálných povlakovacích metod se skládají nejen z různých chemických složek, ale též z částic se značnou rozdílnou energií. Elementární procesy vzájemného působení volných částic s povrchem pevných těles vykazují tomu odpovídající mnohotvárnosti. K hodnocení těchto komplexních jevů se používá opět koeficient adheze, tempo nárazů, jakožto chemická reaktivita atd.

#### *Energetická aktivace*

Jako míra energetického záznamu iontů při kondenzaci je definována energetická aktivace. Počítá se z energetické proudové hustoty iontů a par na substrátu. Energetická aktivace ovlivňuje strukturální změny v rostoucím povlaku a je tímto směrodatnou hodnotou při posuzování povlakovacího procesu. Při plazmatickém oddělování tvrdých částic se hodnota energetické aktivace pohybuje mezi 10 a 100. [10]

### **3.3.2. Tvorba a struktura povlaků**

Základní znalosti elementárních procesů tvoření povlaků jsou důležitým předpokladem pro zvládnutí povlakovacích procesů. To platí především pro nastavení optimálních parametrů procesu. Na obr. 4 jsou schématicky uvedeny souvislosti mezi hlavními parametry procesu a charakteristickými veličinami substrátu a povlaku. Samostatná změna jednoho parametru procesu může drasticky ovlivnit charakteristické veličiny povlaku.

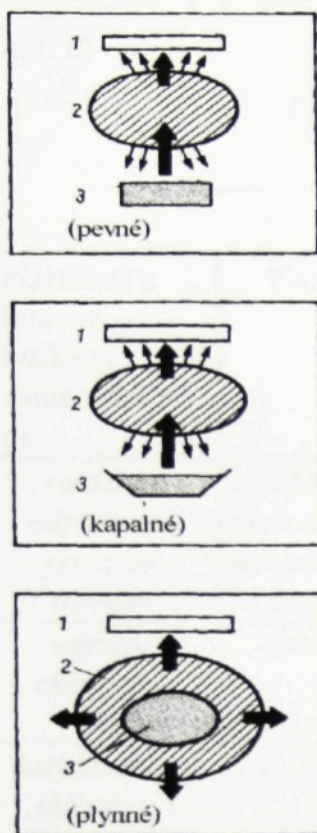


Obr. 4 Souvislost mezi parametry procesu, veličinami substrátu a povlaku a funkčními vlastnostmi spojení povlak-substrát [2]

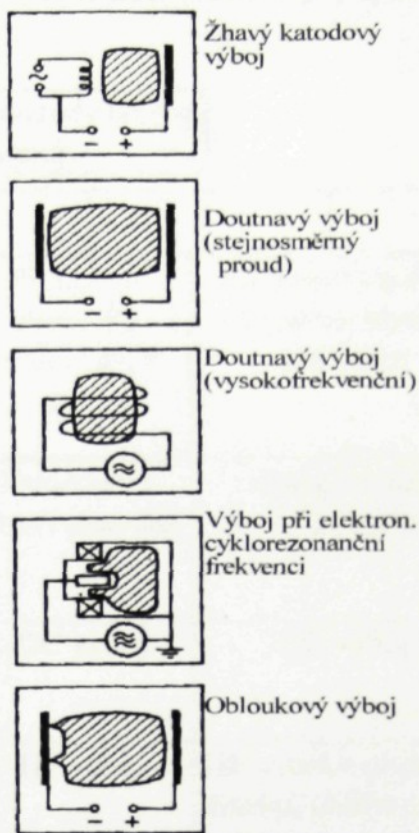
## 4. Plazmatické povlakovací metody [2]

Existuje mnoho možností užití plazmy při výrobě tvrdých ochranných povlaků. Plazma se užívá jak k výrobě volných částic, tak také k jejich energetickému podnětu, ionizaci a urychlení. Tyto částice mohou bezprostředně ovlivňovat a modifikovat růst povlaku a to buď ve formě nosičů nábojů nebo energeticky nabuzených částic. Kromě toho nosiče nábojů vyrobené ve plazmě mohou být užity jak ke generování volných částic, tak také k cílenému vzájemnému působení s volnými částicemi v transportní oblasti mezi zdrojem plazmy a substrátem. Členění plazmatických povlakovacích metod je možné dle různých kritérií. Na obr. 5 je principiální klasifikace, jenž spojuje způsob generování plazmy se skupenstvím materiálu. Jednotlivě z toho vyplývají následující okrajové podmínky.

### Výroba a transport volných částic



### Princip generování plazmy



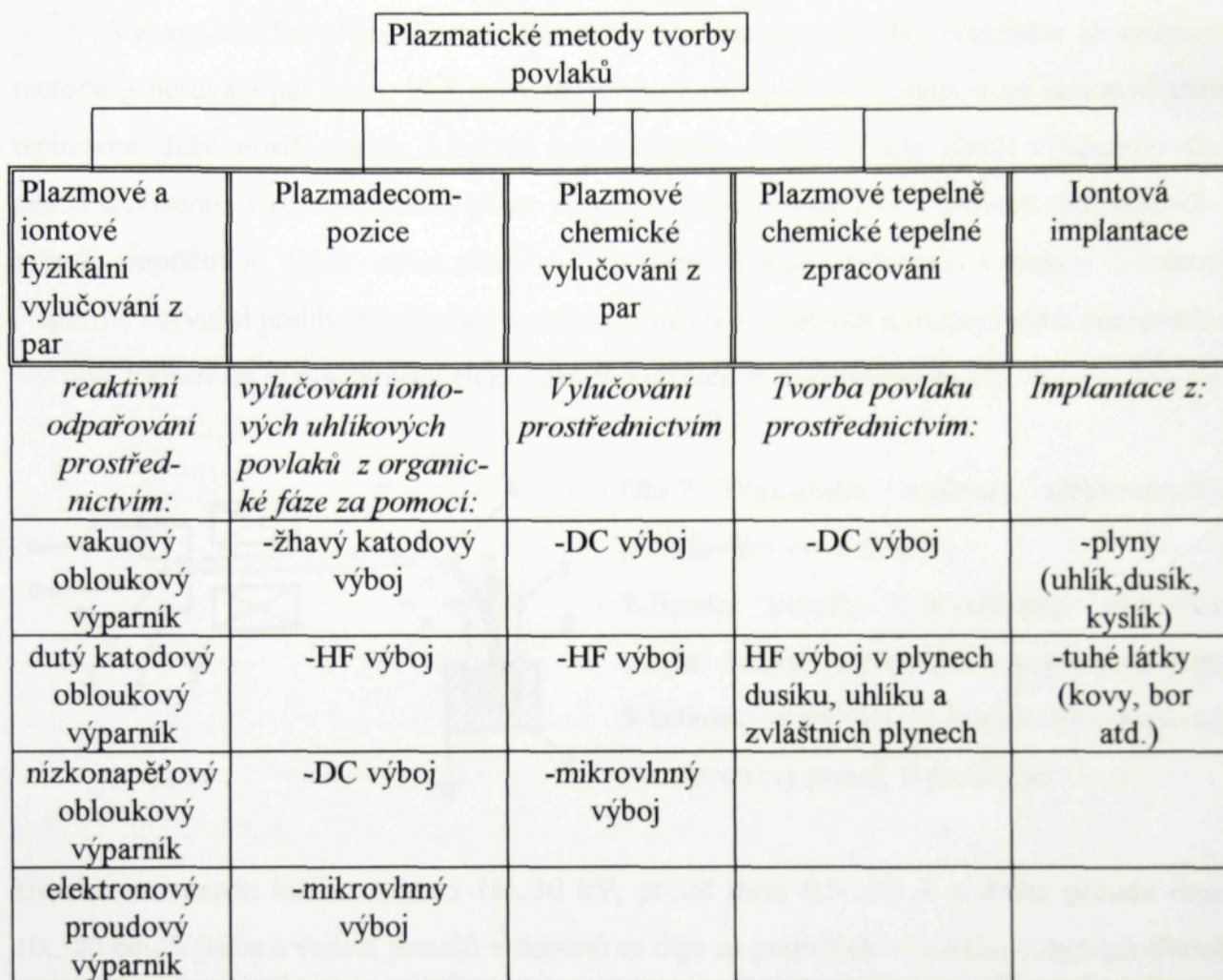
Obr.5 Principy generování a výroby plazmy [2] 1-substrát; 2-plazma; 3-výchozí materiál  
*Skupenství výchozího materiálu*

Výroba volných, většinou atomárních částic je důležitým kritériem plazmatických povlakovacích metod. Skupenství substance, z níž jsou nakonec částice uvolňovány, má ve svém měřítku procesně určující charakter. Z toho vyplývá, že pevné a plynné výchozí materiály mohou být ve formě vícetěleskové, zatímco kapalné výchozí materiály jsou upřednostňovány ve formě tělesků, jenž musí být jednotěleskové. Generování volných částic z pevných a kapalných výchozích materiálů je spojeno s vyhraněnou směrovou charakteristikou částicových proudů, kdežto směrová charakteristika plyných výchozích materiálů je určována vedením procesu. Toto má především význam pro vytváření rovnoměrných povlaků na trojrozměrných formách ploch a nuceně vede k užití různých systémů pohybu substrátu.

### *Způsob generování plazmy*

Rozmezí tlaků při povlakování má bezprostřední souvislost se způsobem generování plazmy. Ze všech způsobů generování plazmy vyžaduje doutnavý výboj všeobecně největší pracovní tlaky. Ionizační stupeň a s tím využívaný ionizační proud je nejnižší u žhaveného katodového výboje a nejvyšší u obloukového výboje. Principiálně jsou možné kombinace vícetěleskových výchozích materiálů v jedné metodě. Zároveň se nechají sdružovat různé

způsoby generování plazmy s různými výchozími materiály a skupenstvími. Mezi jednotlivými postupy existují pospolitosti a rozdíly, jenž umožňují určení typu, způsobu povlakování atd. (obr. 6)



Obr.6 Rozdělení plazmatických metod při výrobě tvrdých ochranných povlaků [2]

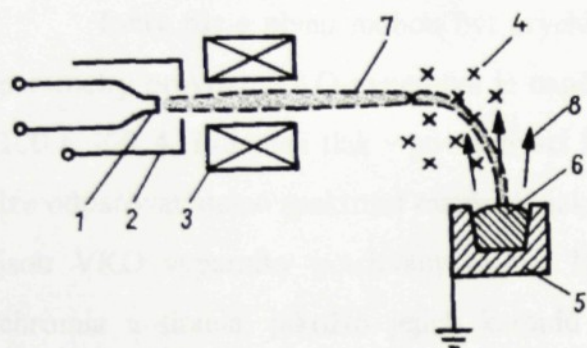
#### 4.1. Plazmatické napařování

Vytváření povlaku kondenzací z par výchozího materiálu patří ke klasickým metodám povrchových úprav materiálů. Je vhodná pro kovy, u nichž lze ve vysokém vakuu v ochranné atmosféře při malém tlaku ohřevem připravit páry kovu, které se pak usazují na pokovovaném tělese. Pro technické povlakování je nutné, aby se množství odpařených par pohybovalo v rozmezí od  $10^{-5}$  -  $10^{-2}$  g.cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>. Z toho vyplývá, že odpařování při tepelné rovnováze se děje hlavně z kapalné fáze. Typickým zástupcem této povlakovací skupiny je elektronový proudový výparník, kdy k odpařování materiálů se používá urychlený proudový svazek elektronů. Ve srovnání s klasickým napařováním se povlaky vzniklé plazmatickým napařováním vyznačují

zvýšenou pevností spoje a vyšší hustotou. Zároveň umožňují vznik oxidů, nitridů nebo karbidů napařovaných materiálů [2].

#### 4.1.1 Elektronový proudový výparník s dodatečnou ionizací

Vypařování kovů prostřednictvím elektronového proudového výparníku je efektivní metoda generování par kovu, jenž má velký význam průmyslový význam mezi povlakovacími metodami. Jako nosič energie k zahřátí odpařovaného materiálu zde slouží výkonově silný proud elektronů, jenž je směřován přímo na plochu tohoto materiálu. Působení elektronového proudu zapříčiňuje téměř celou přeměnu kinetické energie elektronů v energii tepelnou. Nepatrné zbývající podíly energie jsou spotřebovány při ionizačních a rozptylových procesech. Výroba, formování a urychlování elektronového proudu je znázorněno na obr. 7



Obr.7 Principiální struktura elektronového proudového výparníku [2]

- 1-žhavicí katoda; 2-urychlovací elektroda, anoda; 3-fokusační cívky; 4-magnetické pole;
- 5-želímek výparníku; 6-odpařovaný materiál;
- 7-elektronový proud; 8-proud par

Urychlovací napětí leží v rozmezí 10...30 kV, proud mezi 0,5...15 A a dráha proudu mezi 10...50 cm. Výroba a vedení proudů elektronů se děje za podmínek vysokého vakua při tlacích plynu menších jak  $10^{-1}$  Pa [11].

#### Výhody a nevýhody elektronového proudového výparníku s dodatečnou ionizací

Hlavní výhodou této metody je bezpochyby to, že se dá použít pro téměř všechny materiály. Další důležitou výhodou je to, že plazma se dá řídit nezávisle na podmínkách odpařování a tím je možno zkoumat jednotlivé, tvorbu povlaku ovlivňující faktory a optimalizovat je. Nezávislá na podmínkách plazmy je dále volba napětí a teploty substrátu, což nám umožňuje řídit pevnost struktury povlaku.

Varianty elektronového proudového výparníku s dodatečnou ionizací se vyznačují především:

- flexibilním výběrem parametrů
- širokým výběrem materiálů
- „čistým“ vedením procesu
- vysokým tempem odlučování

Průmyslové využití této metody vyžaduje vysoké náklady na řízení a regulaci parametrů procesu. K tomuto potřebné vybavení je přímo standardně integrováno v dodávaném zařízení od výrobce. Z důvodů vysokého napětí použitého k provozu výparníku potom plyne relativně

vysoká náchylnost k poruchám a specifickým problémům zařízení. Zpravidla proto jsou upřednostňovány jiné výparníky, jenž jsou popsány v dalších kapitolách.

#### **4.1.2. Vysokokatodový obloukový výparník (VKO-výparník)**

Jako nosič energie k zahřátí odpařovaného materiálu zde slouží výkonově silný svazek elektronů, podobně jako tomu je u elektronového proudového výparníku. Odpařování se děje rovněž při termodynamické rovnováze. Oproti elektronovému proudovému výparníku dodává ovšem katoda VKO-výparníku kvazineutrální plazmu, to znamená směs elektronů a iontů stejné hustoty náboje. Tato plazma vystupuje z katody jako zřetelně viditelný proud a vyplňuje plně povlakovací prostor. Odpařovaný materiál je díky vysoké koncentraci elektronů mnohem více ionizován než u elektronového proudového odpařování.

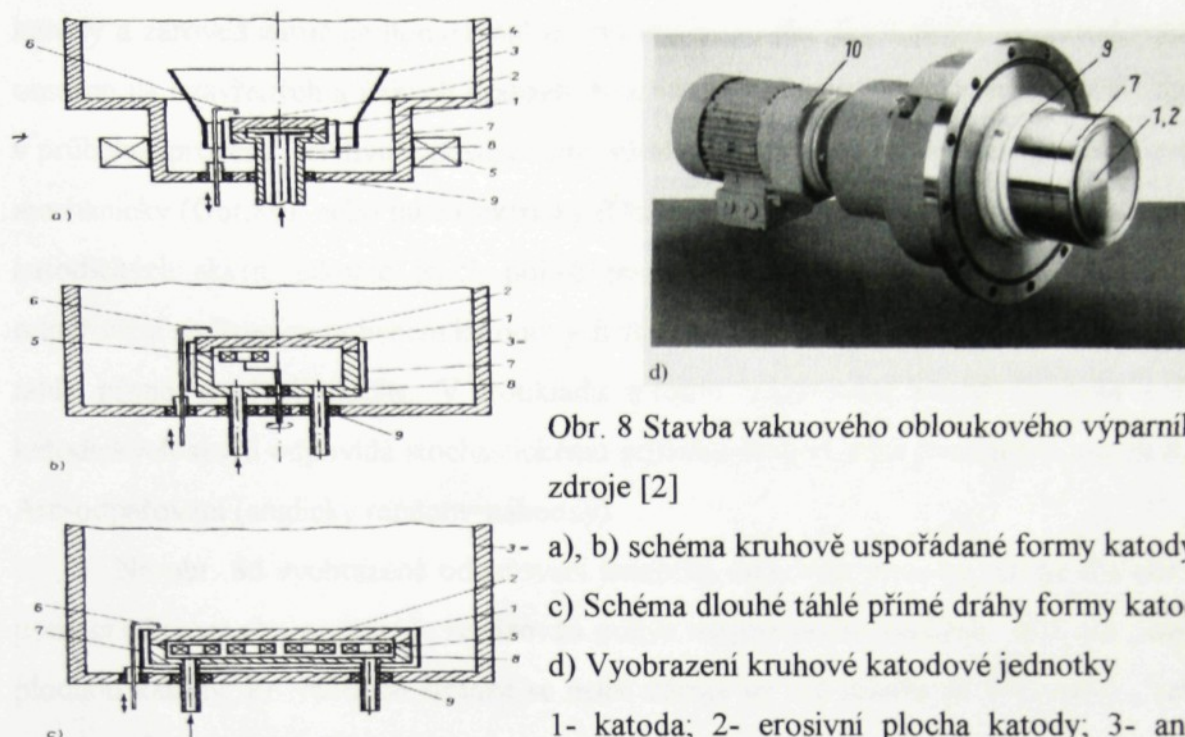
Ionty par a plynu mohou být urychleny při přivedení předpětí na substrát. Typickými parametry provozu VKO-výparníku je napětí oblouku mezi 30 a 50 V a proud oblouku mezi 100 a 300 A. Pracovní tlak v povlakovací komoře se pohybuje mezi  $10^{-2}$  a 1 Pa. Principiálně lze odpařovat stejné spektrum materiálů jako u elektronového proudového výparníku. V praxi jsou VKO výparníky používány ovšem hlavně k reaktivnímu vedení procesu-k odlučování chromia a titania, jakožto jejich karbidů a nitridů. Jako nosný plyn je používán dusík, respektive různé uhlovodíky. Chemické složení, struktura a makroskopické vlastnosti povlaku reagují velice citlivě na tlak reaktivního plynu v pracovním objemu a na tempo odpařování složek kovu. Celkově se dá VKO-odpařování považovat za velice efektivní metodu povlakování, jenž je vhodná především pro reaktivní vedení procesu a k odlučování elektricky vodivých nitridů a karbidů. Jako nevýhodu lze považovat silnou závislost složení a struktury povlaku na tlaku a tempu odpařování. Tyto závislosti jsou podmiňovány vysokými požadavky na přesnost a sledování vedení povlakovacího procesu [2].

#### **4.1.3. Povlakování z plazmy vakuově-obloukového výboje [2]**

Vakuový obloukový výboj je jednou z forem výboje, jenž hoří v plynech nebo parách pod tlakem cca  $10^3$  Pa, přičemž používané proudy jsou v rozmezí několika ampér až kiloampér a napětí v rozmezí od deseti do několika desítek voltů. Vakuový obloukový výboj hoří zpravidla v parách materiálu katody a sám se opět generuje pomocí výboje. Určujícím prvkem odpařování a ionizace materiálu katody jsou katodová ohniska-skrvny. Tyto skvrny se pohybují svévolně po ploše katody. Průmyslové použití tohoto výboje se koncentruje především na vznik tvrdých otěruvzdorných povlaků.

## Principiální struktura zdroje vakuově-obloukového výboje

V průběhu několikaletého vývoje bylo vyvinuto velké množství zdrojů a režimů tohoto výboje. Ve vztahu k formám zdroje se prosadily řešení, jenž jsou vyobrazena na obr. 8



Obr. 8 Stavba vakuového obloukového výparnickového zdroje [2]

- a), b) schéma kruhově uspořádané formy katody
- c) Schéma dlouhé táhlé přímé dráhy formy katody
- d) Vyobrazení kruhové katodové jednotky

1- katoda; 2- erosivní plocha katody; 3- anoda; 4- recipientní stěna; 5-magnetické cívky; 6-zápalná elektroda; 7-elektrostatická ochrana; 8- podstavec katody; 9-izolátory; 10-motor pohybu magnetického systému (magnetový systém analogově k obr.8b)

Jednotlivé procesy odpařování se liší v postupech odpařování, materiálem katody i druhem použitého plynu. Na obr.8 vyobrazené výparníky vykazují celou řadu pospolitostí a jsou postaveny z téměř identických nebo minimálně odlišných stavebních dílů.

Katoda (1) z odpařovaného materiálu má kruhový tvar nebo tvar ve formě komolého kužele (obr.8a, b, d) či dlouhého obdélníku (8c). Erosivní plochy (2) jsou na vnitřní ploše recipientu. Jako anoda slouží často prsten (kruh) (3), jenž je koaxiálně přiřazený katodě. Může být ovšem formován i jinak než jak je tomu na obr. 8a. Prsten může být často identický s recipientní stěnou (4) (Obr. 8b, c). Fixace výboje na čele katody je obklopena keramickou, nebo též kovovou elektrostatickou ochranou (7). K tomuto účelu může být též použito vnější magnetické pole, jenž může být vyrobeno např. za pomoci magnetických cívek (5). Zažehnutí výboje se děje často za pomoci mechanické zápalné elektrody (6), která je krátkodobě zahrnuta na katodě a v momentě dopadu sepnuta na potenciál anody. Vedle této často používané metody jsou možné i jiné metody inicializace zažehnutí, jako např. laserem či za pomoci jiskry. Charakteristickými znaky principů znázorněných na obr.8 jsou prostorové rozměry katody a



forma vnějších magnetických polí. Funkční propojení těchto dvou konstrukčních znaků vede k cílenému ovládnutí stochastického pohybu katodových skvrn. Dle obr.8a je tomuto pohybu udán přednostní směr, který vymezuje existenční oblast katodových skvrn na čelní ploše katody a zároveň zaručuje homogenní erozi katody. U obr. 8b, c je pohyb katodových skvrn omezen na uzavřených a úzkých drahách. K zaručení homogenního úběru katody jsou dráhy v průběhu procesu relativně posunovány přes plochu katody. Posun je zajišťován buď mechanicky (Obr.8b), nebo také elektricky (Obr.8c). Princip výroby úzkých a uzavřených drah katodických skvrn, jakožto jejich pohyb po katodické erodivní ploše je označován jako odpařování se řízeným pohybem katodových skvrn a je použitelný jak pro kruhové tak i dlouhé táhlé přímé erodivní plochy. V protikladu k tomu odpařování prostřednictvím neřízených katodických skvrn odpovídá stochastickému průběhu drah skvrn a je označováno za Random-Arc-odpařování (anglicky random=náhodný).

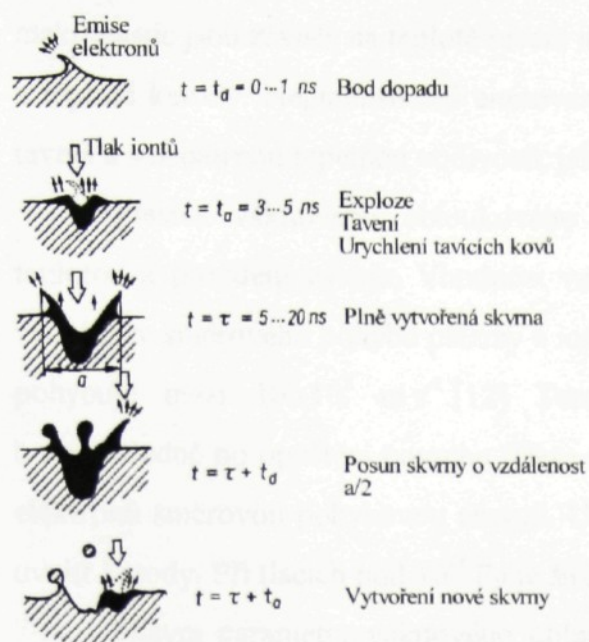
Na obr. 8d vyobrazená odpařovací jednotka odpovídá principu zdroje dle obr. 8b. Za pomoci přírubového motoru je realizován pohyb magnetového systému, jenž má pozici pod plochou katody. Po vakuové stránce se neliší zdroje ve své stavbě od výparníků s neřízeným pohybem katodických skvrn.

Vakuové obloukové výparníkové zdroje pracují jak ve stacionárním, tak i pulsním režimu. V průmyslové praxi se používají hlavně ve stacionárních režimech a jsou nasazovány k odlučování nitridu titanu. Typické rozměry uspořádání zdroje jsou: průměr katody 30...100 mm, délka katody 500...2000 mm. Vakuové obloukové výparníkové zdroje se užívají při reaktivních tlacích plynu mezi  $10^{-2}$ ...10 Pa. Typické proudy výboje jsou závislé na materiálu katody a pohybují se mezi 40...300 A. S těmito parametry je možné jak odlučování čistého materiálu katody, tak také odlučování reaktivního povlak tvořícího materiálu s rychlostí růstu povlaku až  $1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### *Katodové skvrny*

Nejdůležitější vlastnosti obloukové plazmy a tím celého povlakovacího postupu vycházejí z katodových skvrn probíhajících elementárních procesů. Tyto procesy jsou již dlouhou dobu intenzivně zkoumány v souvislosti s jejich výskytem na elektrických kontaktech [12].

Jako výsledek těchto prací byl vyvinut model tvorby a pohybu katodových skvrn na čistém povrchu kovu, jenž je vyobrazen na obr. 9.



Obr.9 Model tvorby a časového vývoje katodových skvrn na kovovém povrchu [16].

Podle tohoto modelu dochází na mikrošpičce povrchu katody k intenzivní emisi elektronů, která na základě nepatrných rozměrů špičky vede ihned k nažhavení a s tím spojené tepelné emisi. Explosivní odpaření mikrošpičky spojené s přibývajícím emisí elektronů a se stoupajícím bombardováním iontů vede k natavení omezené oblasti povrchu. V důsledku vysoké rychlosti ohřevu a malého množství roztaveného materiálu katody hrají procesy vedení tepla podřadnou roli. Roztavený materiál je v důsledku působení tlaku plazmy urychlen na okraji rozžhavené oblasti tak, že vzniká kráter. Zároveň to vede k emisi kapiček a k tvorbě nových mikrošpiček na okraji kráteru. Tyto představují opět nová centra emise, jenž nabízejí vhodnější existenční podmínky pro další průběh obloukového výboje. Patní bod výboje, katodová skvrna poskočí přitom zhruba o 1/2 průměru kráteru dále a uskutečňuje tímto vesměs diskontinuální pohyb na ploše katody. Makroskopická rychlost katodových skvrn závisí na druhu přítomného plynu a jeho tlaku, materiálu katody a působení vnějšího magn. pole. Na čistých kovech při tlacích  $10^{-3}$  Pa činí rychlost od 10 do  $100 \text{ m.s}^{-1}$ . Na čistém povrchu kovu je počet současně existujících skvrn funkcí proudu oblouku a materiálu katody. Proudová hustota uvnitř katodové skvrny o průměru  $1...10 \mu\text{m}$  dělá  $10^6...10^7 \text{ A.cm}^{-2}$ . Přitom je celkový průtok proudu tvořen asi z 90% emitovanými elektrony a z 10% ionty. Vysoká hustota energie okolo  $10^7 \text{ W.cm}^{-2}$  uvnitř katodové skvrny vede k intenzivnímu odpařování a ionizaci materiálu katody. Katodickými erodivními produkty jsou ionty, neutrální páry a makroskopické částice, jako kapky nebo úlomky. Hlavní podíl erodovaného množství připadá na ionty a makročástice. Ionizační stupeň plazmy vystačuje z 20% pro nízkotavitelné kovy až po 100% pro vysokotavitelné kovy. Při tomto je erodovaný materiál z katodové skvrny přímo ionizován. Zvláštností plazmového výboje ve vakuu je zesílený výskyt několikanásobně nabitých iontů. Ovšem podíl těchto iontů klesá se stoupající teplotou povrchu katody a růstem proudu oblouku. Emise makročástic je ve všech směrech nežádoucí doprovodný jev vakuového obloukového výboje. Průměr těchto částic dosahuje hodnot až  $50 \mu\text{m}$ , nejčastěji však u většiny kapek  $0,5-5 \mu\text{m}$ . Částice jsou vyvrhovány z kráteru katodové skvrny rychlostí  $10-100 \text{ m.s}^{-1}$  [13]. Počet a rozměry

makročásteč jsou závislé na teplotě tavení materiálu katody, proudu oblouku, jakožto geometrii a teplotě katody. Nejintenzivněji emitovanými částicemi jsou částice kovů s nízkou teplotou tavení a s nepatrnou tepelnou vodivostí, jako např. grafit.

Plasma vakuového obloukového výboje je charakterizováno hustotou elektronů, teplotou a proudem výboje. Vhodnost vakuově obloukového výboje pro povlakovací účely vychází ze směrového pohybu plazmy a iontů. Rychlost proudění plazmy směrem od katody se pohybuje mezi  $10^4$ - $10^5$  m.s<sup>-1</sup>. [12] Tento fenomén je možné vysvětlit tím, že ionty bezprostředně po opuštění povrchu tělesa získávají za pomoci elastických nárazů emitovaných elektronů směrovou pohybovou energii. Urychlení elektronů se děje díky existenci potenciálu uvnitř katody. Při tlacích pod  $10^{-2}$  Pa je šíření plazmy v podstatě bez nárazů.

Hlavní parametry vakuového obloukového výboje vycházejí z právě platných hodnot koeficientu eroze, ionizačního stupně plazmy, energie iontů a četnosti emise makročásteč. Všechny tyto veličiny jsou silně závislé na materiálu. Plasma vakuového obloukového výboje nám umožňuje povlakování neplanárních geometrických ploch (použitím vícero zdrojů) a rozměrných substrátů (byly vyvinuty katody s délkou až dva metry.) Tvorba vícesložkových povlaků se děje za pomoci legovaných, slinovaných katod, nebo též za použití velkého počtu jednosložkových katod.

Celkově lze považovat vakuové plazmatické obloukové povlakování za velice vhodnou metodu povlakování. Mezi hlavní výhody této metody patří:

1. nepatrná specifická spotřeba energie
2. jednoduchá skladba výparníkového zdroje, jakožto jeho libovolná poloha v recipientu
3. vysoký ionizační stupeň proudící plazmy
4. vysoká bezpečnost procesu

## **4.2 Povlakování katodovým naprašováním**

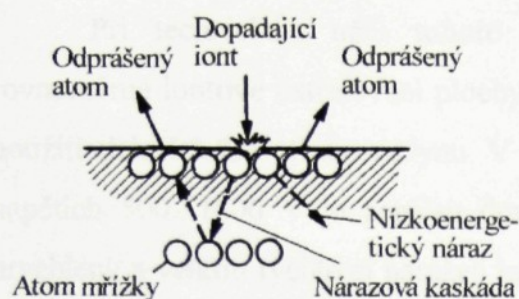
Katodové odprašování se stalo v posledních 20 letech jednou z významných metod vytváření tvrdých povlaků, patřících do skupiny fyzikálních metod povlakování PVD. Značného významu se této metody dostalo v oboru elektroniky, optiky, v oblasti korozní ochrany a opotřebení i při tvorbě dekorativních povlaků.

### **4.2.1. Základy naprašování [2]**

Při naprašování dochází k přecházení odlučovaných částic do skupenství par. Základem je zajistit dostatečnou ionizaci par kovů, reaktivního a inertního plynu při pracovní teplotě a rovnoměrné rozdělení iontů v prostoru i na povrchu substrátu. Při použití doutnavého výboje,

jako zdroje energeticky bohatých částic je katoda ve vzájemném působení s kladnými ionty výboje plazmy. Tento proces je výchozím bodem katodového naprašování.

Při vzájemné výměně energeticky bohatých iontů s povrchem katody jsou uskutečňovány různé mechanismy. Na obr.10 jsou znázorněny hlavní procesy.



Obr.10 Schématické znázornění vybraných elementárních procesů při ostřelování pevné látky energeticky bohatými ionty [2]

Základ efektu naprašování tvoří energetická a impulsivní výměna urychlených iontů ve směru katody a povrchových atomů katody. Přitom vzniká možnost přímého oddělení povrchových atomů, nebo dochází k působení mezi ionty a atomy, respektive mezi atomy navzájem, tzv. rázové kaskádě. Oddělené částice jsou převážně elektricky neutrální. Počet oddělených atomů z povrchu pevného tělesa v důsledku dopadu jednoho iontu je označován jako koeficient odprašování. Tento koeficient je závislý na hmotovém poměru dopadajícího iontu a úhlu dopadu. Dále je pak ovlivňován vazebnou povrchovou energií materiálu katody, jenž je v úzké souvislosti se sublimačním teplem. Dále pak závisí na stavu materiálu katody, jako např. na drsnosti, krystalické struktuře a teplotě. Při katodovém naprašování nejsou volné částice (atomy) vyrobeny z kapalně fáze, na rozdíl od odpařování. Odprášené atomy mohou mít 10-100 násobnou kinetickou energii odpařovaných částic [14]. Jednou z největších výhod naprašování oproti napařování je možnost odprašování legovaných, nebo vicesložkových materiálů, jenž může být uskutečňováno za určitých předpokladů, jimiž jsou:

- dostatečné chlazení targetu, aby se zabránilo tomu, že materiál s vyšším koeficientem odprašování bude nanášen v důsledku objemové difuze na plochu targetu
- materiál targetu se nesmí rozkládat
- transportní mechanismus k substrátu bude pro všechny prvky v plynné fázi stejný
- koeficient přilnavosti na substrátu je pro všechny prvky stejný

Hlavním parametrem vytváření povlaku touto metodou je poměr nárazů částic reaktivního plynu a částic par kovu. Žádoucí poměr nárazů závisí na celé řadě parametrů, jako např. chemické afinitě reakčních prvků, kinetické energii kondenzovaných částic, teplotě substrátu atd. K udržení chemického spojení na rozsáhlé ploše s definovanou stechiometrií,

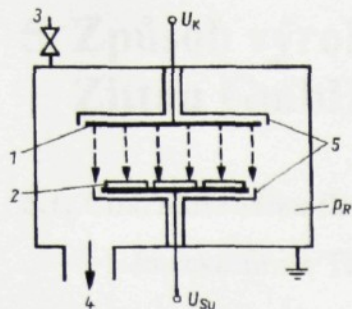
musí být na každém místě v každou dobu povlakování stejný poměr nárazů při jinak konstantních reakčních podmínkách.

#### 4.2.2. Technické provedení naprašovacích zařízení

Při technickém užití tohoto procesu musí být zajištěno maximálně dostatečné rovnoměrné iontové ostřelování plochy targetu. Vyzkoušený a výhodný z hlediska nákladů je použití elektrického výboje v plynu. V inertním plynu, nejčastěji argonu, při tlacích 1..10 Pa a napětích 500...1000 V je zapálen doutnavý výboj. Částice argonu jsou v elektrickém poli urychleny a velkou rychlostí narážejí na katodu-target. V důsledku ostřelování kladnými ionty se uvolňují z katody elektrony, jež jsou v poli výboje urychleny tak, že mohou ionizovat molekuly plynu. Při tomto, kladně vyrobené ionty jsou opět zpět na katodě urychleny a mohou vyrobit nové elektrony. K udržení výboje musí každý, z katody díky ostřelování iontů vzniklý elektron přes rázovou ionizaci v prostoru plynu celkově vytvořit tolik kladných iontů, že tyto ionty při jejich výskytu na katodě opět elektron oddělí [2].

##### 4.2.2.1. DC-diodové uspořádání [2]

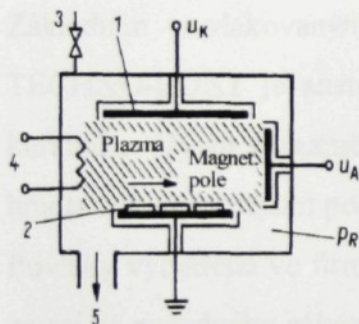
Obr.11 ukazuje uspořádání DC-naprašování (angl. **direct current** =stejnsměrný proud), jež využívá k pohonu diody stejnosměrný proud. Jedná se jednoduché, ale velice rozšířené uspořádání. V povlakovací komoře se nacházejí ve vzdálenosti 0,03-0,1 m od sebe 2 elektrody průměru 0,1-0,3 m. Katoda zastává dvojitou funkci. Slouží jako target, na němž je rozprašovaný materiál a zároveň působí jako záporná elektroda k udržení doutnavého výboje. Obvykle jsou obě elektrody chlazeny vodou. Na dalších elektrodách je uspořádán substrát. Po odvzdušnění recipientu a přivedení plynu je mezi elektrodami zažehnut anomální doutnavý výboj. Rozprášení vedení katody a její druhé strany je zabráněno umístěním uzemněného stínění. Mezi katodou a substrátem se nachází stínítko, jež dovoluje přes dlouhý časový interval předodprašování, aniž by se na substrátu tvořil povlak. Díky tomu je zajištěno čištění povrchu targetu. Při odprašování se vytváří před katodou temný prostor. V této oblasti je největší část kladného gradientu. Zde jsou urychlovány ionty vytvořené ionizací v plazmě. Tyto ionty mají energii od 100 do 1000 eV a bombardují povrch katody, čímž vyrážejí z její plochy atomy, jež dopadají poté na povrch anody. Proces odprašování je vhodný pro všechny vodivé materiály targetu. Pro nevodivé materiály není možné tuto metodu použít.



Obr.11 Diodové uspořádání naprašování  $U_K$ -napětí katody;  $p_R$ - Tlak v recipientu;  $U_{su}$ -předpětí substrátu; 1-Target (katoda); 2- Substrát; 3-Přívod plynu; 4-Vakuový systém; 5-Clonění [2]

#### 4.2.2.2. Triodové uspořádání [2]

Při tomto naprašování je zvětšován počet ionizovaných elektronů a ionizační pravděpodobnost přítomných elektronů. Obr.12 ukazuje principiální uspořádání. Díky přítomnosti žhavé elektrody jsou zde emitovány elektrony, jenž jsou v elektrickém poli pomocnou elektrodou odsávány. Tím je zvyšován počet elektronů důležitých pro ionizaci. Tímto uspořádáním je docíleno nezávislého generátory plazmy na targetu a substrátu. Oprašování se děje nezávisle od problému udržení výboje procesu. U této metody je velká možnost volnosti geometrického uspořádání targetu a substrátu. Triodové naprašování umožňuje povlakování při velmi malých tlacích.



Obr.12 Triodové uspořádání naprašování  $U_K$ -napětí katody;  $U_A$ - napětí pomocné elektrody (anody);  $p_R$ -Tlak v recipientu; 1-Target (katoda); 2-Substrát; 3-Přívod plynu; 4-Žhavicí katoda; 5- Vakuový systém [2]

#### 4.2.2.3. HF-Naprašování [2]

DC-naprašování lze použít i v případech, kdy target není z vodivého materiálu. Tyto materiály se nechají rozpráší jen za pomoci vysokofrekvenčního zařízení. V přívodu k targetu je při tomto sepnut kondenzátor. Na základě zvýšené pohyblivosti dorazí k targetu o mnoho více elektronů v kladné půlčlenně než iontů v záporné půlčlenně. Tímto je elektroda tak dlouho záporně nabíjena, až se vytvoří rovnováha mezi proudem iontů a elektronů. Na elektrodě s kondenzátorem vzniká záporný elektrický stejnosměrný potenciál. V průběhu procesu je jen tato elektroda odprašována.

Tato metoda umožňuje výrobu povlaků z libovolných vodivých i nevodivých materiálů. U el. nevodivých materiálů je ovšem koeficient rozprašování menší než u kovů. Zároveň dochází k silnému ohřevu substrátu ( i přes  $400^\circ\text{C}$ ). Tato teplota je pro mnoho povlakovaných materiálů nevhodná. Povlakování této metody se děje při pracovních tlacích 0,1-1 Pa.

## 5. Způsob výroby povlaků ve firmě TECHNO-COAT Zittau GmbH

### 5.1. Charakteristika firmy, výrobní program

Německá firma TECHNO-COAT Zittau GmbH, založená roku 1996 je malou firmou (15 zaměstnanců) zabývající se výrobou plazmatických dekorativních povlaků metodou PVD.

Dekorativní povlaky na bázi tvrdých materiálů vytvořené PVD metodou slučují dekorativní požadavky s dostatečnou otěruvzdorností a nabízejí ještě často dostatečnou korozní ochranu spojenou s dlouhou životností výrobku. V případě medicíny se tyto povlaky vyznačují i antialergickými schopnostmi vůči lidskému tělu a lepší hygienou. Povlaky vytvářené v této firmě nacházejí uplatnění především v oblasti medicíny, bižuterie, stavebnictví a spotřebního průmyslu..., konkrétně jsou ve firmě povlakovány náramkové hodinky, obroučky brýlí, sponky, přibory, kliky u dveří, vodovodní baterie, reklamní předměty, implantáty, zubní nástroje, protézy, atd. Novým výrobním programem firmy je povlakování drobných sklíček, jenž jsou zalévána do betonu (výroba dlaždic) a kde se využívá jejich reflektujících účinků.

Základním povlakovaným materiálem-substrátem používaným v současné době ve firmě TECHNO-COAT je austenitická ocel, dále pak mosaz CuZn37, CuZn39Pb3, bronz, sklo, keramika. Vývoj se zaměřuje i na povlakování Mg z důvodů využití jeho specifické měrné hmotnosti s pozdějším použitím především ve spotřebním a automobilovém průmyslu.

Povlaky vytvářené ve firmě TECHNO-COAT jsou na bázi Ti, Zr, Cr, Ag, Nb, Mo, W. Vše závisí na požadavku zákazníka, především pak na vybrané cílené barvě povlaku. Barva povlaků je určována materiálem použitým k povlakování. Velké množství materiálů umožňuje vytvoření širokého spektra tónů barev, např.

- světle žlutá: ZrN, VN, VCN

-žlutá: TiN

-světle hnědá: HfN

-světle růžová: NbCN

-světle šedá: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

-šedá až černá: TiC, CrN

Přiřazení barev odpovídá stechiometrickému složení materiálů. Při změně chemického složení povlaků je možno tóny barev modifikovat.

## 5.2. Příprava substrátu ve firmě TECHNO-COAT Zittau

Příprava substrátu spočívá především v čištění povrchu materiálu z důvodů odstranění těch látek, které by bránily dobrému spojení povlaku se základním materiálem. Substrát, jenž je povlakován, musí být před vsázkou do pracovní komory zbaven veškerých mechanických otřepů, nečistot či mastnot a důkladně vysušen. Lesk a jas povlaků je dán především drsností plochy substrátu a později drsností a kvalitou povlaku. Vady na substrátu, jako jsou krátery nebo nerovnosti jsou povlaky zpravidla vzhledově zesíleny.

Substrát je do firmy dodáván již mechanicky ošetřený, čištění substrátu ve firmě TECHNO-COAT Zittau probíhá chemickou cestou, jenž je zaměřena na zbavení substrátu veškerých mastnot, olejů, maziv, parafinů atd. Substrát je vkládán do vícero, maximálně tří lázní, ve kterých je propírán. Náplň těchto nádob tvoří basické a kyselé louhy. Druh použité lázně závisí na materiálu substrátu. Po vyjmutí z nádob probíhá jeho důkladné vysušení horkým vzduchem.

Používané lázně ve firmě TECHNO-COAT:

Lázeň č.1: Galvex SU 93 - 4% (pro Al)

č.2: Galvex Supra 1789 - 5% (pro austenitické oceli)

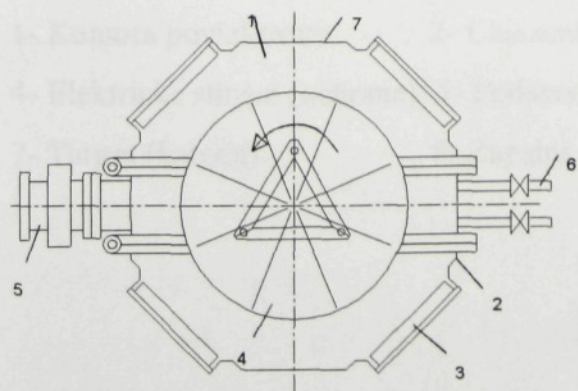
č.3: Rodastel 10

## 5.3. Metody a zařízení používaná k plazmatickému povlakování

K vytváření povlaků v této firmě se používá tři zařízení využívajících následujících PVD metod:

- reaktivní vakuové napařování neřízené (ARC-technika)
- reaktivní vakuové napařování řízené (ARC-technika)
- reaktivní vakuové katodové napařování (kombinace ARC/Magnetron)

Principiální uspořádání PVD zařízení typu HTC 1000/4 ABS<sup>TM</sup> užívaného ve firmě TECHNO-COAT pro napařování i napařování je na obr. 13 [17].



Obr. 13 Principiální uspořádání PVD zařízení typu HTC 1000/4 ABS<sup>TM</sup>

- |                     |                              |
|---------------------|------------------------------|
| 1- Recipient        | 2- Stěna recipientu          |
| 3- ABS zdroj-katoda | 4- Stůl s držáky na substrát |
| 5- Přívod vakua     | 6- Přívod plynu              |
| 7- Topná tělesa     |                              |

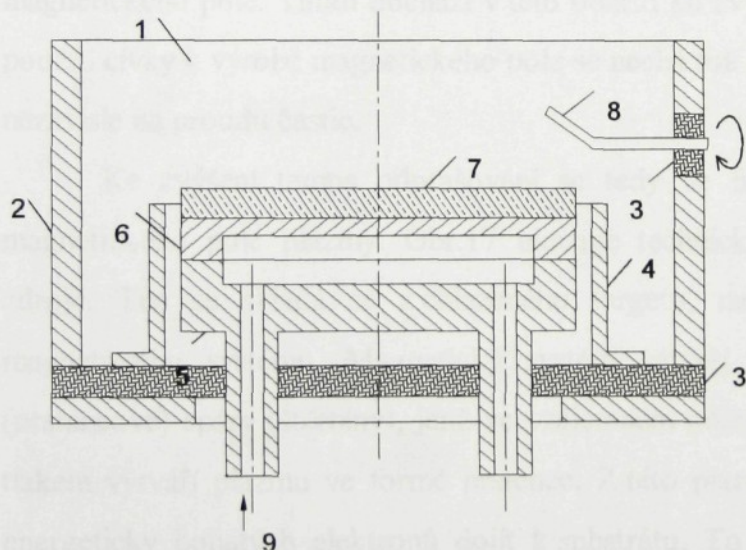


### 5.3.1 Vakuové napařování ARC

Metoda neřízeného vakuového napařování ARC se ve firmě používá pro povlakování velkého množství malých předmětů-např. drobných sklíček. Průběh odpařování se děje prostřednictvím neřízených katodických skvrn odpovídající stochastickému průběhu drah skvrn a je označováno za Random-Arc-odpařování (anglicky random=náhodný). Nevýhodou tohoto zařízení je menší procentuální využitelnost targetu. U řízeného vakuového napařování pulsuje plazmatický výboj ve třech od sebe několik cm vzdálených elipsových drahách, čímž vzrůstá procentuální využitelnost targetu [viz obr.21].

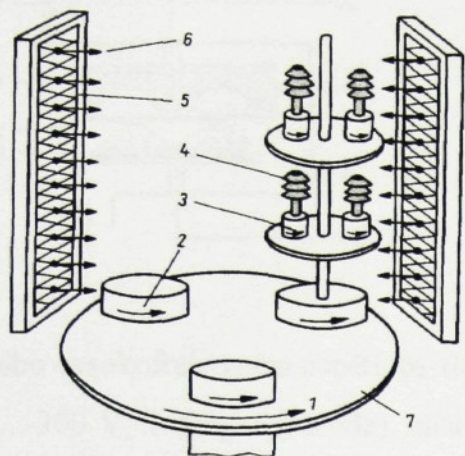
Vyobrazení zařízení s jeho charakteristickými parametry-[viz příloha č.6].

Podrobný průběh plazmatického vakuového obloukového výboje při napařování je popsán v kapitole 4.1.3. Katoda z odpařovaného materiálu používaná ve firmě TECHNO-COAT má formu tvaru dlouhého obdélníku (viz obr.21). Zažehnutí výboje se děje za pomoci elektricky ovládané zápalné elektrody. Průběh výboje u ARC-zdroje je zobrazen na obr.20 Vzdálenost target-substrát činí cca. 0,10 m u obou metod povlakování.



Obr. 14 Principiální struktura vakuově obloukového výparníku [17]

- |                                 |                                  |                               |
|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 1- Komora povlakování           | 2- Chlazená stěna komory (anoda) | 3- Elektrická izolace         |
| 4- Elektrické stínění (ochrana) | 5- Podstavec katody              | 6- Příruba targetu            |
| 7- Target (katoda)              | 8- Zápalná elektroda             | 9- Proudící chladicí kapalina |



Obr.15 Principiální uspořádání komory s trojnásobnou rotací substrátu ve firmě TECHNO-COAT pro napařování a napařování 1,2,3-Osy otáčení; 4-Substrát; 5-Zdroj částic; 6-Proud částic; 7-Držák substrátu [2]

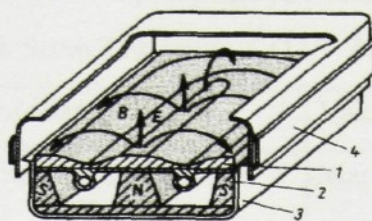
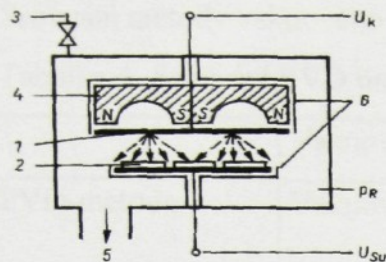
### 5.3.2. Vakuové napařování-nestabilní magnetron

Proces napařování je podrobně popsán v kapitole 4.3.1. a 4.3.2. Schématické vyobrazení katodového napařování je na obr.16 Principiální uspořádání je na obr.19. Jednou z forem zesílení aktivity částic je použití tzv. nestabilního dc-magnetronu (angl. unbalanced=nestabilní), jehož principiální struktura je znázorněna na obr.18. Díky zvláštnímu tvaru formy magnetického pole je docíleno toho, že oblast substrátu je křížována čarami magnetického pole. Tímto dochází v této oblasti ke zvyšování pravděpodobnosti ionizace. Při použití cívky k výrobě magnetického pole se nechá tok iontů k substrátu v určité míře nastavit, nezávisle na proudu částic.

Ke zvýšení tempa odprašování se tedy ve firmě používá speciální způsob vedení magnetického pole plazmy. Obr.17 ukazuje technickou skladbu planárního odprašovacího zdroje. Ten se skládá se z chlazeného targetu, na druhé straně targetu uspořádaného magnetového systému. Magnetický systém vytváří na ploše targetu tzv. pole kruhové (prstencové) spáry (štěrbiny), jež ve vzájemném působení s elektrickým polem a pracovním tlakem vytváří plazmu ve formě prstence. Z této plazmy může jen extrémně malé množství energeticky bohatých elektronů dojít k substrátu. To vede ke zřetelně redukované tepelné zátěži substrátu. Za pomoci vysoké hustoty nosičů nábojů před targetem dochází k redukci DC-napětí výboje na 300-600V.

K vytvoření povlaků se žadanými vlastnostmi je nutná znalost různých ovlivňujících veličin, jimiž jsou teplota substrátu, energie částic, rozdělení částic a geometrické poměry, tlak a složení plynu v povlakovací komoře, ostřelování částic během růstu povlaku, působení plazmy na substrátu [2] [17].

Všechny tyto parametry je možno ve firmě ovlivnit úpravami veličin v programech tomu příslušného softwarového vybavení.

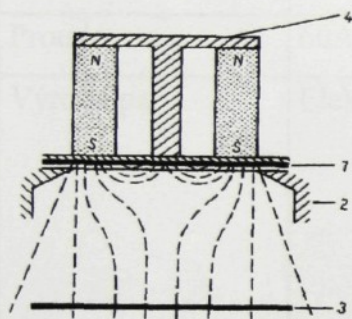


Obr.16, 17 Principiální uspořádání zařízení katodového odprašování  
 $U_K$ -potenciál katody,  
 -400....-900 V stejnosměrné

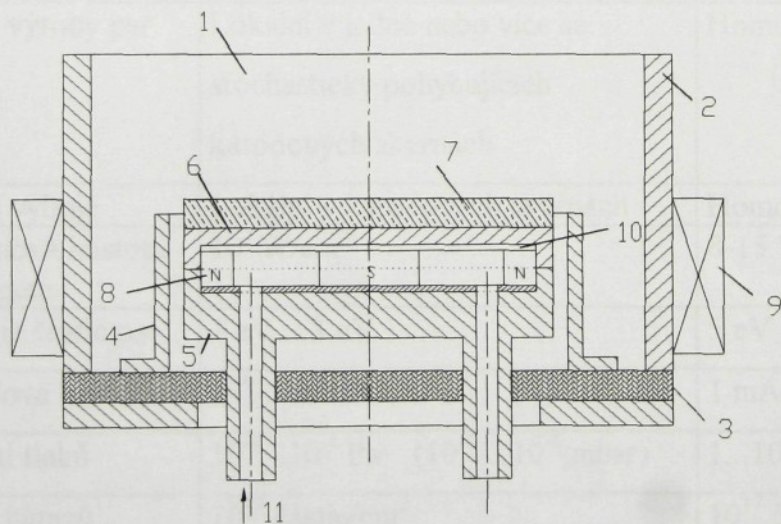
nebo vysokofrekvenční napětí;  $p_R$ -tlak v recipientu,  $p_R(\text{Ar})$  0,2 Pa;  $U_{su}$ -předpětí substrátu, 0...-300 V; 1-Target (katoda), chlazená, 2-substrát; 3-přívod plynu; 4-magnetický systém; 5-systém vakua; 6-clona [2]

Obr.17 Schématická skladba planárního odprašovače [2]

B,E-magnetické a elektrické složky pole; 1-target (katoda); 2-magnetický systém; 3-clona tmavého pole; 4-kryt plazmy



Obr.18 Nestabilní dc magnetron uspořádání 1-target (katoda); 2-anoda; 3-substrát; 4-magnetický systém [2]

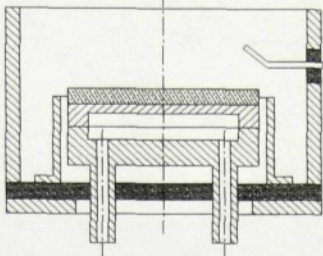
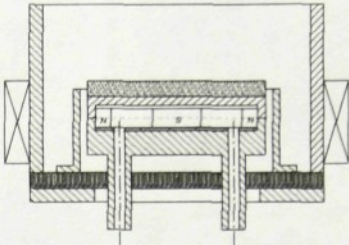


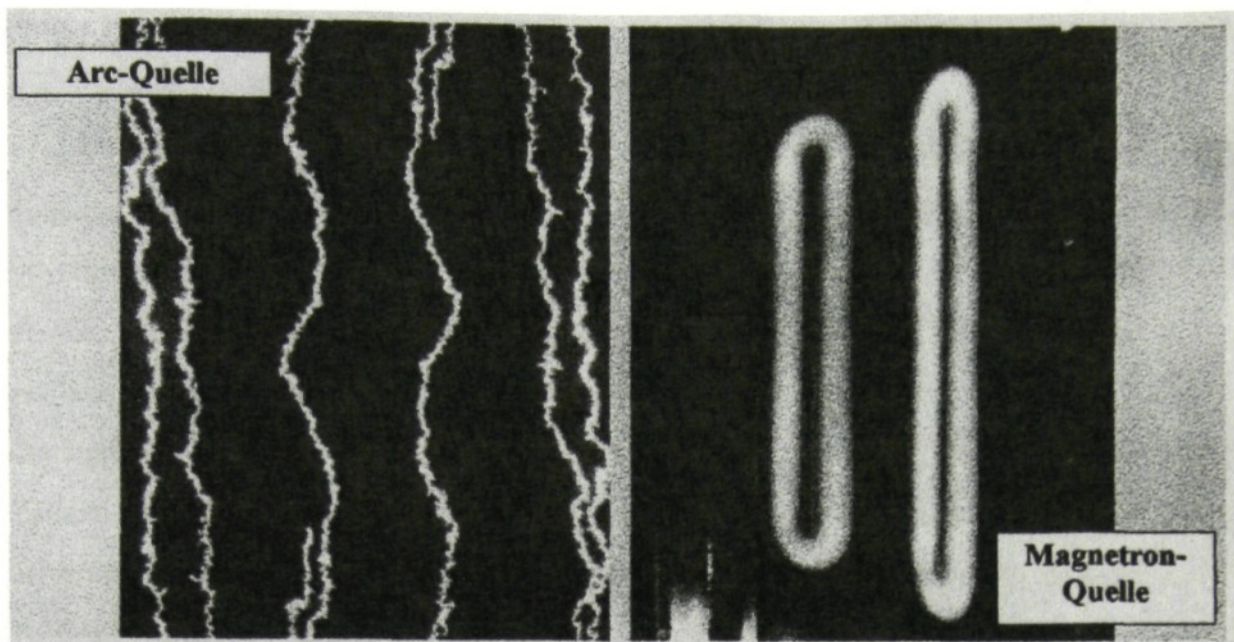
Obr.19 Principiální struktura magnetron katodového naprašování[17] ve firmě TECHNO-COAT Zittau

- |                              |                                  |                    |
|------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| 1- Komora povlakování        | 2- Chlazená stěna komory (Anoda) | 3- Elektr.izolace  |
| 4- Elektr. ochrana (stínění) | 5- Podstavec katody              | 6- Příruba targetu |
| 7- Target (katoda)           | 8- Permanentní magnet            | 9- Kruhové cívky   |
| 10- Magnetický zkrat         | 11- Tok chladicí kapaliny        |                    |

Srovnání metody vakuového napařování a napařování je uvedeno v tabulce 4

Tabulka 4 Srovnání PVD metod ve firmě TECHNO-COAT Zittau [17]

	Vakuové napařování	Vakuové napařování
PVD-metoda	Vakuově obloukové napařování	Magnetron-katodové napařování
Struktura katody		
Typ katody	Katodový Arc-výparník	Nestabilní magnetron
Napětí	20V...40V	300V...600V
Proud	60A...250A	1A...20A
Výroba par	Elektro-tepelná emise	Odprašování při přenosu impulsu, který vzniká z ostřelování s energeticky bohatými ionty inertního plynu (např. argon).
Místo výroby par	Lokální v jedné nebo více se stochasticky pohybujících katodových skvrnách	Homogenní přes celou plochu
Proud výboje	Lokální v katodových skvrnách	Homogenní přes celou plochu
Výkonová hustota na targetu	$10^7$ W/cm <sup>2</sup>	8-15 W/cm <sup>2</sup>
Energie částic par	1 eV...3 eV	5 eV...15 eV
Proudová hustota	$10^6$ ... $10^7$ A/cm <sup>2</sup>	1 mA/cm <sup>2</sup>
Oblasti tlaků	$10^{-1}$ ... $10^{-4}$ Pa ( $10^{-3}$ ... $10^{-6}$ mbar)	$1$ ... $10^{-1}$ Pa ( $10^{-2}$ ... $10^{-3}$ mbar)
Počet nárazů v pracovním plynu	$10^{13}$ částic/cm <sup>2</sup>	$10^{17}$ částic/cm <sup>2</sup>
Při stejném výkonu	Rychlejší proces	Pomalejší proces
Materiál targetu	Omezeno na elektricky vodivé materiály	Možnost použití i nevodivých materiálů



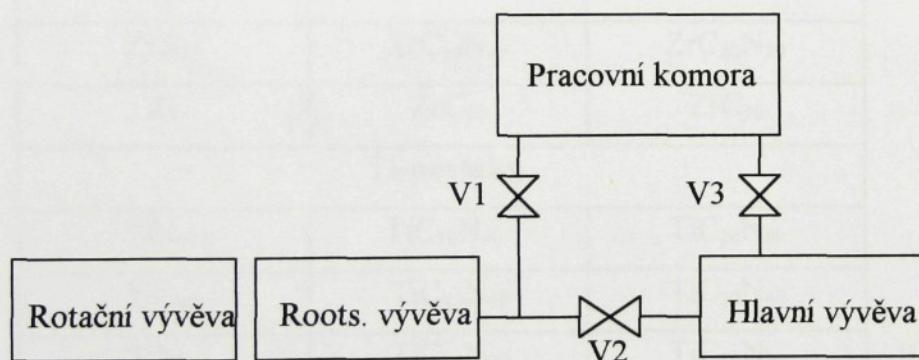
Obr.20 Arc-zdroj vakuového katodového napařování x Magnetron-zdroj vakuového katodového napařování



Obr.21 Target pro řízené ARC napařování x ARC/ Magnetron napařování

#### 5.4. Vakuový systém ve firmě TECHNO-COAT Zittau GmbH

V zařízeních na povlakování pracujících ve firmě TECHNO-COAT je zapotřebí dosažení tlaků procesu v rozmezí  $10^{-6} \dots 10^{-2}$  mbar ( $10^{-4} \dots 1$  Pa). K dosažení co možná nejlepšího povlakovacího systému musí být redukován podíl kyslíku a olejů v pracovní komoře povlakování. K tomuto účelu je vakuový systém zařízení tak dimenzován, že výchozí tlaky pro povlakování jsou minimálně o dva řády nižší než pracovní tlaky. Vakuový systém musí dodávat konstantní a reprodukovatelné pracovní tlaky s funkční vazbou na automatizační techniku. Žádané výchozí a pracovní tlaky vyžadují použití vícestupňového systému vývěv. Vakuový systém je pro obě metody společný. U zařízení k magnetronovému napařování a napařování je ve firmě TECHNO-COAT použita jako hlavní vývěva vývěva turbomolekulární. Principiální stavba vakuových systémů používaných ve firmě TECHNO-COAT Zittau je znázorněna na obr.22, přičemž hlavní vývěva je používána jen pro dosažení výchozích tlaků. Doba k získání výchozího tlaku se u této firmy pohybuje mezi 10 až 45 minutami.



Obr.22 Blokové schéma vakuového systému ve firmě TECHNO-COAT Zittau

V1- ventil k odvodu vzduchu recipientu na tlak předvakua; V2-řídící ventil k sepnutí a vypnutí hlavního čerpadla; V3-hlavní ventil

## 6. Experimentální část

V rámci experimentální části bylo provedeno měření následujících vlastností plazmaticky vytvořených tenkých vrstev firmy TECHNO-COAT Zittau GmbH.

- Mikrotvrdost HV
- Barva
- E-modul pružnosti
- Chemická odolnost
- Tloušťka povlaku
- GDO(E)S
- Adheze (Scratch test)

### 6.1. Rozdělení zkoumaných povlaků, podmínky jejich vytvoření

Měřeny byly tenké vrstvy na bázi **Zr** a **Ti**. Jejich rozdělení je vyobrazeno v tab 5.

Tabulka 5 Zkoumané povlaky firmy TECHNO-COAT Zittau GmbH

<b>Zr-povlaky</b>		
ZrN <sub>60</sub>	ZrC <sub>10</sub> N <sub>60</sub>	ZrC <sub>20</sub> N <sub>60</sub>
ZrN <sub>40</sub>	ZrC <sub>10</sub> N <sub>40</sub>	ZrC <sub>20</sub> N <sub>40</sub>
ZrN <sub>20</sub>	ZrC <sub>10</sub> N <sub>20</sub>	ZrC <sub>20</sub> N <sub>20</sub>
Zr	ZrC <sub>10</sub>	ZrC <sub>20</sub>
<b>Ti-povlaky</b>		
TiN <sub>60</sub>	TiC <sub>10</sub> N <sub>60</sub>	TiC <sub>20</sub> N <sub>60</sub>
TiN <sub>40</sub>	TiC <sub>10</sub> N <sub>40</sub>	TiC <sub>20</sub> N <sub>40</sub>
TiN <sub>20</sub>	TiC <sub>10</sub> N <sub>20</sub>	TiC <sub>20</sub> N <sub>20</sub>
Ti	TiC <sub>10</sub>	TiC <sub>20</sub>

Povlaky byly vytvářeny metodou vakuového řízeného ARC katodového napařování při těchto základních parametrech procesu:

- Počet zdrojů 2
- Doba tvorby vakua 40 min
- Tlak  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa
- Doba tvorby povlaku 45 min
- Atmosféra 10% Ar
- $T_{\max}$  250 °C
- Proud katody 100 A
- Napětí na substrátu -50 V

V případě vzorků TiN a ZrN byla stechiometrie (např. u  $TiN_x$  je to  $x=N/Ti$ ) řízena poměrem koncentrace argonu a dusíku v pracovním plynu. Tenké vrstvy  $TiC_xN_y$  a  $ZrC_xN_y$  byly připravovány reaktivní depozicí Ti a Zr ve směsi argon-dusík-metan [18].

## 6.2. Specifikace základních materiálů pro povlakování

Základním povlakovaným materiálem (substrátem) byla:

1. Ocel ozn. dle ČSN 41 9436 (Cr)
2. Austenitická ocel ozn. dle ČSN 41 7242 (Cr-Ni)

V případě materiálu 19436 bylo k dispozici pro každý výše uvedený povlak celkem 10 vzorků ve tvaru penízků ( $\varnothing 20-4,5$ ), u materiálu 17242 to byly 3 vzorky.

### Specifikace materiálu 19 436

Složení [v %]

C..... 1,8 - 2,05	Ni.....0,5	Cr.....11 - 12,5	S.....0, 035
Mn.....0,2 - 0,45	P.....0,03	Si.....0,2 - 0,45	

Materiál 19 436 je vysokolegovaná chromová ocel s velkou prokalitelností a odolností proti opotřebení, dobře tvárná za tepla a dobře obrobitelná. Vzorky substrátu 41 9436 ve tvaru penízků byly vakuově kaleny a popuštěny ve firmě HT Progres Liberec. Kalení bylo prováděno při teplotě 1050-1060 °C, popuštění na teplotu 480 °C v prostředí N při tlaku 1 MPa. Výsledná tvrdost substrátu po popuštění činila  $64,5 \pm 2$  HRC (=845 HV) a E-modul pružnosti 239,2 GPa [4]. Substrát se poté leští ve firmě Mehary Machnín a dodává firmě TECHNO-COAT, která ho používá jako zkušební vzorky při vsázce výrobků do vakuových pecí a kontroluje na nich posléze vybrané dekorativní a mechanické vlastnosti, jako je barva, tvrdost, adheze atd.

Vzhledem k tomu, že tyto vzorky opět podstupují ve firmě TECHNO-COAT procesu zvýšené teploty (vakuové povlakování se provádí při teplotách 200-550°C) byla provedena zkouška s ohledem na to, jaký vliv má tato teplota (v podstatě druhé popuštění) na tvrdost substrátu.

Výsledky této zkoušky jsou shrnuty v tabulce 6



Tabulka 6 Tvrdost substrátu 19 436 po 2. popuštění

Teplota [°C]	Tvrdost [HRC]	Tvrdost [HV]
200	64	828
300	61	748
400	59,5	717
500	54,5	615
600	47,5	490

*Specifikace materiálu 17 242*

Složení [v %]

C.....0,25	Ni.....8 - 11	Cr.....17 - 20	S.....0,03
Mn.....2	P.....0,045	Si.....1	

Materiál 17 242 se používá mimo jiné na součásti zařízení v průmyslu chemickém, potravinářském do nejvyšší teploty 400 °C. Vzorke normalizačně vyžíhaného materiálu 17242 jsou pouze řezány na tvar penízků a leštěny. Tvrdost vzorků činila 185 HV a E modul 165,2 GPa. Stejně jako u materiálu 19436 bylo provedeno popuštění na různé teploty s výdrží 20 minut a ochlazením v peci z důvodů zjištění poklesu tvrdosti při zvýšené teplotě.

Tabulka 7 Tvrdost substrátu 17 242 po 1. popuštění

Teplota [°C]	Tvrdost [HV]
200	179,4
300	160,6
400	153,5

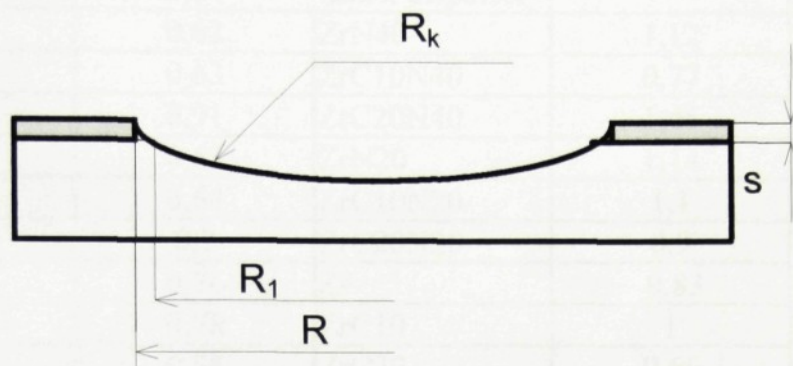
### 6.3. Měření tloušťky povlaku metodou KALOTEST

Tloušťka výše uvedených povlaků byla měřena na zařízení umístěném v laboratoři na katedře materiálů TU v Liberci. Podmínkou pro přesné určení tloušťky povlaků bylo úspěšné vytvoření kaloty. Pro vybroušení kaloty byla použita kalená kulička o  $D_k = 35,5$  mm. Zařízení dovoluje plynulou regulaci otáček hnacího hřídele, a tím i optimalizaci rotace kuličky. Čas tvorby kaloty se pohyboval v rozmezí 10 - 40 s, aby nedošlo ke zkreslení geometrie kaloty případným kmitáním kuličky. Z těchto důvodů byla použita pro urychlení procesu jemná

brusná diamantová pasta, která měla zrnitost 1/0. Odečítání rozměrů mezikruží kaloty se provádělo na optickém mikroskopu ZWICK 3212.

Schéma výbrusu kaloty s uvedením veličin potřebných pro mikroskopické vyhodnocení tloušťky tenké vrstvy je na obr. 23

Obr. 23 Výbrus vrstvy a její vyhodnocení



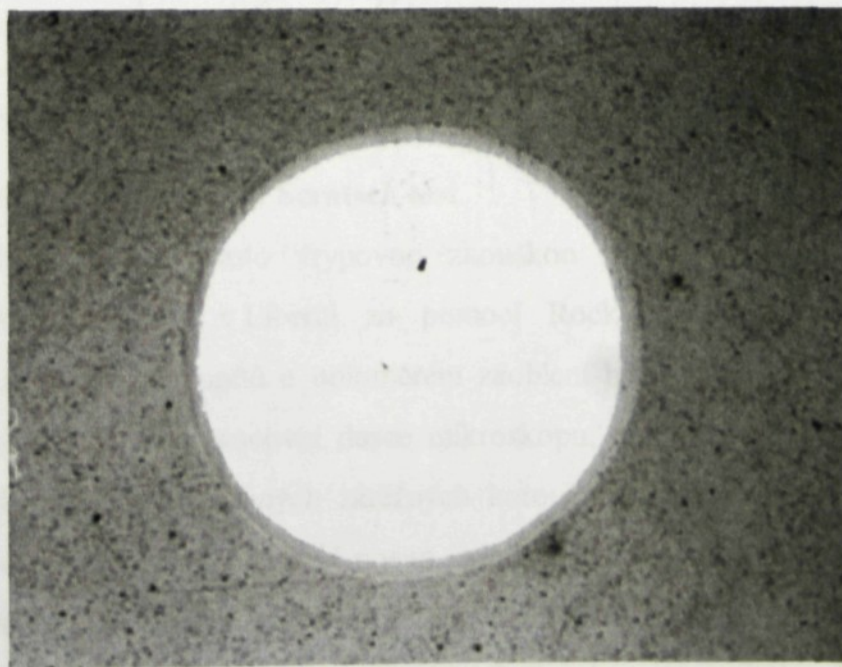
Výpočet tloušťky tenké vrstvy  $s$  se provádí podle zjednodušeného vzorce ( 1 ) s hodnotami  $x$ ,  $y$ ,  $R$ ,  $R_k$ ,  $R_1$  a  $s$ .

$$s = x - y \quad \text{kdy,} \quad x^2 = R_k^2 - R^2$$

$$y^2 = R_k^2 - R_1^2 \quad (1)$$

kde je  $R_k$ - poloměr kalené kuličky;  $R_1$ -vnější rozměr kaloty;  $R$ -vnitřní rozměr kaloty

Vyhodnocení bylo uskutečňováno za pomoci programu nainstalovaném na počítači přímo v laboratoři. Výsledky měření jsou shrnuty v tab. 8. Ukázka jedné z kalot je na obr. 24.



Obr. 24 Kalota získaná na substrátu 19436 - povlak  $ZrC_{20}N_{60}$  - 50x

Tabulka 8 Tloušťka povlaků získaná metodou Kalotest

Substrát 19 436	Tloušťka [ $\mu\text{m}$ ]	Substrát 17 242	Tloušťka [ $\mu\text{m}$ ]
Zr-Povlaky		Zr-Povlaky	
ZrN60	0,55	ZrN60	1,3
ZrC10N60	0,82	ZrC10N60	1,4
ZrC20N60	0,88	není k dispozici	-
ZrN40	0,62	ZrN40	1,12
ZrC10N40	0,63	ZrC10N40	0,77
ZrC20N40	0,91	ZrC20N40	1,45
ZrN20	0,53	ZrN20	1,14
ZrC10N20	0,64	ZrC10N20	1,1
ZrC20N20	0,7	ZrC20N20	0,9
Zr	0,76	Zr	0,83
ZrC10	0,78	ZrC10	1
ZrC20	0,58	ZrC20	0,66
Ti-Povlaky		Ti-Povlaky	
TiN60	0,76	TiN60	0,71
TiC10N60	0,81	TiC10N60	0,74
TiC20N60	0,85	TiC20N60	0,78
TiN40	0,7	TiN40	1,07
TiC10N40	0,79	TiC10N40	0,94
TiC20N40	1,1	TiC20N40	1,05
TiN20	0,57	TiN20	-
TiC10N20	0,61	L3-/-TiC10N20	-
TiC20N20	0,85	L3-/-TiC20N20	0,53
Ti	0,43	Ti	-
TiC10	0,6	TiC10	0,64
TiC20	0,5	TiC20	0,53

#### 6.4. Měření adheze metodou Scratsch test

Měření adheze touto vrypovou zkouškou probíhalo na zařízení ZWICK 3212 v laboratoři KMT TU v Liberci za pomoci Rockwellova diamantového indentoru o vrcholovém úhlu 120 stupňů a poloměrem zaoblení hrotu 0.19 mm. Vzorek materiálu byl uchycen do svěráku na pracovní desce mikroskopu, následovalo zaostření vzorku, zvolení zátěžné síly v podobě zvolených zátěžných kotoučů, pootočení ramene přístroje, vniknutí indentoru do vzorku, ruční plynulý posun indentoru pomocí mikrometrického šroubu v délce několika mm, vyjetí ze záběru, posun zpět a zvolení nové dráhy ve vzdálenosti několika desetin mm od předešlé dráhy s novým zatížením. Zařízení využívá skokové změny zátěžné síly.

Zátěžná síla se pohybovala v rozmezí 10 - 100 N, hloubka vrypu se zvětšovala s narůstající zvolenou zátěžnou silou.

Pro posouzení adheze byla brána hodnota kritického zatížení vzniku trhliny na 5 mm délky. Výsledky měření jsou shrnuty v tabulce 9

Tabulka 9 Adheze povlaků na materiálech 19 436 a 17 242 získaná metodou Scratsch test

<b>Měření adheze - Scratsch test</b>			
<b>Materiál 19 436</b>		<b>Materiál 17 242</b>	
<b>Zr-povlaky</b>		<b>Zr-povlaky</b>	
<b>Vzorek</b>	<b>Zátěžná síla [N]</b>	<b>Vzorek</b>	<b>Zátěžná síla [N]</b>
Zr	90	Zr	30
ZrN <sub>20</sub>	80	ZrN <sub>20</sub>	25
ZrN <sub>40</sub>	80	ZrN <sub>40</sub>	25
ZrN <sub>60</sub>	80	ZrN <sub>60</sub>	20
ZrC <sub>10</sub>	90	ZrC <sub>10</sub>	20
ZrC <sub>10</sub> N <sub>20</sub>	90	ZrC <sub>10</sub> N <sub>20</sub>	20
ZrC <sub>10</sub> N <sub>40</sub>	90	ZrC <sub>10</sub> N <sub>40</sub>	15
ZrC <sub>10</sub> N <sub>60</sub>	90	ZrC <sub>10</sub> N <sub>60</sub>	15
ZrC <sub>20</sub>	90	ZrC <sub>20</sub>	30
ZrC <sub>20</sub> N <sub>20</sub>	90	ZrC <sub>20</sub> N <sub>20</sub>	30
ZrC <sub>20</sub> N <sub>40</sub>	90	ZrC <sub>20</sub> N <sub>40</sub>	30
ZrC <sub>20</sub> N <sub>60</sub>	90	ZrC <sub>20</sub> N <sub>60</sub>	-
<b>Ti-povlaky</b>		<b>Ti-povlaky</b>	
Ti	90	Ti	20
TiN <sub>20</sub>	80	TiN <sub>20</sub>	20
TiN <sub>40</sub>	75	TiN <sub>40</sub>	20
TiN <sub>60</sub>	70	TiN <sub>60</sub>	15
TiC <sub>10</sub>	80	TiC <sub>10</sub>	25
TiC <sub>10</sub> N <sub>20</sub>	90	TiC <sub>10</sub> N <sub>20</sub>	30
TiC <sub>10</sub> N <sub>40</sub>	90	TiC <sub>10</sub> N <sub>40</sub>	30
TiC <sub>10</sub> N <sub>60</sub>	90	TiC <sub>10</sub> N <sub>60</sub>	25
TiC <sub>20</sub>	75	TiC <sub>20</sub>	25
TiC <sub>20</sub> N <sub>20</sub>	80	TiC <sub>20</sub> N <sub>20</sub>	25
TiC <sub>20</sub> N <sub>40</sub>	70	TiC <sub>20</sub> N <sub>40</sub>	25
TiC <sub>20</sub> N <sub>60</sub>	70	TiC <sub>20</sub> N <sub>60</sub>	25

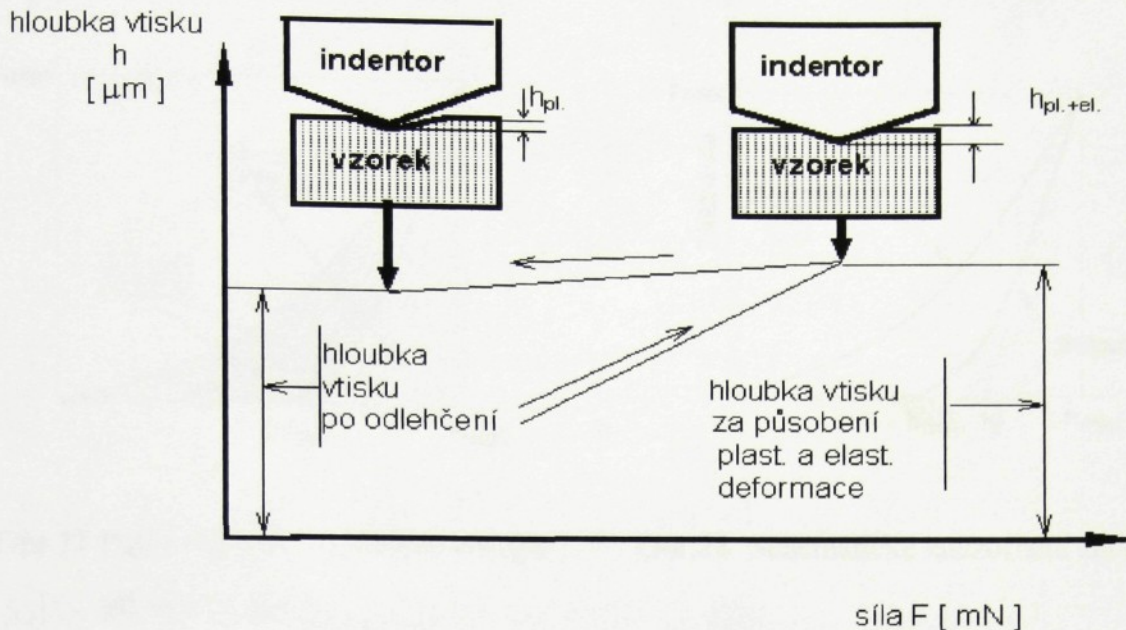


Obr.25 Scratches test na povlaku  $ZrN_{40}$  - 60x

### 6.5. Měření mikrotvrdomosti a E-modulu pružnosti

Tvrdomost je jedna ze základních vlastností materiálu a je velmi důležitou veličinou pro hodnocení těchto materiálu a povrchových vrstev. Měření tvrdosti respektive mikrotvrdomosti velmi tenkých a zároveň tvrdých povlaků je dosti komplikované, neboť se jedná o tloušťky povlaků přibližně v desetinách mikrometrů, kde se již při použitých zatížení, řádově desítky gramů, projevují pružné deformace a tvar vtisku může být zkreslený.

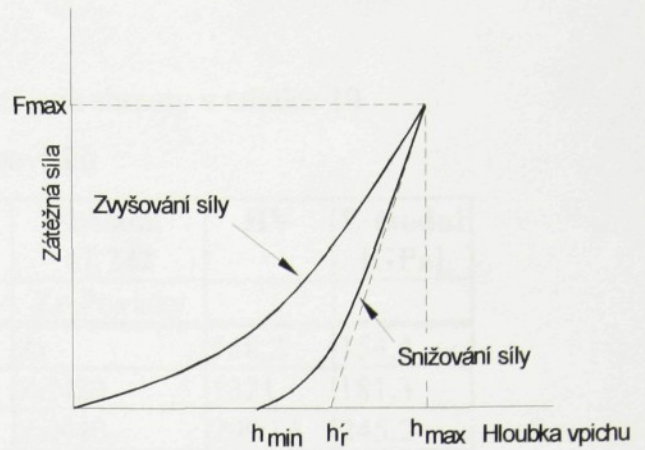
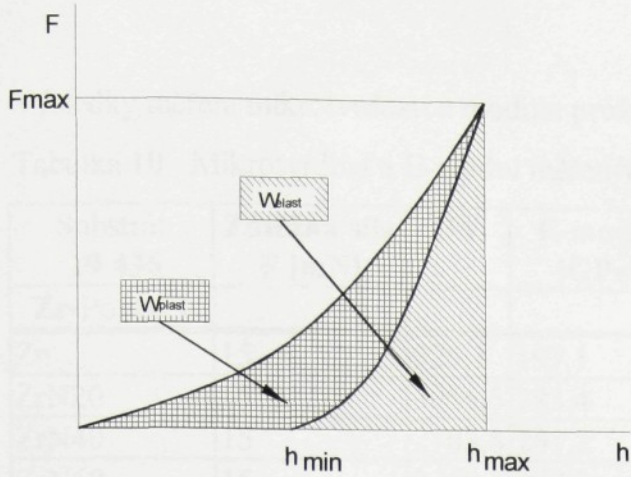
K měření mikrotvrdomosti byl použit přístroj FISCHERSCOPE HP100 VXY, jenž je umístěn v laboratoři katedry materiálů HTWS v Zittau (obr.27). Tento přístroj umožňuje volit zátěžnou sílu z rozsahu 0,4 - 1000 mN, vnikací indenter nese označení MK230, typ Vickers. Pro měření v tabulce 5 uvedených dekorativních povlaků byla použita zátěžná síla 15 mN. Podmínkou měření mikrotvrdomosti bylo to, že hloubka vpichu bude maximálně do jedné desetiny tloušťky povlaku. Tím je zajištěno, že tvrdost povlaku neovlivní substrát. Zcela automatizovaný průběh měření je kontrolován mikroprocesorově řízenou elektronikou. Rychlost indentoru blížícího se k povrchu je 2 mm/s s přesností  $\pm 5$  nm. Uživatel si v počátečním menu zvolí zátěžnou sílu a počet kroků závislých na čase. Síla se v průběhu měření zvyšuje kvadraticky z minima do maxima v závislosti na počtu kroků. Hloubka vtisku se odečítá 2s po konečném zatížení, aby bylo vyloučeno případné ovlivnění plastickou či elastickou deformací.



Obr.26 Schéma systému měření mikrotvrdoměru FISCHERSCOPE H100 VXY [5]

Z grafu je zřejmé, že celý proces se skládá z jednotlivých kroků, kterým odpovídá určitá hodnota zátěžné síly. Maximální sílu kterou chceme dosáhnout se nastaví na přístroji. Po dosažení této síly se induktor (Vickers) postupně odlehčuje a hrot ztrácí kontakt s materiálem. Díky elastickému chování má materiál tendenci vrátit se do původní polohy. Proto můžeme říci, že horní (konečný) bod u svislé osy je totožný s body se kterými se setkáváme u klasických měřících přístrojů (kde nevidíme křivku zatěžování a odlehčování). Přístroj nám umožňuje získat hodnoty:

- Tvrdost HV
- Univerzální tvrdost HU
- E-modul
- Podíl elastické a plastické energie ( $W_{el}$  a  $W_{pl}$ )
- Celková energie potřebná na vytvoření vpichu ( $W_t = W_{el} + W_{pl}$ )
- hloubku vpichu



Obr.27 Podíl plastické a elastické energie při vpichu [6]

Obr.28 Schématické znázornění zatěžování [6]

Hodnoty HU, HV a E-modulu jsou u tohoto přístroje počítány dle následujících vztahů:

Univerzální tvrdost  $HU = \frac{F_i}{26,43 h_i^2}$

Plastická tvrdost  $HV = \frac{F_{max}}{26,43 h_r'^2}$

E-modul  $\frac{E}{(1-\nu^2)} = \frac{F_{max} \sqrt{\pi}}{2 h_r' (h_{max} - h_r') \sqrt{24,5}}$  kde,

HV, HU.....mikrotvrdost v MPa, abychom získali v jednotkách HV museli bychom toto číslo vydělit gravitačním zrychlením  $g = 9,81 \text{ m/s}^2$

F..... zátěžná síla;  $h_r'$ ..... reálná hodnota hloubky (bez korekce geometrie indentoru)



Obr. 29 Měřicí zařízení FISCHERSCOPE H100

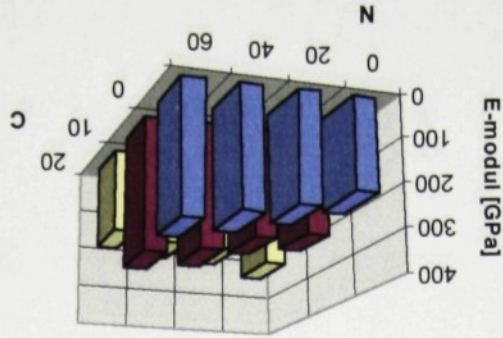
Výsledky měření mikrotvrdosti a modulu pružnosti jsou shrnuty v tabulce 10

Tabulka 10 Mikrotvrdost a E-modul měřených povlaků

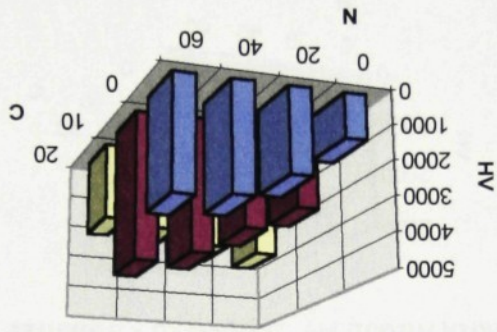
Substrát 19 436	Zátěžná síla F [mN]	HV	E-modul [GPa]	Substrát 17 242	HV	E-modul [GPa]
<b>Zr-Povlaky</b>				<b>Zr-Povlaky</b>		
Zr	15	925,1	197,1	Zr	558,2	154,4
ZrN20	15	3056,5	285,4	ZrN20	1321	181,3
ZrN40	15	2703,8	261,2	ZrN40	2090,3	245,2
ZrN60	15	2359,7	250,8	ZrN60	942,2	174
ZrC10	15	2998,8	262,8	ZrC10	879,5	165,9
ZrC10N20	15	3116	268,3	ZrC10N20	1379,6	174,9
ZrC10N40	15	2776,1	243,6	ZrC10N40	1439,4	160,2
ZrC10N60	15	2564,8	230	ZrC10N60	1376,6	176,2
ZrC20	15	3671,9	269,1	ZrC20	2000,2	200
ZrC20N20	15	2301,2	204,8	ZrC20N20	1387,4	166,5
ZrC20N40	15	1650,3	195,3	ZrC20N40	1791,1	175,6
ZrC20N60	15	1594,9	184,4	-	-	-
<b>Ti-Povlaky</b>				<b>Ti-Povlaky</b>		
Ti	15	1330,4	218,3	Ti	586,8	163,4
TiN20	15	2525,6	257,1	TiN20	1050,5	192,5
TiN40	15	3229,9	281,8	TiN40	1137,8	195,5
TiN60	15	3345,3	305,9	TiN60	1464,5	214,5
TiC10	15	2437,3	245,8	TiC10	868,8	168,5
TiC10N20	15	3200,8	263,2	TiC10N20	1200,5	170,1
TiC10N40	15	4050,3	301,4	TiC10N40	1500,8	175,3
TiC10N60	15	4397,5	316,1	TiC10N60	2550,6	222,7
TiC20	15	3103,4	258,1	TiC20	1097,4	179,5
TiC20N20	15	2971,8	228,3	TiC20N20	1572,9	175
TiC20N40	15	2538	225,6	TiC20N40	1664,5	172,7
TiC20N60	15	2359,8	203,9	TiC20N60	2141,3	170



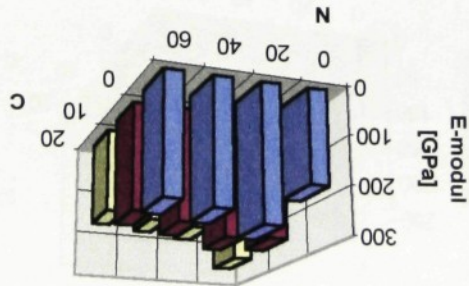
Obr.30 Průběh mikrotvrdosti HV a E-modulu na Zr a Ti povlácích-Substrát 19 436



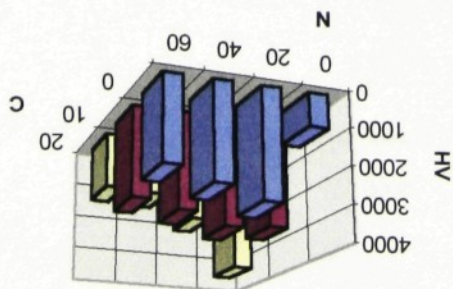
Průběh E-modulu pružnosti Ti povlaku - Substrát 19 436



Průběh mikrotvrdosti Ti povlaku - Substrát 19 436

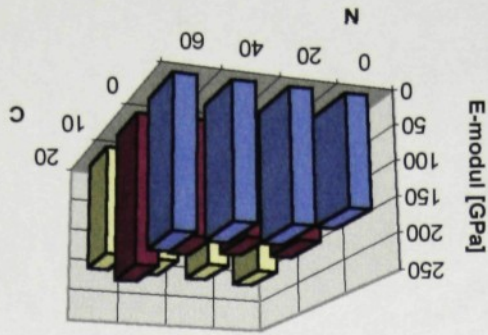


Průběh E-modulu pružnosti Zr povlaku - Substrát 19 436

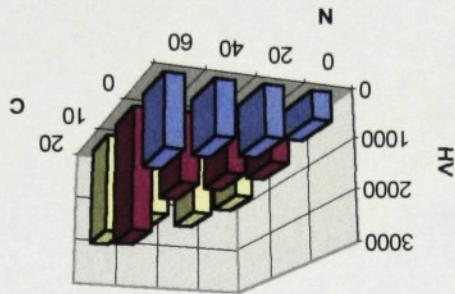


Průběh mikrotvrdosti HV Zr povlaku - Substrát 19 436

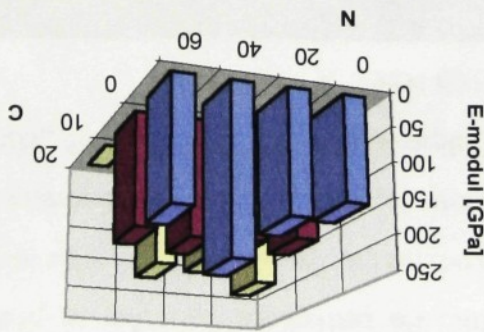
Obr. 31 Průběh mikrotvrdosti HV a E-modulu na Zr a Ti povlácích-Substrát 17 242



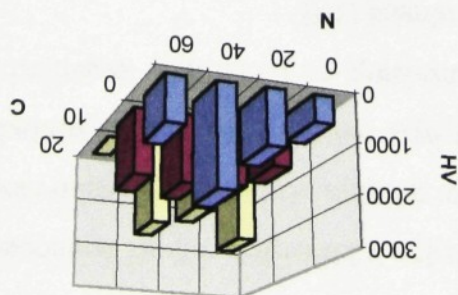
Průběh E-modulu pružnosti - Substrát 17 242



Průběh mikrotvrdosti HV Ti povlaku - Substrát 17 242



Průběh E-modulu pružnosti Zr povlaku - Substrát 17 242



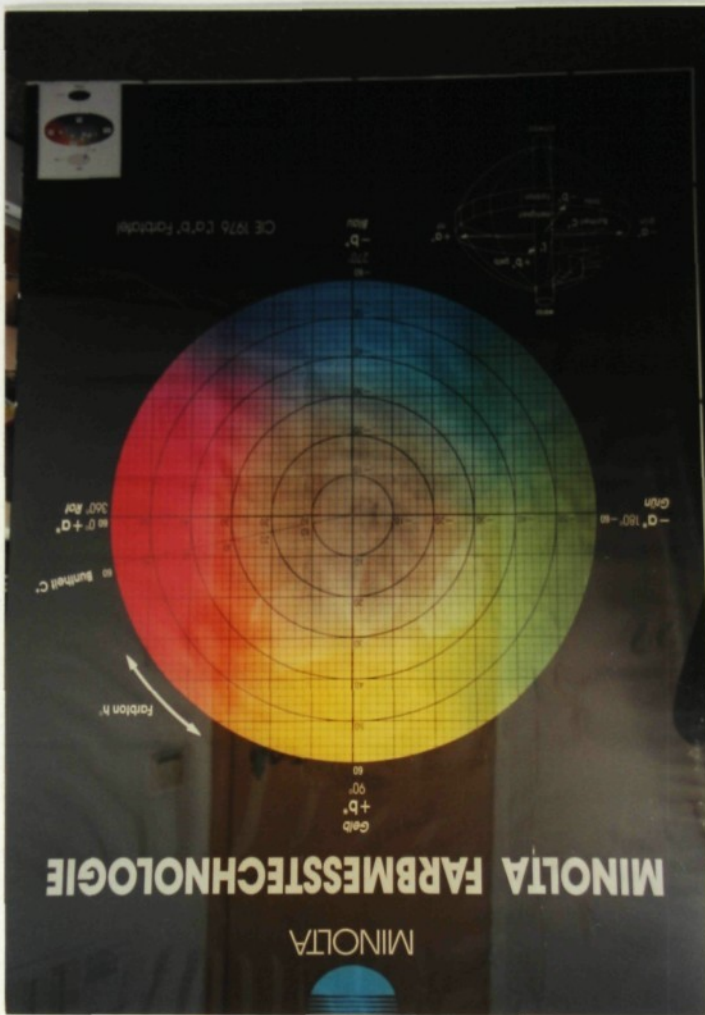
Průběh mikrotvrdosti HV Zr povlaku - Substrát 17 242

## 6.6. Hodnocení barvy povlaku

Mezi nejdůležitější dekorativní vlastnosti plazmaticky vytvářených povlaků patří jejich lesk a barva. Právě barva hraje jednu z klíčových rolí při hodnocení povlaku a nemalou měrou též rozhoduje při zájmu zákazníka o koupi příslušného povlakovaného zboží.

Barvené odstíny povlaku byly měřeny v barevných souřadnicích podle mezinárodního systému CIEL. Tato metodika umožňuje do určité míry kvantitativní vyjádření stupně náhrady zlata, alespoň co do barevného vnímání [19].

Hodnocení této vlastnosti probíhalo ve firmě TECHNO-COAT Zittau a k tomuto účelu byl použit přístroj chromometr MINOLTA CR 200 (výrobce Japonsko)-viz obr.33 Ovládání tohoto přístroje je velice snadné. Po provedení kalibraci se přístroj přikládá na jednotlivé vzorky povlaku, následuje expozice a ihned nato se objevují na tiskárně připojeného vyhodnocovacího zařízení hodnoty  $L$ ,  $a$ ,  $b$ . Právě tyto hodnoty definují barvu příslušného povlaku na jednotlivých osách „elipsoidu“ - CIE 1976  $L^*a^*b^*$  „barevné tabule“. Vyhodnocení jednotlivých parametrů příslušných barev je v tabulce 11 .



Obr. 32 Barevná tabule CIE 1976 MINOLTA

Tabulka 11 Parametry L, a, b plazmaticky vytvářených dekorativních povlaků ve firmě TECHNO-COAT Zittau

Měření barvy											
Material 19436						Material 17242					
Zr- povlaky			Zr- povlaky			Zr- povlaky			Zr- povlaky		
Vzorek	L	a	b	Vzorek	L	a	b	Vzorek	L	a	b
Zr	65,41	1,65	3,34	Zr	64,68	1,76	3,74	ZrN <sub>20</sub>	71,7	0,6	12,31
ZrN <sub>40</sub>	73,03	0,27	13	ZrN <sub>40</sub>	72,38	0,31	13,99	ZrN <sub>60</sub>	73,25	0,14	13,54
ZrN <sub>60</sub>	73,25	0,14	13,54	ZrC <sub>10</sub>	57,43	2,3	2,87	ZrC <sub>10</sub> N <sub>20</sub>	53,38	6,29	15,38
ZrC <sub>10</sub> N <sub>20</sub>	53,38	6,29	15,38	ZrC <sub>10</sub> N <sub>40</sub>	45,1	4,6	0,38	ZrC <sub>10</sub> N <sub>60</sub>	48,38	1,33	-1,62
ZrC <sub>10</sub> N <sub>40</sub>	48,56	1,35	-1,91	ZrC <sub>20</sub>	55,84	1,97	2,84	ZrC <sub>20</sub> N <sub>20</sub>	45,08	1,41	-0,24
ZrC <sub>20</sub>	56,66	2,03	2,13	ZrC <sub>20</sub> N <sub>40</sub>	44,04	1,36	-0,18	ZrC <sub>20</sub> N <sub>60</sub>	42,18	1,36	-0,18
ZrC <sub>20</sub> N <sub>20</sub>	45,08	1,41	-0,24	ZrC <sub>20</sub> N <sub>60</sub>	41,45	3,00	2,73	Ti	64,34	2,00	2,32
ZrC <sub>20</sub> N <sub>40</sub>	42,59	1,38	0,02	TiN <sub>20</sub>	64,07	2,15	25,09	TiN <sub>40</sub>	64,21	2,51	27,15
ZrC <sub>20</sub> N <sub>60</sub>	42,18	1,36	-0,18	TiN <sub>60</sub>	63,34	2,81	27,88	TiN <sub>60</sub>	64,52	2,64	29,11
Ti	64,34	2,00	2,32	TiC <sub>10</sub>	63,05	3,23	30,1	TiC <sub>10</sub> N <sub>20</sub>	52,6	5,92	4,13
TiN <sub>20</sub>	64,7	2,04	24,36	TiC <sub>10</sub> N <sub>40</sub>	50,6	6,9	7,72	TiC <sub>10</sub> N <sub>60</sub>	48,48	6,67	7,45
TiN <sub>40</sub>	64,21	2,51	27,15	TiC <sub>20</sub>	56,85	2,21	1,52	TiC <sub>20</sub> N <sub>20</sub>	47,38	3,36	3,29
TiN <sub>60</sub>	64,52	2,64	29,11	TiC <sub>20</sub> N <sub>40</sub>	43,72	3,33	3,3	TiC <sub>20</sub> N <sub>60</sub>	42,36	2,95	2,02
TiC <sub>10</sub>	60,21	2,14	1,38								

Obr. 33 Chromometr Minolta CR 200



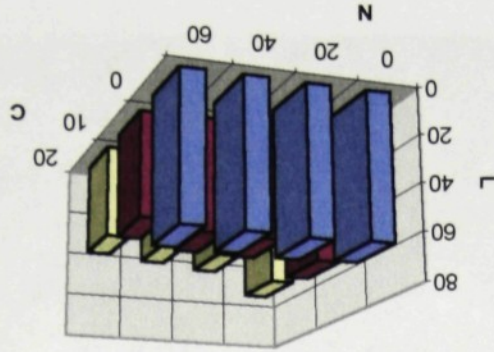
Zr	kově lesklá	ZrC <sub>10</sub>	stříbrná	ZrC <sub>20</sub>	tmavě kovově lesklá
ZrN <sub>20</sub>	slabě žlutá	ZrC <sub>10</sub> N <sub>20</sub>	zlatočervená	ZrC <sub>20</sub> N <sub>20</sub>	šedá
ZrN <sub>40</sub>	slabě žlutá	ZrC <sub>10</sub> N <sub>40</sub>	hnědá	ZrC <sub>20</sub> N <sub>40</sub>	tmavě šedá
ZrN <sub>60</sub>	slabě žlutá	ZrC <sub>10</sub> N <sub>60</sub>	šedá	ZrC <sub>20</sub> N <sub>60</sub>	černá

Tabulka 13 Charakteristika odstínů barev tenkých vrstev na bázi Zr

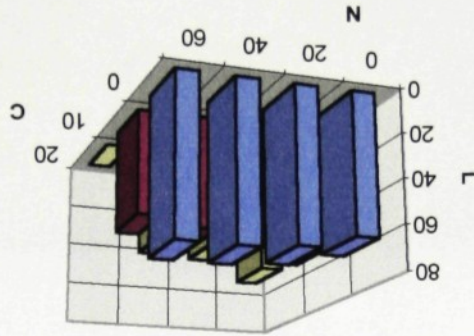
Ti	kově lesklá	TiC <sub>10</sub>	stříbrná	TiC <sub>20</sub>	stříbrně kově lesklá
TiN <sub>20</sub>	žlutá	TiC <sub>10</sub> N <sub>20</sub>	slabě fialová	TiC <sub>20</sub> N <sub>20</sub>	slabě šedá
TiN <sub>40</sub>	zlatě žlutá	TiC <sub>10</sub> N <sub>40</sub>	fialová	TiC <sub>20</sub> N <sub>40</sub>	šedá
TiN <sub>60</sub>	slaběji tmavě žlutá	TiC <sub>10</sub> N <sub>60</sub>	silně fialová	TiC <sub>20</sub> N <sub>60</sub>	mírně tmavě šedá

Tabulka 12 Charakteristika odstínů barev tenkých vrstev na bázi Ti

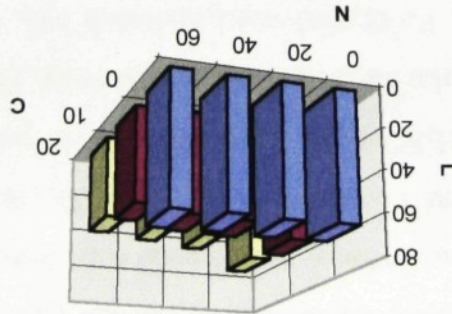
Obr.34 Průběh parametru L (světlost) Zr a Ti povlaků na substrátu 19 436 a 17 242



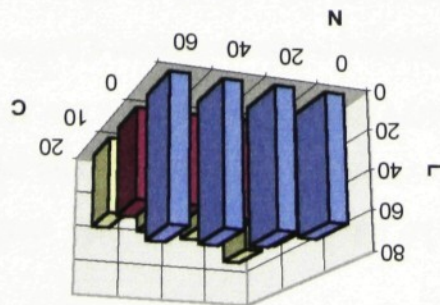
Průběh světlosti L Ti povlaků - Substrát 17 242



Průběh světlosti L Zr povlaků - Substrát 17 242



Průběh světlosti L Ti povlaků - Substrát 19 436



Průběh světlosti L Zr povlaků - Substrát 19 436

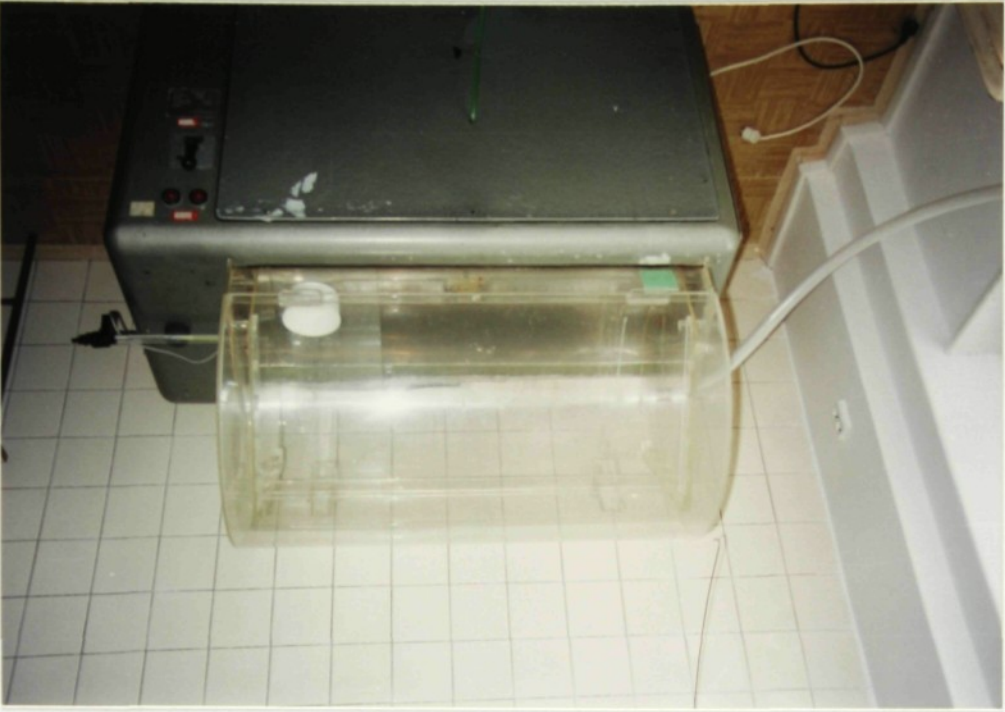
## 6.7. Chemická odolnost

Zkoušku chemické odolnosti povlaku provedla studentka bakalářského studia Dita Novotná.

Pro hodnocení chemické odolnosti povlaku byla zvolena metoda zrychlené korozní zkoušky za přítomnosti oxidu siřičitého a kondenzace vodní páry. Zkouška byla prováděna na KMT v kondenzační komoře KOVOFNIŠ KK 260 (viz obr.35) dle norem:

- ČSN ISO 6988 (038130)-Zkouška oxidem siřičitým s povšechnou kondenzací vlhkosti
- ČSN 038131-Korozní zkouška v kondenzační komoře

Pro zkoušku byl zvolen jeden čtyřdvaacetihodinový cyklus v kondenzační komoře při teplotě 40°C, která byla v komoře udržována regulačním teploměrem Vertex. Vzorečky byly uvázány na silonovém vlákně a zavěšeny na skleněné tyči. Ještě před započetím zkoušky byly odmaštěny a očištěny v acetonu. Potřebný oxid siřičitý ( $\text{SO}_2$ ) se vytvářel ze siřičitanu sodného ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) a kyseliny siřové ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Na jednu dávku bylo použito 10 ml roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a destilované vody a 50 ml roztoku  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  a destilované vody. Pro každý jednotlivý cyklus bylo potřeba 2 l destilované vody. Po čtyřdvaaceti hodinách byly vzorky vyjmuty z kondenzační komory a následovala příprava k vyhodnocení, jež probíhala v programu Lucia. Výsledky této zkoušky jsou shrnuty v tabulce 14.



Obr. 35 Kondenzační komoře KOVOFNIŠ KK 260

Substrát 17 242	
Povlak	Tloušťka [µm]
Zr	0,52
ZrN <sub>20</sub>	0,55
ZrN <sub>40</sub>	0,57
ZrN <sub>60</sub>	0,59
ZrC <sub>10</sub> N <sub>20</sub>	0,55
ZrC <sub>20</sub> N <sub>20</sub>	0,52
ZrC <sub>10</sub> N <sub>60</sub>	0,62

Tato analýza byla provedena na katedře materiálu fakulty strojní Západočeské univerzity v Plzni. Vysledné diagramy průběhu prvku jednotlivých povlaků jsou v příloze č.3. Z diagramů je též možno určit tloušťku povlaku. Na základě problému získání kaloty na Zr povlaciach materiálu 17 242 jsem provedl pro kontrolu odečet tloušťky některých povlaků z diagramů. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 15.

### 6.8. GDOS-Analýza chemického složení povlaku

Povlaky na substrátu 17 242 byly minimálně zkorodované

Substrát 19 436		
Povlak	Plocha napadená korozi (%)	Plocha napadená korozi (%)
TiC <sub>20</sub> N <sub>60</sub>	98,0 %	Ti
ZrC <sub>20</sub> N <sub>40</sub>	96,7	TiN <sub>40</sub>
TiC <sub>20</sub>	88,4	ZrN <sub>20</sub>
TiC <sub>10</sub> N <sub>60</sub>	87,7	TiN <sub>20</sub>
ZrC <sub>10</sub> N <sub>20</sub>	80,8	TiN <sub>60</sub>
ZrC <sub>20</sub> N <sub>60</sub>	62,3	ZrC <sub>10</sub> N <sub>60</sub>
ZrC <sub>20</sub> N <sub>20</sub>	60	TiC <sub>10</sub> N <sub>20</sub>
TiC <sub>10</sub>	60	ZrC <sub>10</sub> N <sub>40</sub>
TiC <sub>20</sub> N <sub>20</sub>	51,5	ZrC <sub>10</sub>
TiC <sub>10</sub> N <sub>40</sub>	45,2	ZrN <sub>40</sub>
ZrC <sub>20</sub>	43,8	Zr
TiC <sub>20</sub> N <sub>40</sub>	38,1	ZrN <sub>60</sub>
		6,25

Tabulka 14 Chemická odolnost jednotlivých povlaků



## 7. Diskuse výsledků

Cílem experimentální části diplomové práce bylo proměření vybraných vlastností plazmaticky vytvořených tenkých vrstev na bázi Zr a Ti ve firmě TECHNO-COAT Zittau GmbH a stanovení vlivu změny těchto vlastností se změnou stechiometrie takto vytvořených tenkých vrstev.

Jako výchozí materiál určený k povlakování byla použita ocel ozn. ČSN 41 9436 a ČSN 41 7242. Charakteristika těchto materiálů je provedena v kapitole 6.1. Jak je patrné z provedeného tepelného zpracování, tyto materiály nijak významně neztrácejí na svých mechanických vlastnostech (především tvrdosti) při zvýšených teplotách (200-400 °C), jenž jsou používány v zařízeních pro vytváření plazmaticky tenkých vrstev ve firmě TECHNO-COAT Zittau a tudíž mohly být použity pro povlakování.

### *Hodnocení tloušťky tenkých vrstev metodou Kalotest*

Podmínkou pro úspěšné změření tloušťky bylo vybroušení kaloty. Průběh tvorby kaloty u základního materiálu 19436 byl vcelku bezproblémový. U substrátu 17 242 byla tvorba kaloty doprovázena neustálým odlamováním povlaku a její vytvoření v některých případech (především u Ti povlaků např.  $\text{TiN}_{20}$ ,  $\text{TiC}_{10}\text{N}_{20}$ ) bylo zcela nemožné. Špatnou adhezi těchto povlaků nakonec potvrdily i výsledky scratsch testu.

### Tenké vrstvy na bázi Zr a Ti-substrát ozn. dle ČSN 41 9436

Z výsledků měření je zřejmé, že tloušťka zkoumaných povlaků na bázi Zr se pohybuje v rozmezí 0,55-0,91  $\mu\text{m}$ , u vzorků na bázi Ti to je 0,43-1,1  $\mu\text{m}$ . Tyto zjištěné tloušťky dekorativních povlaků odpovídají představám firmy. Jak je patrné z tabulky 8 dochází u povlaků  $\text{ZrC}_x\text{N}_y$  a  $\text{TiC}_x\text{N}_y$  s rostoucím podílem C k mírnému nárůstu jejich tloušťky.

### Tenké vrstvy na bázi Zr a Ti-substrát ozn. dle ČSN 41 7242

Tloušťka těchto měřených povlaků se pohybovala v rozmezí 0,66-1,5  $\mu\text{m}$ , u povlaků na bázi Ti to bylo 0,5-1,1  $\mu\text{m}$ . Jak se později ukázalo při GDO)E)S analýze, rozptyl tloušťky byl způsoben především nepřesným odečtem rozměrů kaloty. Systematické změny tloušťky povlaků s rostoucím podílem N nebo C se zde dají jen velice těžko nalézt. Zjištěné tloušťky dekorativních povlaků taktéž odpovídají představám firmy.

Tuto metodu nedoporučuji pro měření tloušťky tenkých vrstev na substrátu ČSN 41 7242, neboť při pozdějším porovnání s hodnotami analýzy GDO(E)S je zde patrný značný rozdíl způsobený špatným odečtením rozměrů kaloty, jenž se dala na tomto materiálu jen velice těžko vytvořit.

#### *Hodnocení adheze metodou Scratches test*

Hodnoty udávající adhezi Zr a Ti povlaků na substrátu 19436 se značně liší od hodnot adheze získaných při měření Zr a Ti povlaků na substrátu 17242.

#### Tenké vrstvy na bázi Zr a Ti-substrát ozn. dle ČSN 41 9436

K odtržení Zr a Ti povlaků na tomto materiálu docházelo při zvolené zátěžné síle 70-90 N. Nejlepší hodnoty adheze povlaku vůči substrátu vykazují povlaky na bázi Zr. Spíše než k porušování povlaku a jeho odtrhávání docházelo při větší zátěžné síle k proniknutí indentoru do základního materiálu.

#### Tenké vrstvy na bázi Zr a Ti-substrát ozn. dle ČSN 41 7242

K odtrhávání povlaků zde docházelo již při zátěžné síle 15-30 N. Již při malých zatíženích 5, 10 N zde docházelo k znatelnému popraskávání povlaku, jenž s postupně stoupající silou přecházelo v odtrhávání.

Odtrhávání povlaků na obou substrátech bylo místně plošně omezené.

#### *Hodnocení mikrotvrdosti a E-modulu pružnosti*

Hodnoty HV a E-modulu pružnosti jednotlivých Zr a Ti povlaků se značně liší. U povlaků na substrátu 19436 jsou o poznání vyšší než je tomu u povlaků na substrátu 17242.

#### Tenké vrstvy na bázi Zr-substrát ozn. dle ČSN 41 9436

Mikrotvrdost samostatného Zr povlaku na tomto materiálu činila 925,1 HV. Mikrotvrdost ZrN povlaků je maximální při ZrN<sub>20</sub>, s postupným dalším zvyšováním N klesá. Stejně je tomu i v případě E-modulu. U povlaků ZrC<sub>10</sub>N<sub>y</sub> je tomu obdobně (max.hodnot je dosaženo u povlaku ZrC<sub>10</sub>N<sub>20</sub>.) U povlaků ZrC<sub>20</sub>N<sub>y</sub> je možné sledovat pokles mikrotvrdosti i E-modulu v závislosti na zvyšujícím se podílu N.

#### Tenké vrstvy na bázi Ti-substrát ozn. dle ČSN 41 9436

U povlaků TiN<sub>x</sub> a TiC<sub>10</sub>N<sub>y</sub> je možné pozorovat nárůst mikrotvrdosti a E-modulu se stoupajícím podílem C i N. U povlaků TiC<sub>20</sub>N<sub>y</sub> je tomu přesně naopak. Se stoupajícím C a N mikrotvrdost i E-modul klesá.

### Tenké vrstvy na bázi Zr-substrát ozn. dle ČSN 41 7242

U povlaků  $ZrN_x$  a  $ZrC_{10}N_y$  je patrné, že se stoupajícím C a N roste mikrotvrdość i E-modul. Ovšem u povlaků obsahujících  $N_{60}$  je zřetelný pokles mikrotvrdości. U povlaků  $ZrC_{20}N_y$  není patrná závislost.

### Tenké vrstvy na bázi Ti-substrát ozn. dle ČSN 41 7242

U těchto povlaků je možno vidět, že se stoupajícím podílem N i C rostou mechanické hodnoty mikrotvrdości i E-modulu.

### *Hodnocení barvy*

Postup hodnocení této dekorativní vlastnosti tenkých vrstev je popsán v kapitole 6.6.

### Tenké vrstvy na bázi Ti-substrát ozn. dle ČSN 41 9436

Měření ukázala, že povlak Ti na tomto substrátu je kovově lesklý. S rostoucím podílem dusíku  $N_x$  se mění zabarvení vzorku z kovově lesklé na zlatou. Nejvíce se blíží odstín zlaté barvě u povlaku  $TiN_{40}$ . Tenké vrstvy  $TiC_x$  mají stříbrný vzhled. U tenkých vrstev  $TiC_{10}N_y$  se s rostoucím podílem N mění zabarvení od jemně fialové do sytě fialové barvy. U tenkých vrstev  $TiC_{20}N_y$  při rostoucím podílu N přechází barva vzorku od jemně šedé do tmavě šedé.

### Tenké vrstvy na bázi Ti-substrát ozn. dle ČSN 41 7242

Průběh odstínů tenkých vrstev u těchto vzorků je v podstatě stejný jako u tenkých vrstev vytvořených na materiálu ČSN 41 9436.

### Tenké vrstvy na bázi Zr-substrát ozn. dle ČSN 41 9436

Zr povlak na tomto substrátu je kovově lesklý. S rostoucím podílem  $N_y$  odstín povlaků dostává nádech bledě žluté barvy. U tenkých vrstev  $ZrC_{10}N_y$  se při zvyšování podílu N mění odstín zabarvení na červenožlutý až po tmavě hnědý až šedý. U povlaků  $ZrC_{20}N_y$  se stoupajícím podílem  $N_y$  tmavne povrch až do barvy tmavě šedé až černé.

### Tenké vrstvy na bázi Zr-substrát ozn. dle ČSN 41 7242

Průběh odstínů barev těchto tenkých vrstev je podobný jako u tenkých vrstev na substrátu ozn. ČSN 41 9436, síla barev se zdá být slabší.

Nejsvětějšího odstínu barev dosahují povlaky  $ZrN_{60}$  a  $TiN_{20}$  u substrátu ČSN 41 9436, u substrátu ČSN 41 7242 to jsou povlaky  $ZrN_{40}$  a  $TiN_{20}$ .

### *Hodnocení chemické odolnosti*

### Tenké vrstvy na bázi Zr a Ti-substrát ozn. dle ČSN 41 9436

Průběh korozního napadení udává tabulka 14. Hodnoty napadení u jednotlivých povlaků jsou značně rozdílné. Velmi husté napadení některých vzorků střídá u jiných vzorků

napadení nepravidelné. Jakoukoli souvislost ať již s tloušťkou povlaku či se zvyšujícím se podílem C nebo N je zde velice těžké vystopovat.

#### Tenké vrstvy na bázi Zr a Ti -substrát ozn. dle ČSN 41 7242

Tyto povlaky se jsou minimálně zkorodované, téměř stoprocentně nezkorodované. Jejich povrch je na omak hladký, na povrchu se povětšinou nacházejí pouze barevné skvrny, jejichž barva má pouze nepatrně jiný odstín než původní barva vzorku.

#### *Hodnocení GDO(E)S Analýzy*

Tato analýza nám dává kromě průběhů jednotlivých přítomných prvků v povlaku a základním materiálu i možnost přesného určení tloušťky povlaku. V porovnání s hodnotami tloušťky, jenž byly získány metodou kalotest je zde značný rozdíl především u povlaků na materiálu ČSN 41 7242. Z tohoto se dá usuzovat že tloušťka Zr povlaků na substrátu ČSN 41 7242 je přibližně shodná s tloušťkou Zr povlaků na substrátu ČSN 41 9436. Mnou získané hodnoty za pomoci této metody jsou nižší než hodnoty získané metodou kalotest.

## 8. Závěr

Úkolem této diplomové práce bylo popsání způsobu tvorby plazmatických dekorativních vrstev a možnosti jejich hodnocení spojené s praktickým provedením.

V teoretické části diplomové práce byly nastíněny metody tvorby dekorativních vrstev, postup jejich vytváření spojený s podmínkami vzniku těchto vrstev, byly popsány děje odehrávající se při tomto procesu, jakožto specifická zařízení sloužící k tvorbě těchto vrstev. V dalším průběhu se práce zaměřila na charakteristiku firmy TECHNO-COAT, jejího výrobního programu a metod tvorby tenkých vrstev spojené s popisem zařízení, jenž tato firma využívá.

Praktická část byla zaměřena na získání základních veličin charakterizujících tenkou vrstvu a spojení tenká vrstva-substrát. K dispozici byl soubor dvou reprezentativních skupin tenkých vrstev na bázi Zr a Ti vytvořených metodou katodového napařování. Jako substrát byl použit materiál ozn. ČSN 41 9436 a ČSN 41 7242. Byla proměřena řada mechanických vlastností, a to tloušťka vrstvy, Youngův modul pružnosti, tvrdost, adheze, dále pak chemická odolnost a struktura a v neposlední řadě dekorativní vlastnost-tj. barva.

Při zkoumání daných vlastností jsem došel k těmto závěrům:

1. Z pozorování tloušťky Zr a Ti povlaků na substrátu ČSN 41 9436 a 41 7242 je zřejmé, že tloušťka jednotlivých povlaků se pohybuje v rozmezí 0,5-1,1  $\mu\text{m}$ . Metodu měření tloušťky povlaků kalotest nedoporučuji k měření povlaků na substrátu ČSN 41 7242.
2. Adheze plazmaticky vytvořených Zr a Ti povlaků na základním materiálu ČSN 41 9436 je velice dobrá, zatímco u povlaků na materiálu ČSN 41 7242 je velice špatná.
3. U obou skupin povlaků na základních materiálech došlo ke zvýšení mechanických hodnot. Mechanické hodnoty mikrotvrdosti a E-modulu Ti a Zr povlaků na základním materiálu ČSN 41 9436 jsou mnohem vyšší než je tomu u povlaků na materiálu ČSN 41 7242.
4. Při hodnocení barvy se dá všeobecně říci, že s rostoucím podílem N odstín povlaku žloutne, s rostoucím podílem C tmavne. Většina povlaků dosahuje „teplých“ barevných odstínů a jejich využití pro dekorativní úpravy povrchů je proto velice vhodné.
5. Chemická odolnost Ti a Zr povlaků na materiálu ČSN 41 7242 je velice dobrá. Naproti tomu chemická odolnost povlaků na materiálu ČSN 41 9436 je velice špatná

Všechny tyto hodnoty a poznatky jsou a budou použity ke specifikaci vyráběných tenkých vrstev na dodaných předmětech zákazníků, kdy ke každé takto zhotovené tenké vrstvě je přikládán certifikát s nejdůležitějšími parametry této vrstvy. Zároveň hodnoty získané měřeními v této diplomové práci mají napomoci pracovníkům této firmy při vytváření žádané tenké vrstvy zákazníkem, především pokud jde o její barvu. Barva, jakožto dekorativní vlastnost tenké vrstvy, hraje jednu z nejdůležitějších rolí při rozhodování o výběru tenké vrstvy zákazníkem.

[4] Mészáros, J. *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

[5] Kálmán, J. *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

[6] Balázs, J. *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

[7] *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

[8] Hájos, A. *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

[9] Árkai, A., Pataki, A. *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

[10] Góth, R. *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

[11] Schiller, J. *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

[12] Kálmán, J. *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

[13] Árkai, J. *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

[14] Chopik, K.L. *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

[15] Parry, A.J. *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

[16] Práček, J.L. *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

[17] Holm, F. *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

[18] Mészáros, J., Vyskočil, J. *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

[19] Jankovics, J., Novák, R. *Technológia a technológia*. Budapest: Műszaki Kiadó, 1975.

## Použitá literatura

- [1] SEDLÁČEK, V. : Povrchy a povlaky kovů, ČVUT Praha, 1992
- [2] ROTHER/VETTER: Plazma-Beschichtungsverfahren und Hartstoffschichten, Leipzig, 1992
- [3] SEDLÁČEK, V.: Neželezné kovy a slitiny, Praha, 1979
- [4] JECH, J.: Tepelné zpracování oceli, Praha, 1977
- [5] Kulich, J.: Hodnocení mikrotvrdosti tvrdých otěruvzdorných vrstev, diplomová práce, 1997
- [6] Behncke, H. VDI Berichte Nr. 1194, Sindelfingen, 1995
- [7] Deutsche Norm, DIN 50359-1, Universalhärteprüfung, Teil 1 Prüfverfahren, 1996
- [8] Humár, A.: Slinuté karbidy a řezná keramika pro obrábění, CCB Brno, 1995
- [9] Appen, A., Petzold, A.: Hitzbeständige Korosions-, Wärme- und Verschleißschutzschichten, Leipzig, 1988
- [10] Oechsner, H.: Physik 261, 1973
- [11] Schiller, S.: Elektronenstrahltechnologie, Berlin, 1976
- [12] Lafferty, J.M. Vakuumbögen, New York, 1980
- [13] Aksenov, I.I. Untersuchung der Katodenerosion in stationären Vakuumbögen, Moskau, 1984
- [14] Chopra, K.L.: Dünnenschichtphänomene, New York, 1980
- [15] Perry, A.J.: Surface Engineering 3, 1987
- [15] Průšek, J.: Hodnocení jakosti a účinnosti protikorozních ochran
- [16] Jüttner, B.: Plasmaphysik 22, 1982
- [17] Hollstein, F.: Unterlagen der Firma TECHNO-COAT
- [18] Musil, J.-Vyskočil, J.: Tenké vrstvy nitridu titanu, ČSAV Praha, 1989
- [19] Janovec, J.-Novák, R.: Technologie plazmově elektronového nanášení povrchových vrstev, Expertní studie, Praha, 1996

## Seznam příloh:

- Příloha č.1: Kvalitativní srovnání vlastností kovových, iontových a kovalentních tvrdých materiálů
- Příloha č.2: Výsledky korozního testu plazmaticky vytvořených povlaků  $ZrN_{60}$  a  $TiC_{10}N_{60}$  na substrátu ČSN 41 9436
- Příloha č.3: GDO(E)S analýza Ti a Zr povlaků
- Příloha č.4: Průběh parametrů ARC zařízení při tvorbě povlaku  $ZrN_{20}$
- Příloha č.5: PVD zařízení ve firmě TECHNO-COAT Zittau (ARC/Magnetron)
- Příloha č.6: PVD zařízení ve firmě TECHNO-COAT Zittau (neřízený ARC)



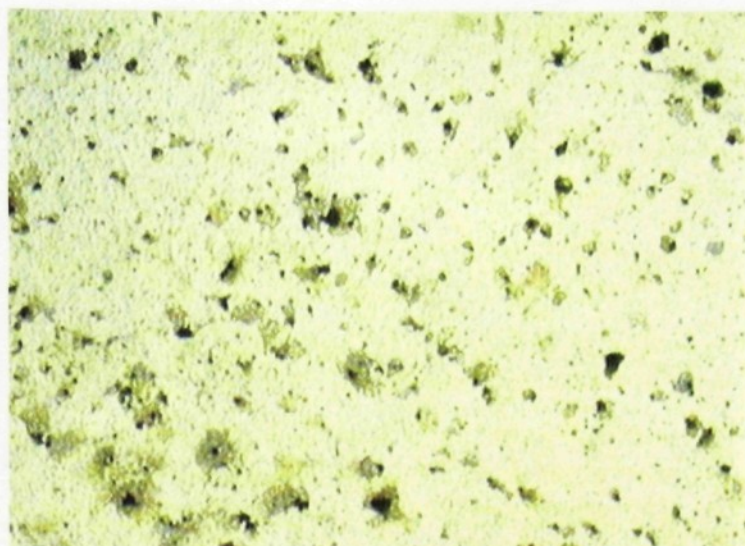
Kvalitativní srovnání vlastností kovových (k), iontových (i) a kovalentních (c) tvrdých materiálů [15]

	Vazebná energie	Tvrдость	Křehkost	Teplota tání	Chemická stabilita	Teplotní roztažnost	Vaznost na kovový substrát	Tendence změny účinků	Možnosti k tvorbě vícero vrstev
velká	c	c	i	k	i	i	k	k	k
↓	k	k	c	c	k	k	i	c	i
malá	i	i	k	i	c	c	c	i	c

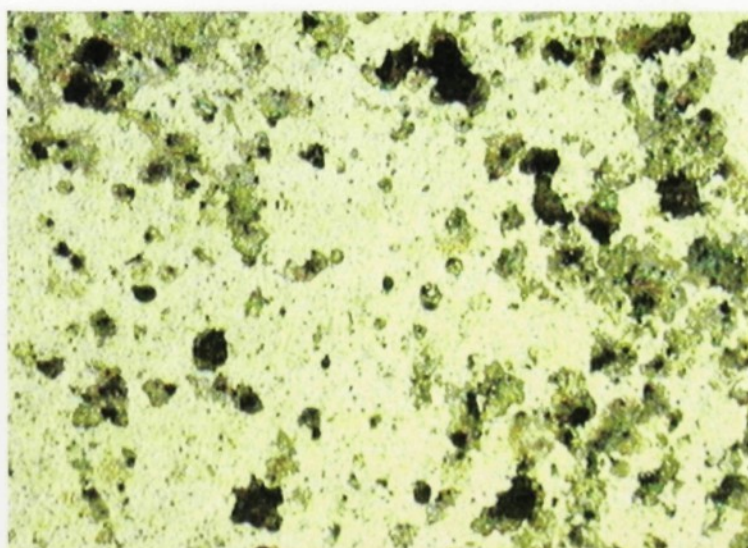
Kvalitativní srovnání vlastností b-Borid c-Karbid n-Nitrid

	Tvrдость	Křehkost	Teplota tání	Chemická stabilita	Teplotní roztažnost	Vaznost na kovový substrát	Tendence změny účinků
velká	b	n	c	n	n	b	b
↓	c	c	b	c	c	c	c
malá	n	b	n	b	b	n	n

## Výsledky korozního testu plazmaticky vytvářených tenkých vrstev



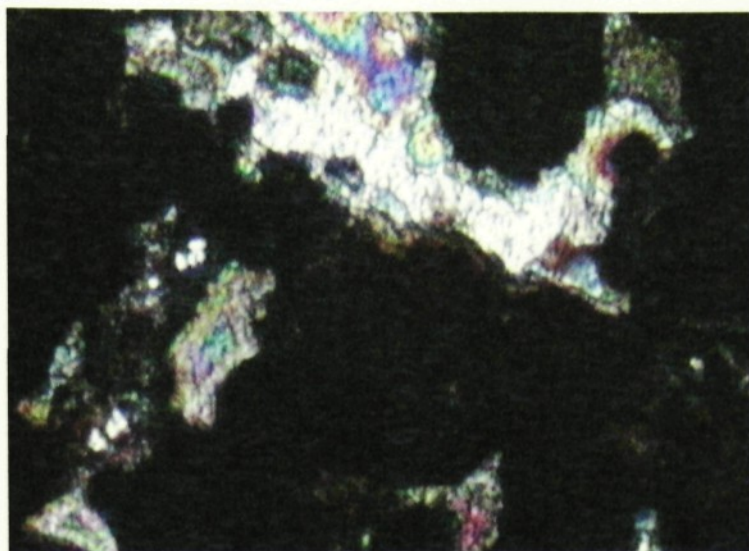
Obr. 4 Korozní napadení na ploše 3.5 % vzorku 2A15



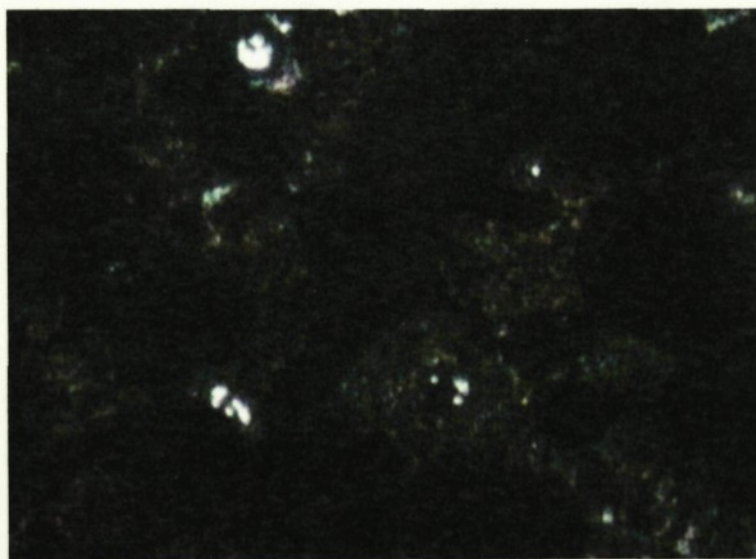
Obr. 5 Korozní napadení na ploše 9 % vzorku 2A16

Obr. 6 Výchozí nezkorodovaný vzorek 2A17  $ZrN_{60}$

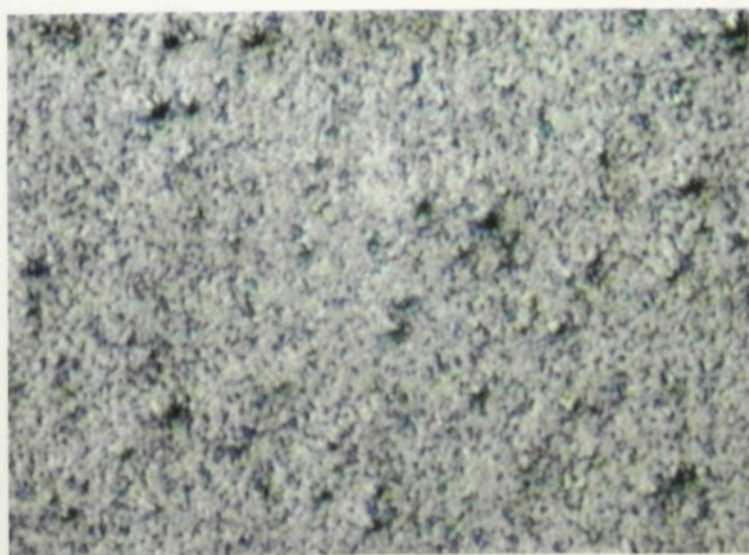
## Výsledky korozního testu plazmaticky vytvářených tenkých vrstev



Obr. 1 Korozní napadení na ploše 81.4% vzorku 2I25

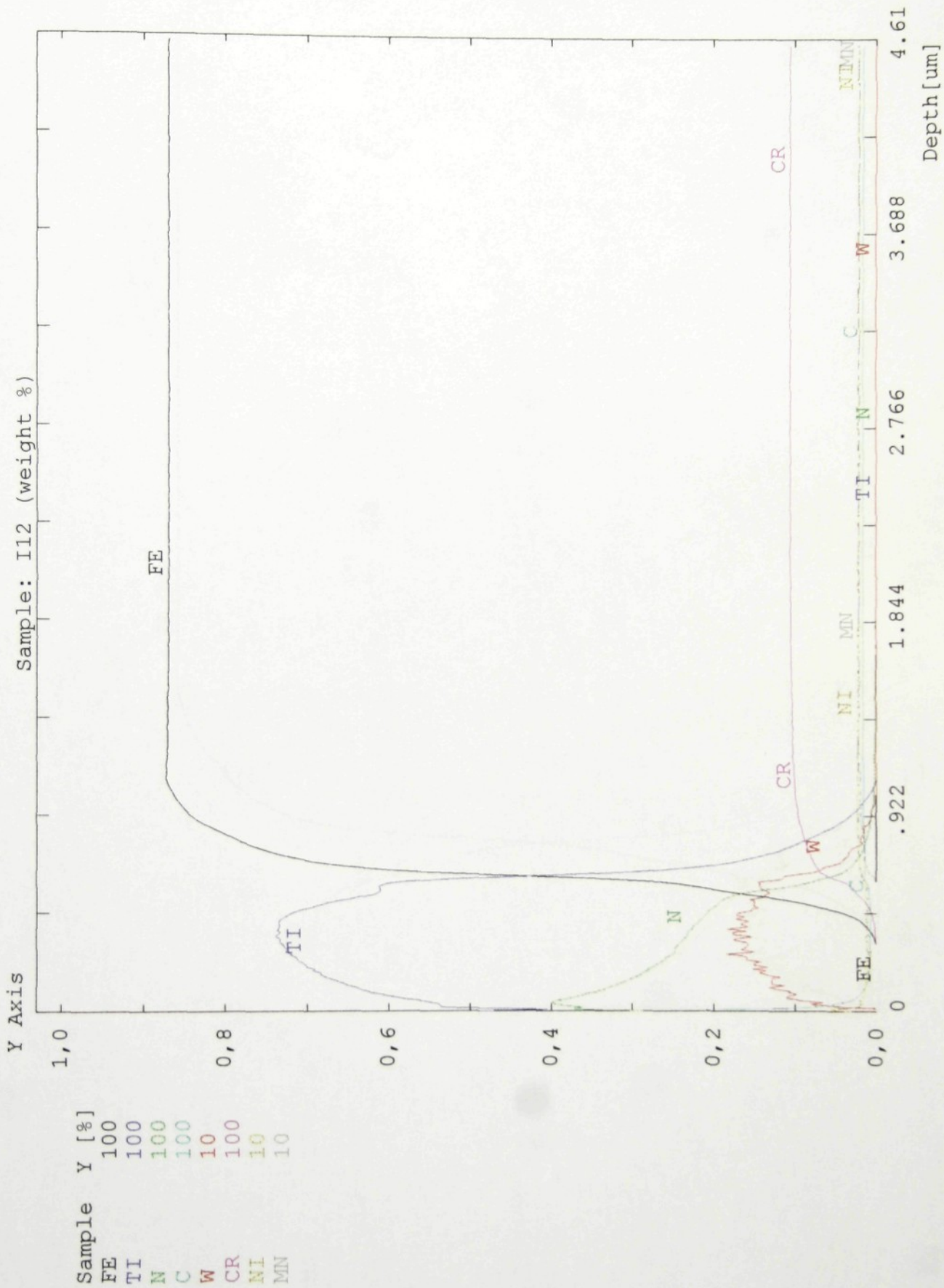


Obr. 2 Korozní napadení na ploše 94% vzorku 2I26

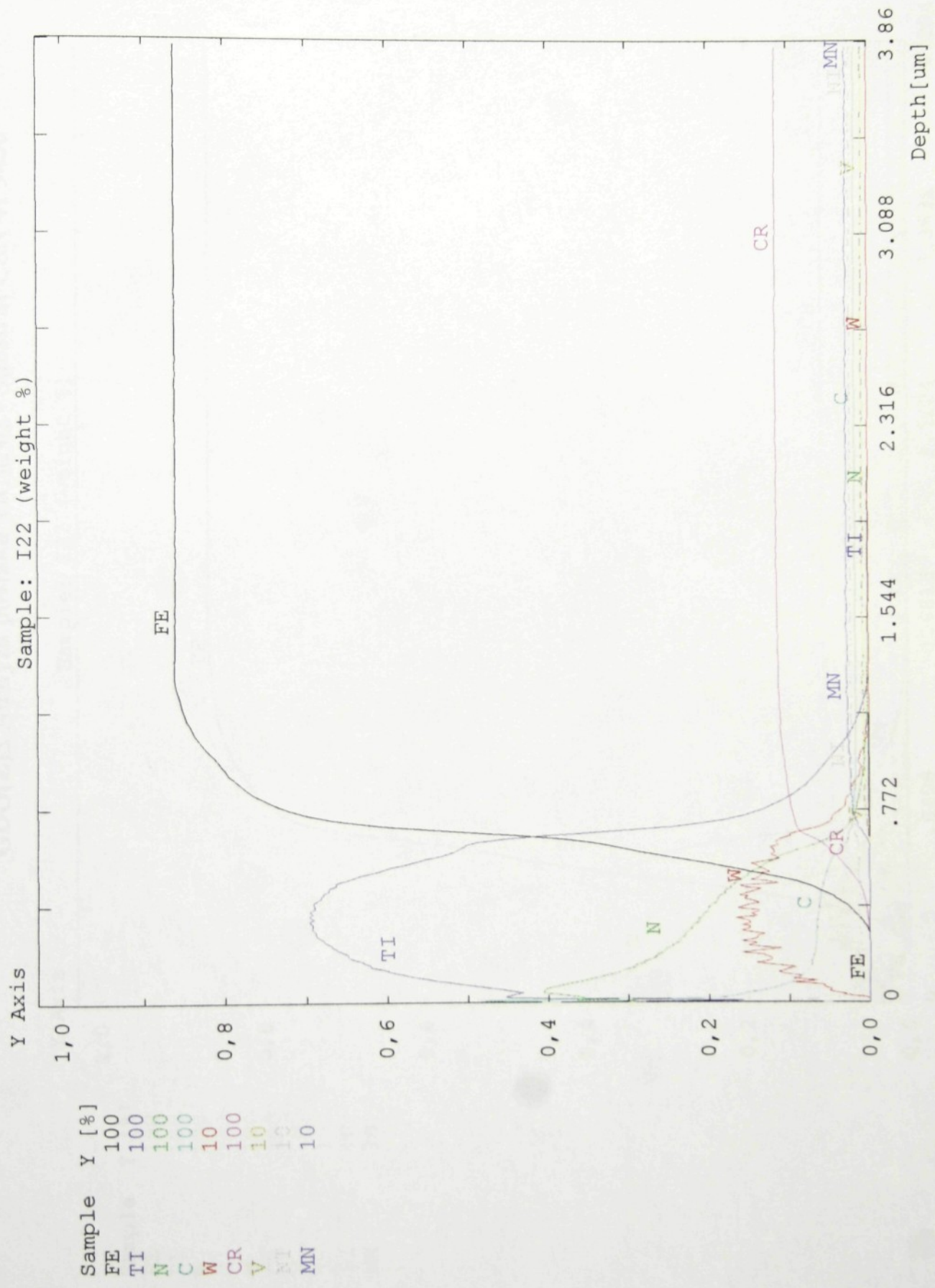


Obr. 3 Výchozí nezkorodovaný vzorek 2I27  $\text{TiC}_{10}\text{N}_{60}$

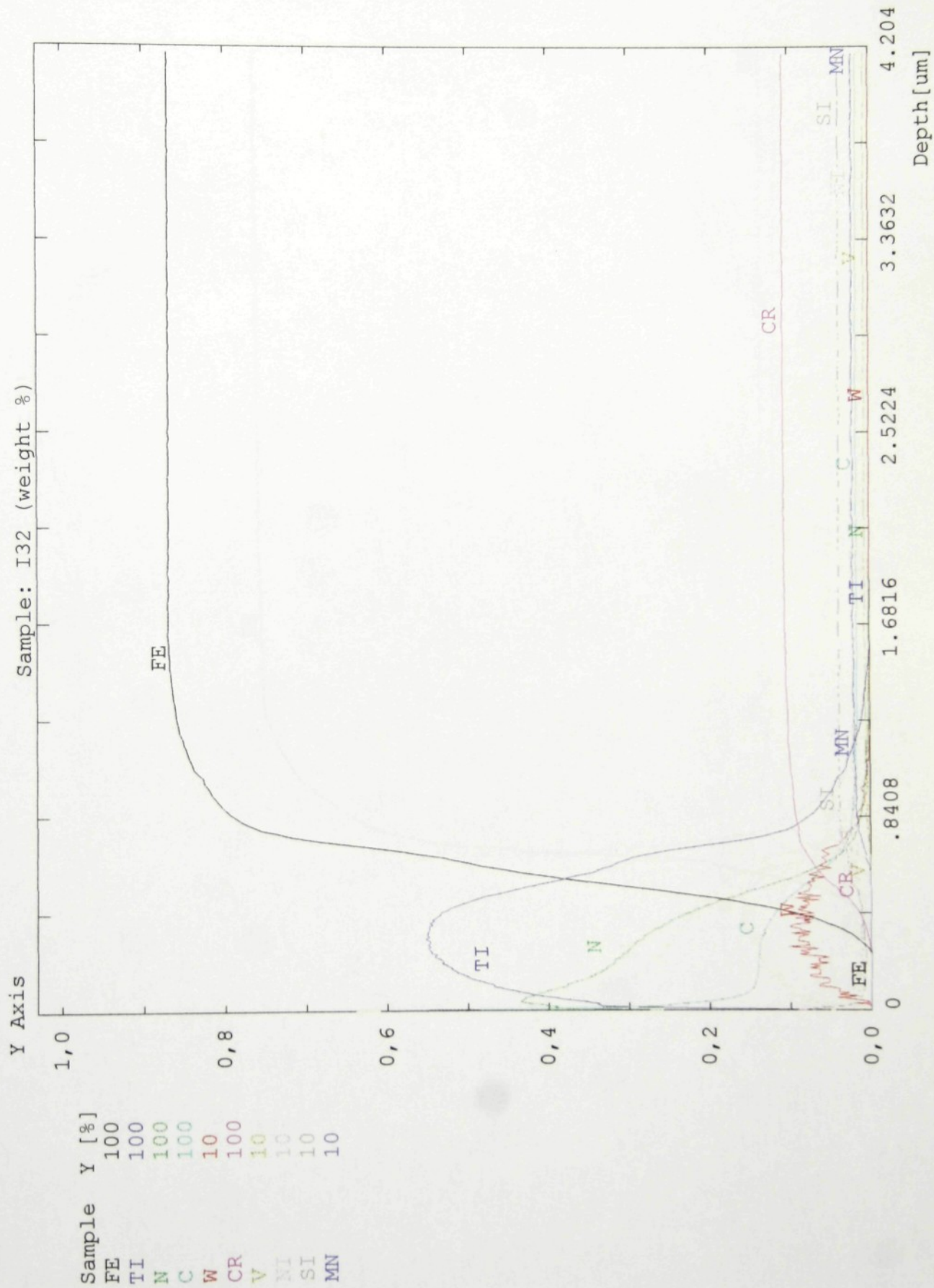
# GDO(E)S Analýza povlaku TiN<sub>60</sub> - Substrát ČSN 41 9436



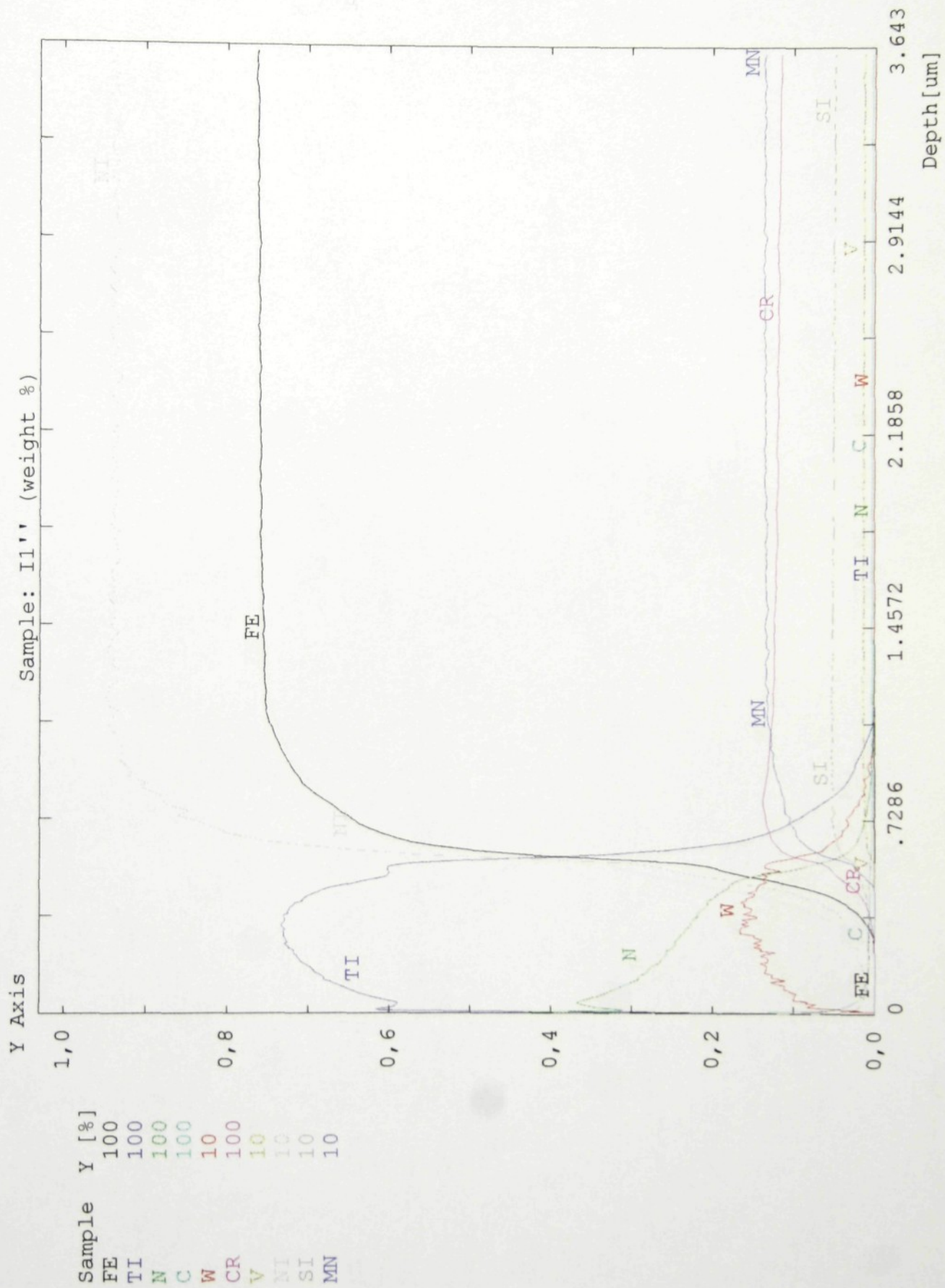
# GDO(E)S Analýza povlaku TiC<sub>10</sub>N<sub>60</sub> - Substrát ČSN 41 9436



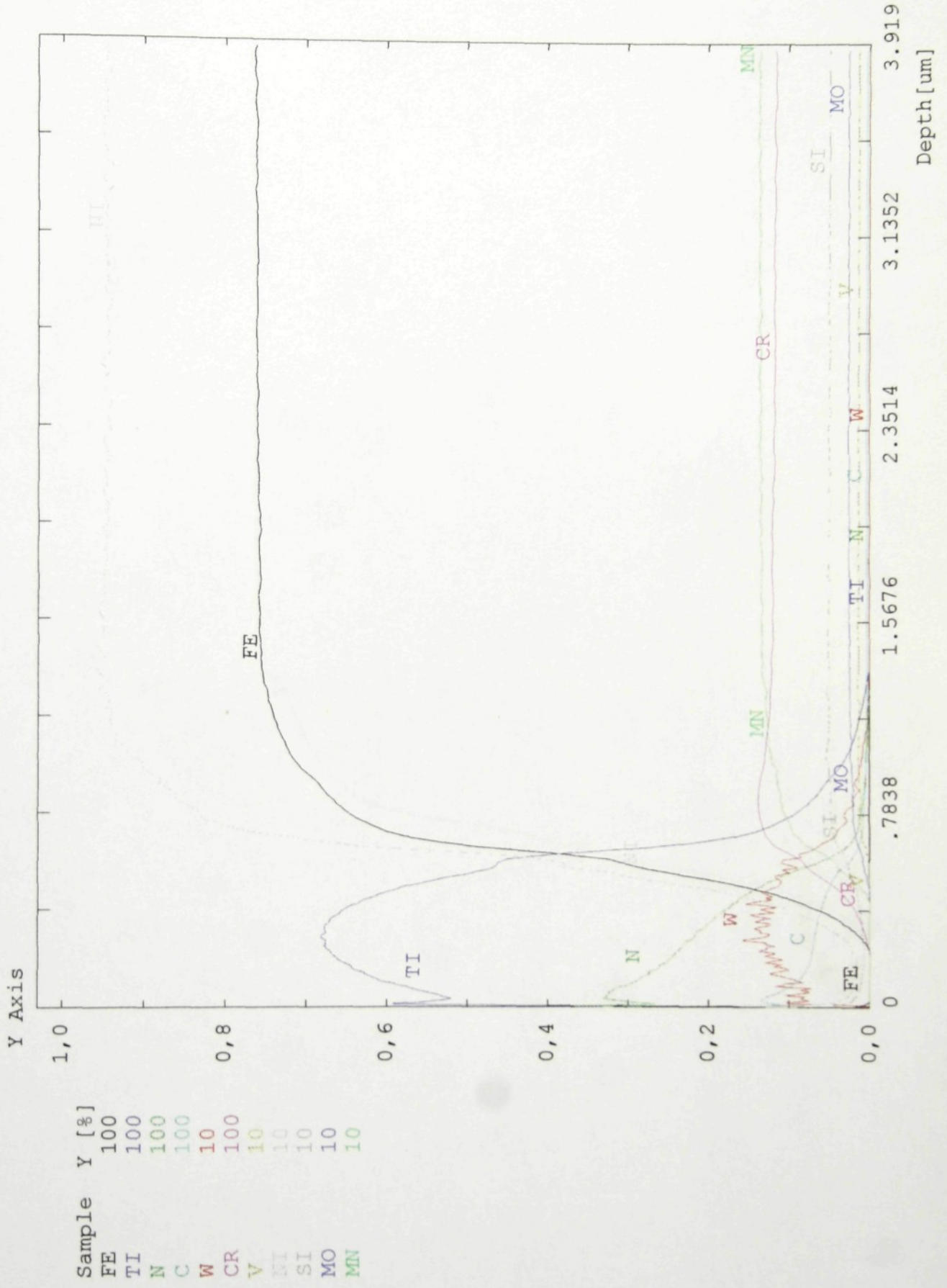
# GDO(E)S Analýza povlaku TiC<sub>20</sub>N<sub>60</sub> - Substrát ČSN 41 9436



# GDO(E)S Analýza povlaku TiN<sub>60</sub> - Substrát ČSN 41 7242

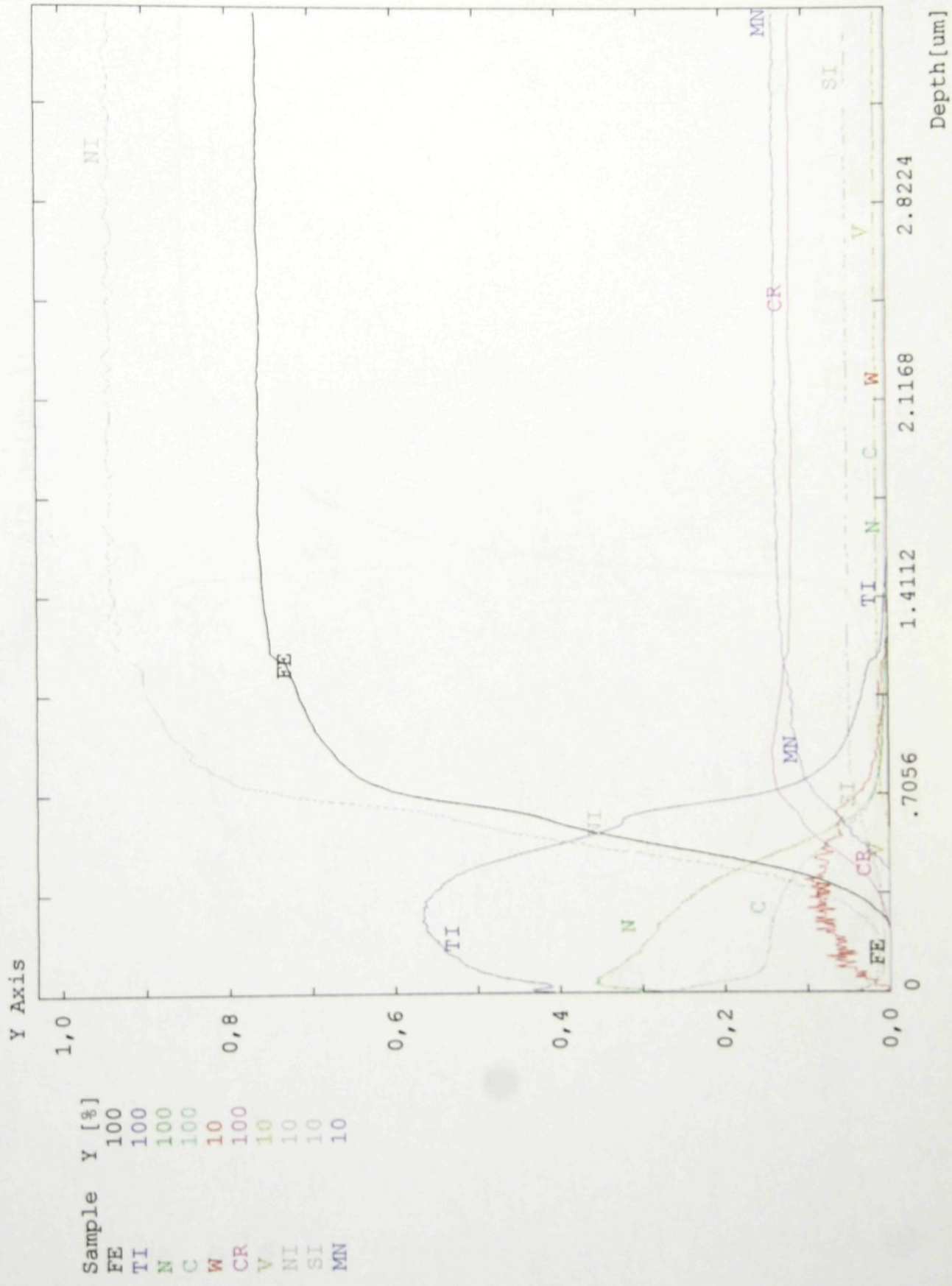


# GDO(E)S Analýza povlaku TiC<sub>10</sub>N<sub>60</sub> - Substrát ČSN 41 7242





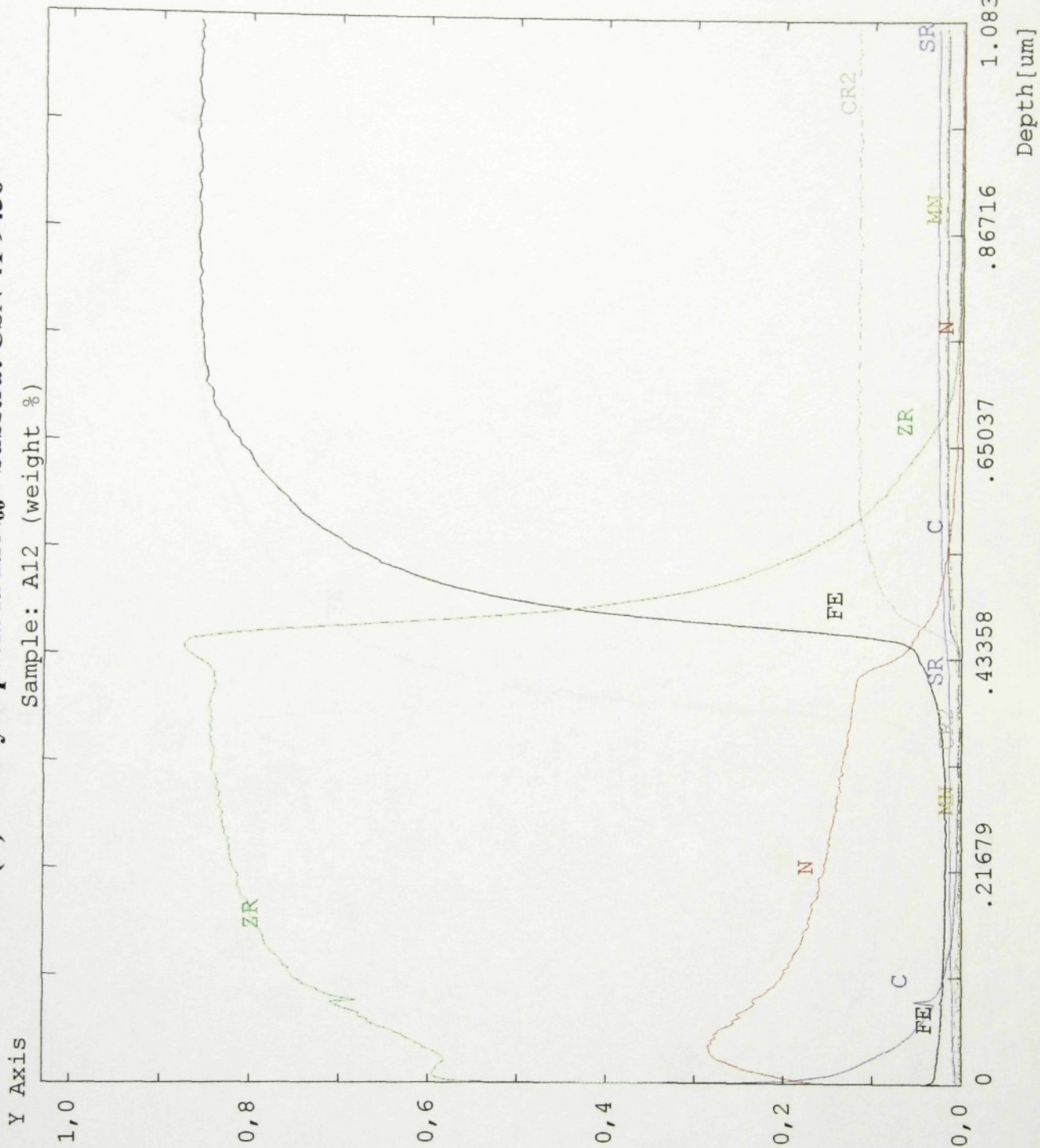
# GDO(E)S Analýza povlaku TiC<sub>20</sub>N<sub>60</sub> - Substrát ČSN 41 7242



Sample	Y [%]
FE	100
TI	100
N	100
C	100
W	10
CR	100
V	10
NI	10
SI	10
MN	10

# GDO(E)S Analýza povlaku ZrN<sub>60</sub> - Substrát ČSN 41 9436

Sample: A12 (weight %)



# GDO(E)S Analýza povlaku ZrC<sub>10</sub>N<sub>60</sub> - Substrát ČSN 41 9436

Sample: A22 (weight %)

Y Axis

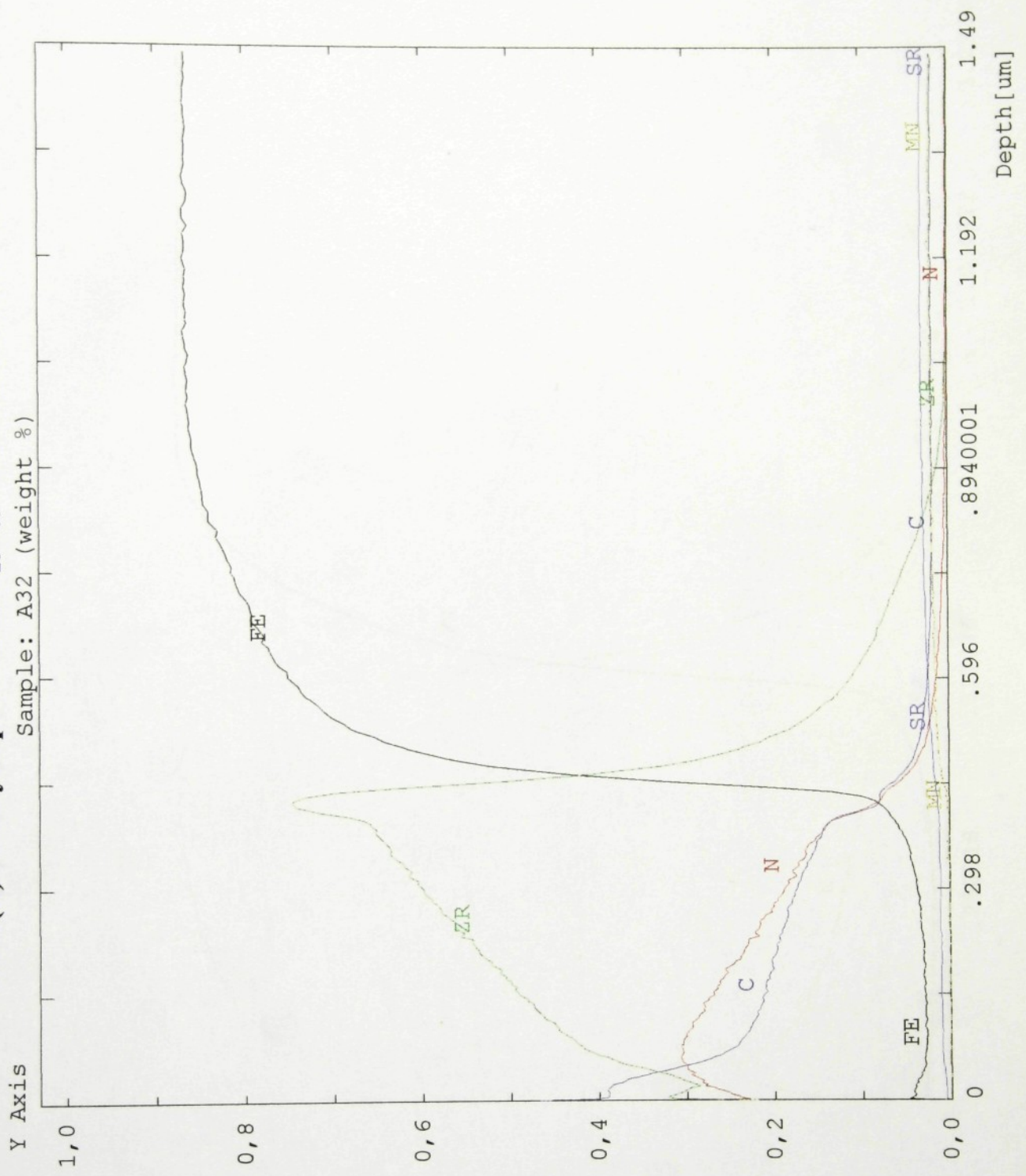


Sample	Y [%]
FE	100
C	100
ZR	100
N	100
MN	10
CR2	100
SR	10

Depth [um]

# GDO(E)S Analýza povlaku ZrC<sub>20</sub>N<sub>60</sub> - Substrát ČSN 41 9436

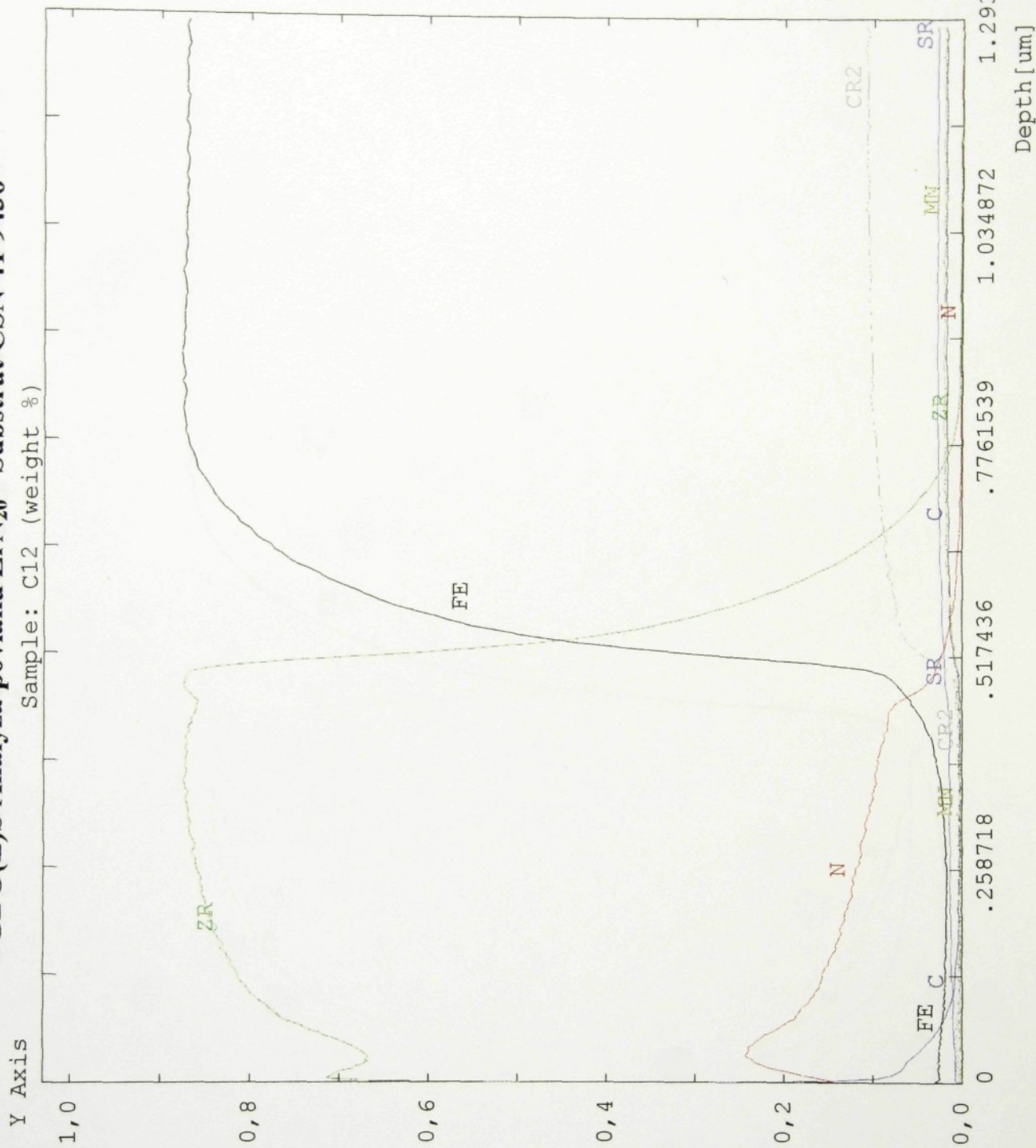
Sample: A32 (weight %)



Sample	Y [%]
FE	100
C	100
ZR	100
N	100
MN	10
SR	10

# GDO(E)S Analýza povlaku ZrN<sub>20</sub> - Substrát ČSN 41 9436

Sample: C12 (weight %)

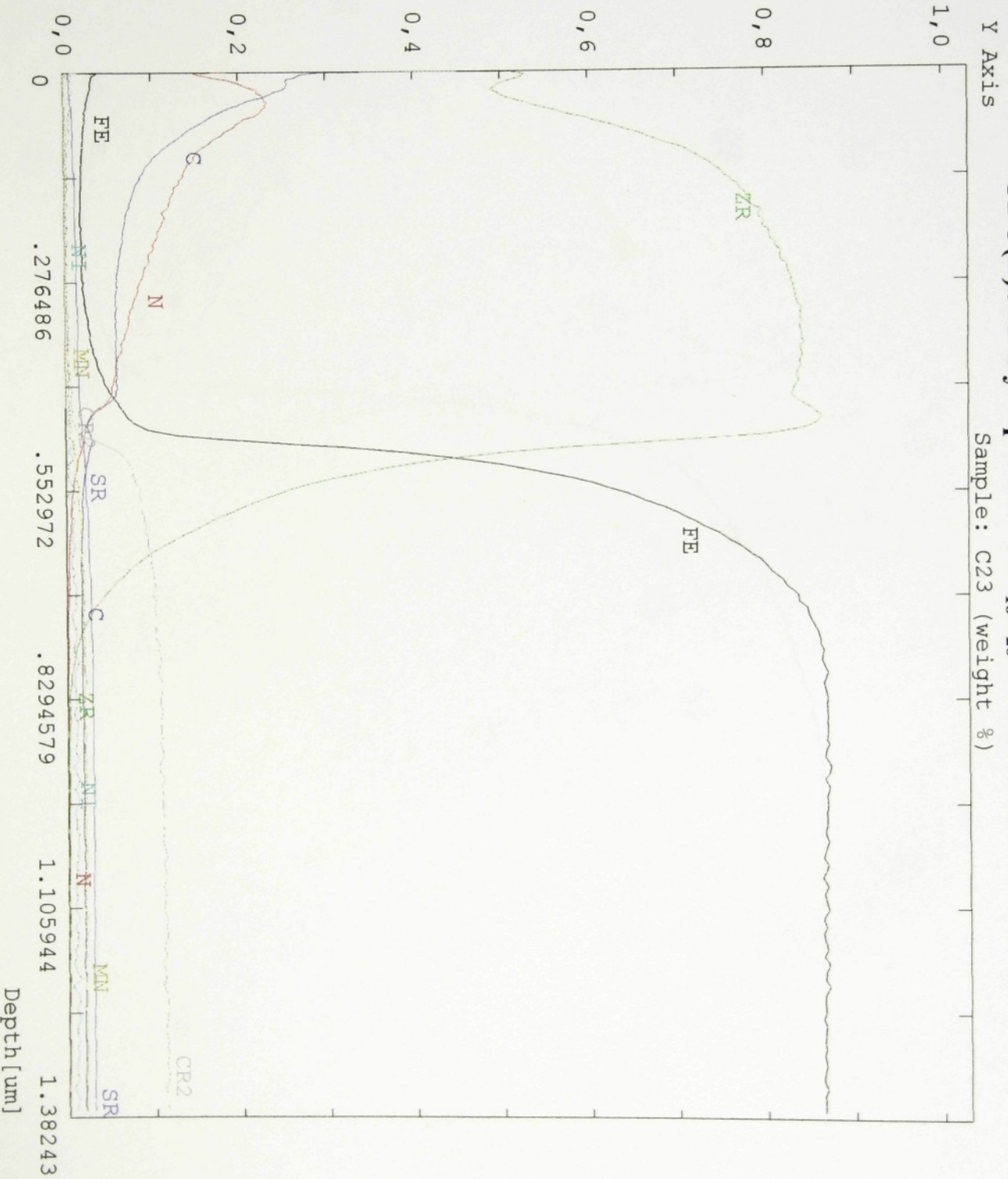


Sample	Y [%]
FE	100
C	100
ZR	100
N	100
MN	10
CR2	100
SR	10

# GDO(E)S Analýza povlaku $ZrC_{10}N_{20}$ - Substrát ČSN 41 9436

Sample: C23 (weight %)

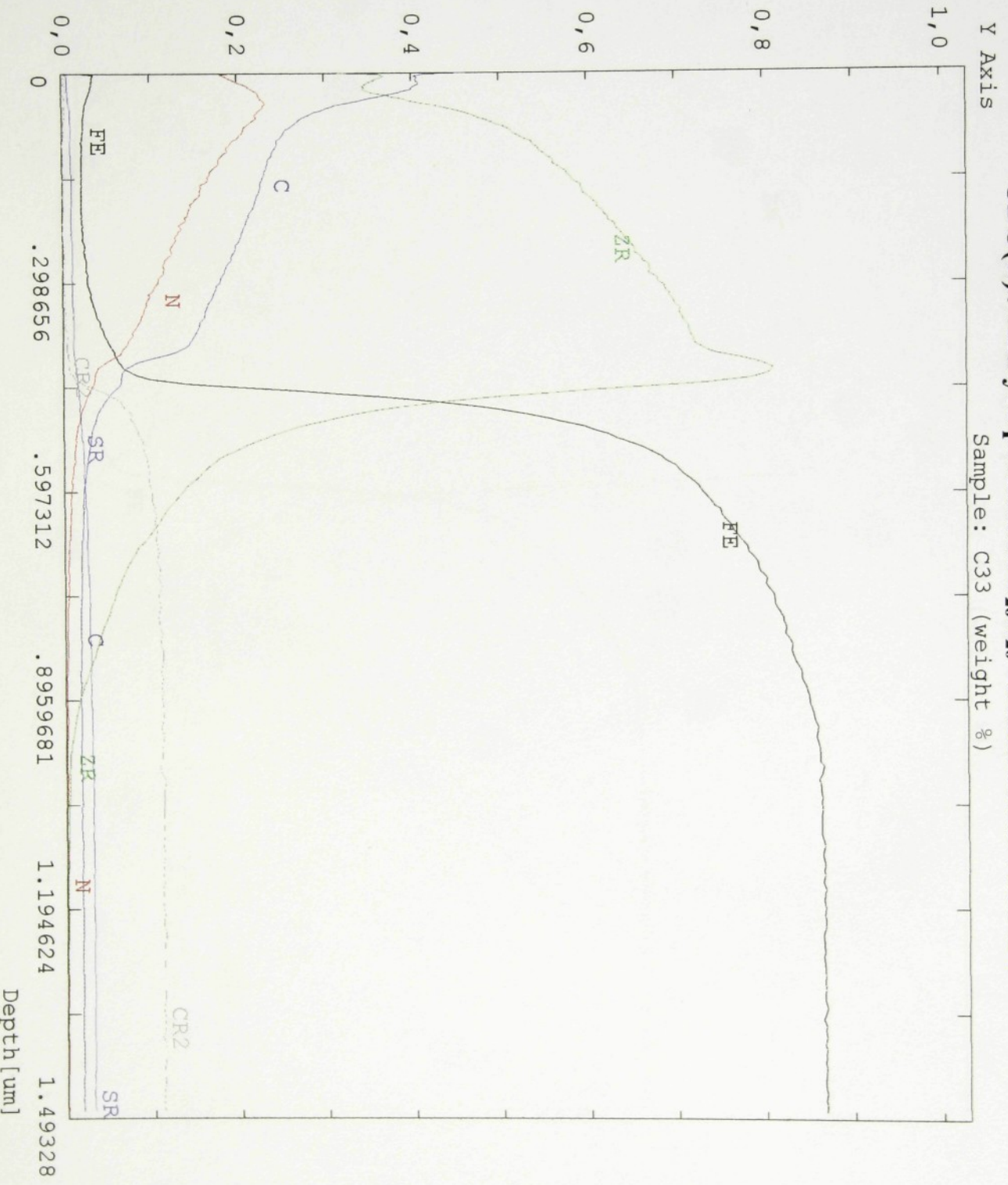
Sample	Y [%]
FE	100
C	100
ZR	100
NI	10
N	100
MN	10
CR2	100
SR	10



# GDO(E)S Analýza povlaku $ZrC_{20}N_{20}$ - Substrát ČSN 41 9436

Sample: C33 (weight %)

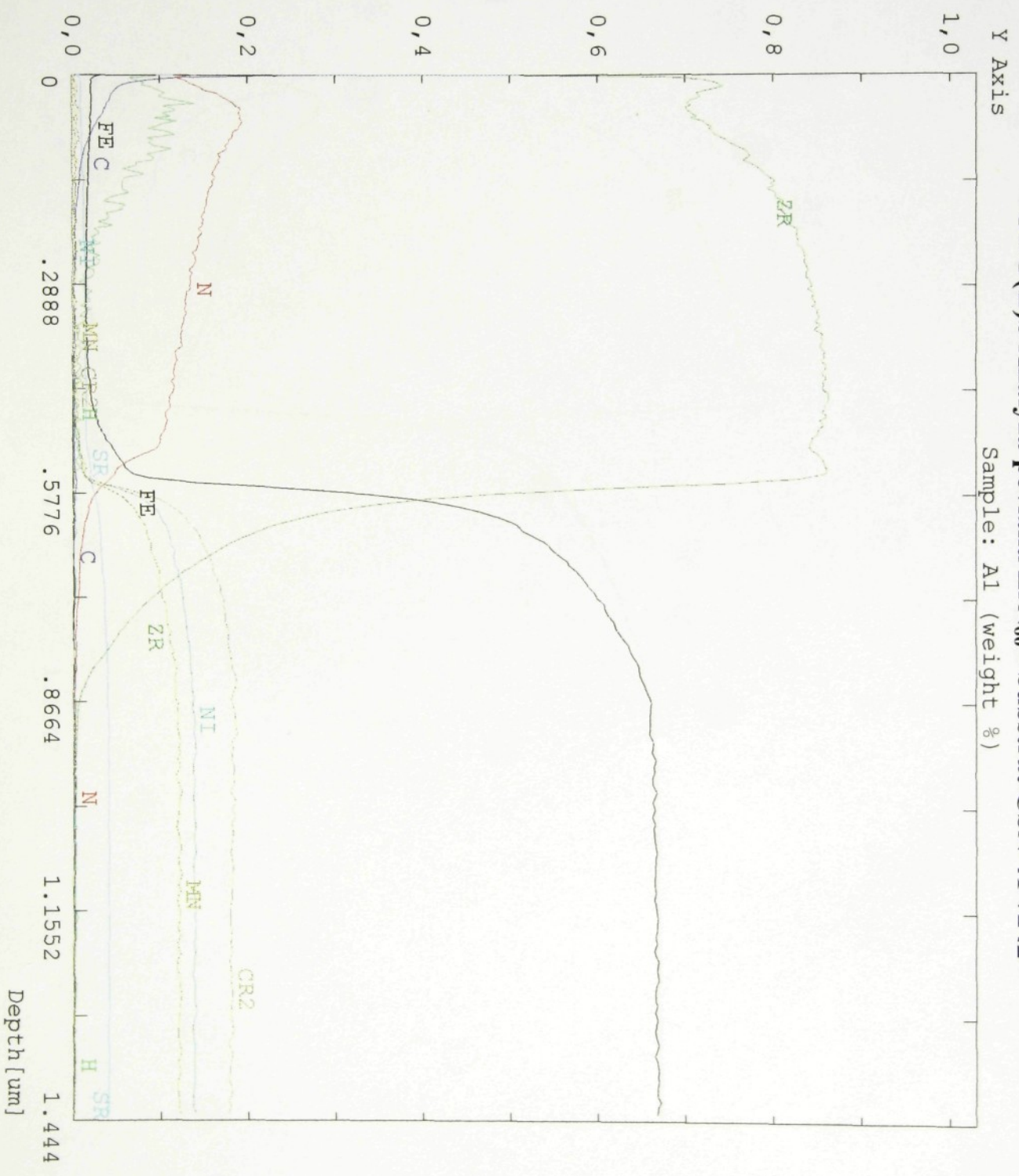
Sample	Y [%]
FE	100
C	100
ZR	100
N	100
CR2	100
SR	10



# GDO(E)S Analýza povlaku ZrN<sub>60</sub> - Substrát ČSN 41 7242

Sample: Al (weight %)

Sample	Y [%]
FE	100
C	100
ZR	100
NI	100
N	100
MN	10
CR2	100
H	10
SR	10

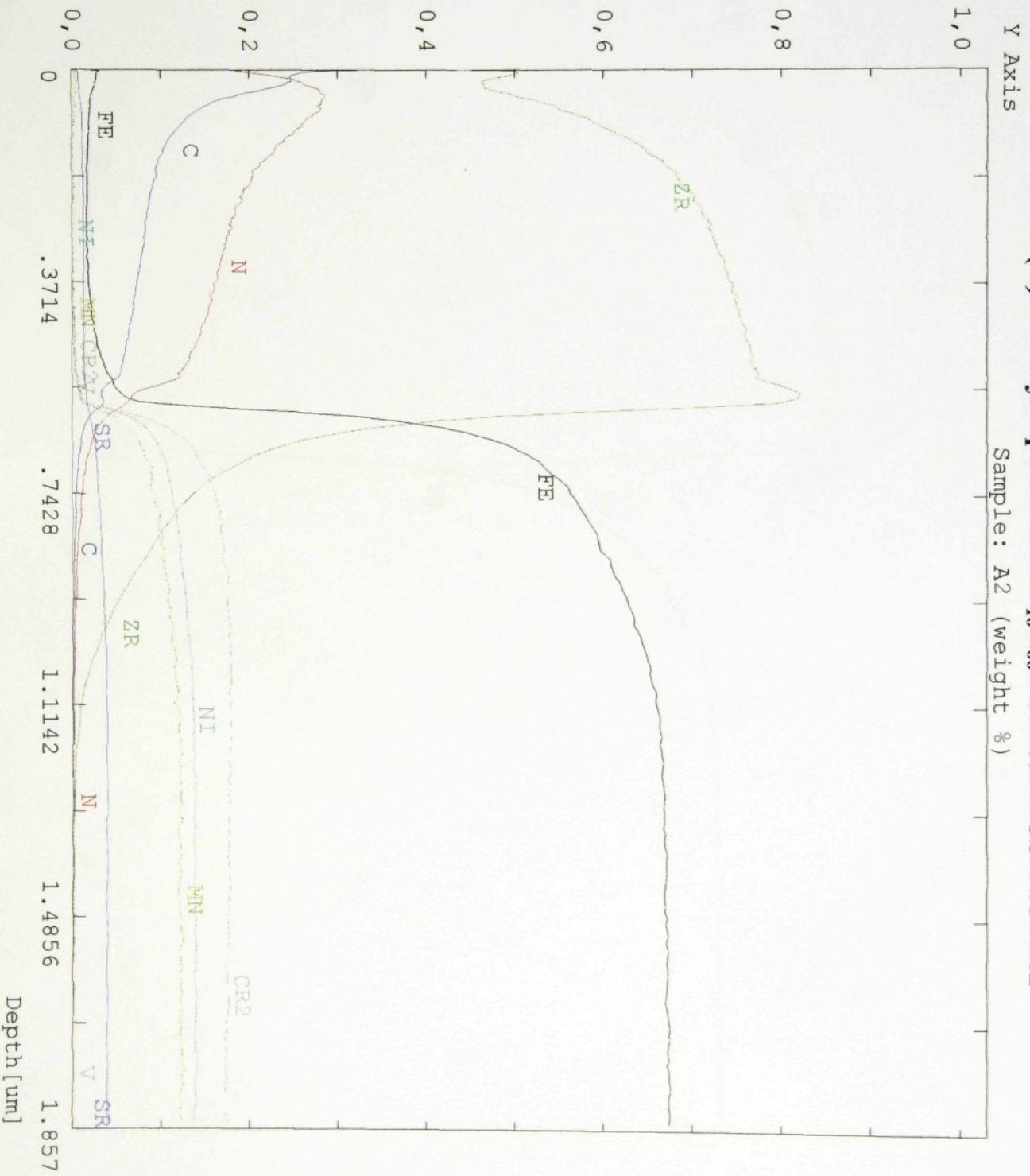




# GDO(E)S Analýza povlaku ZrC<sub>10</sub>N<sub>60</sub> - Substrát ČSN 41 7242

Sample: A2 (weight %)

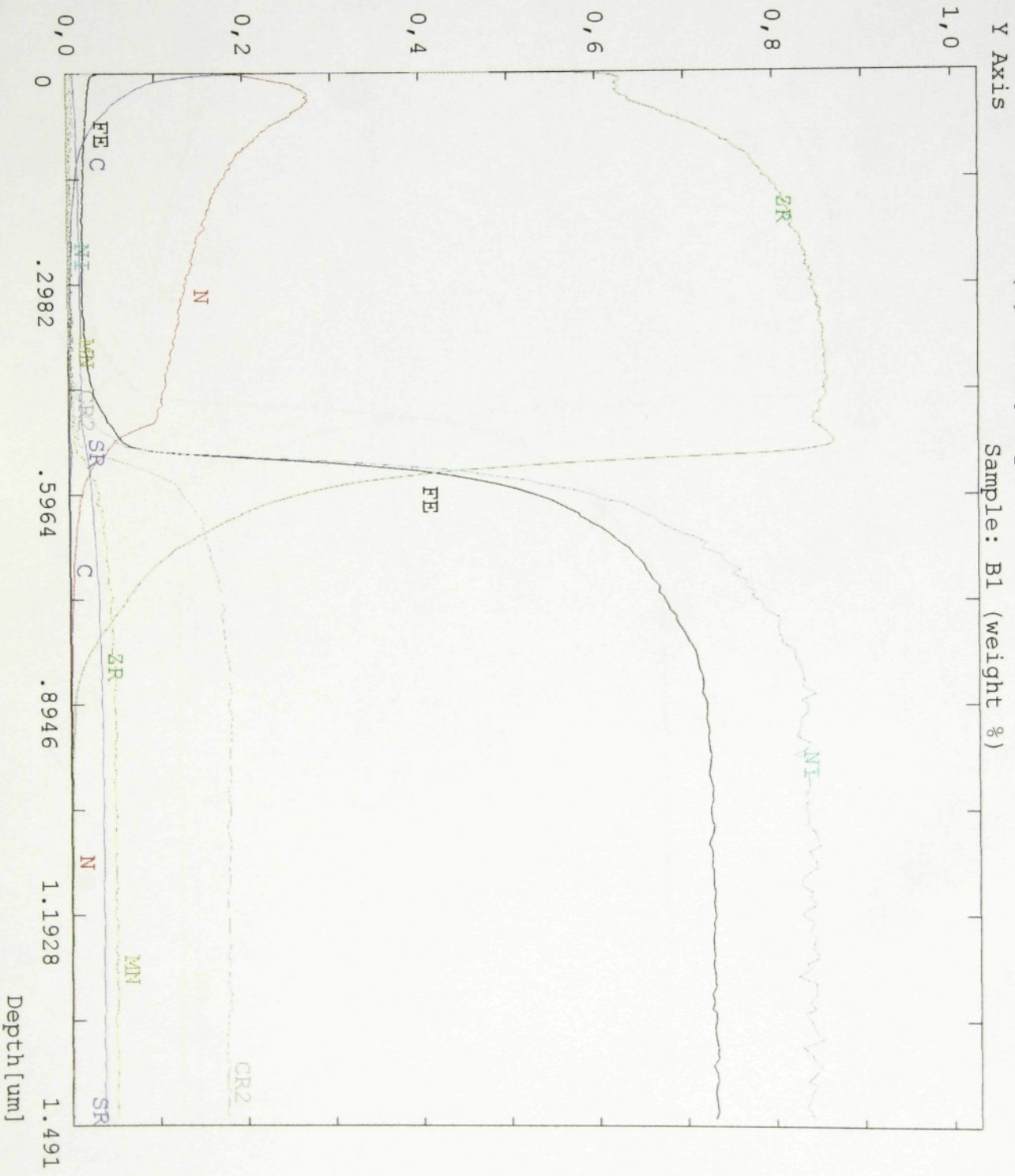
Sample	Y [%]
FE	100
C	100
ZR	100
NI	100
N	100
MIN	10
CR2	100
V	10
SR	10



# GDO(E)S Analýza povlaku ZrN<sub>40</sub> - Substrát ČSN 41 7242

Sample: B1 (weight %)

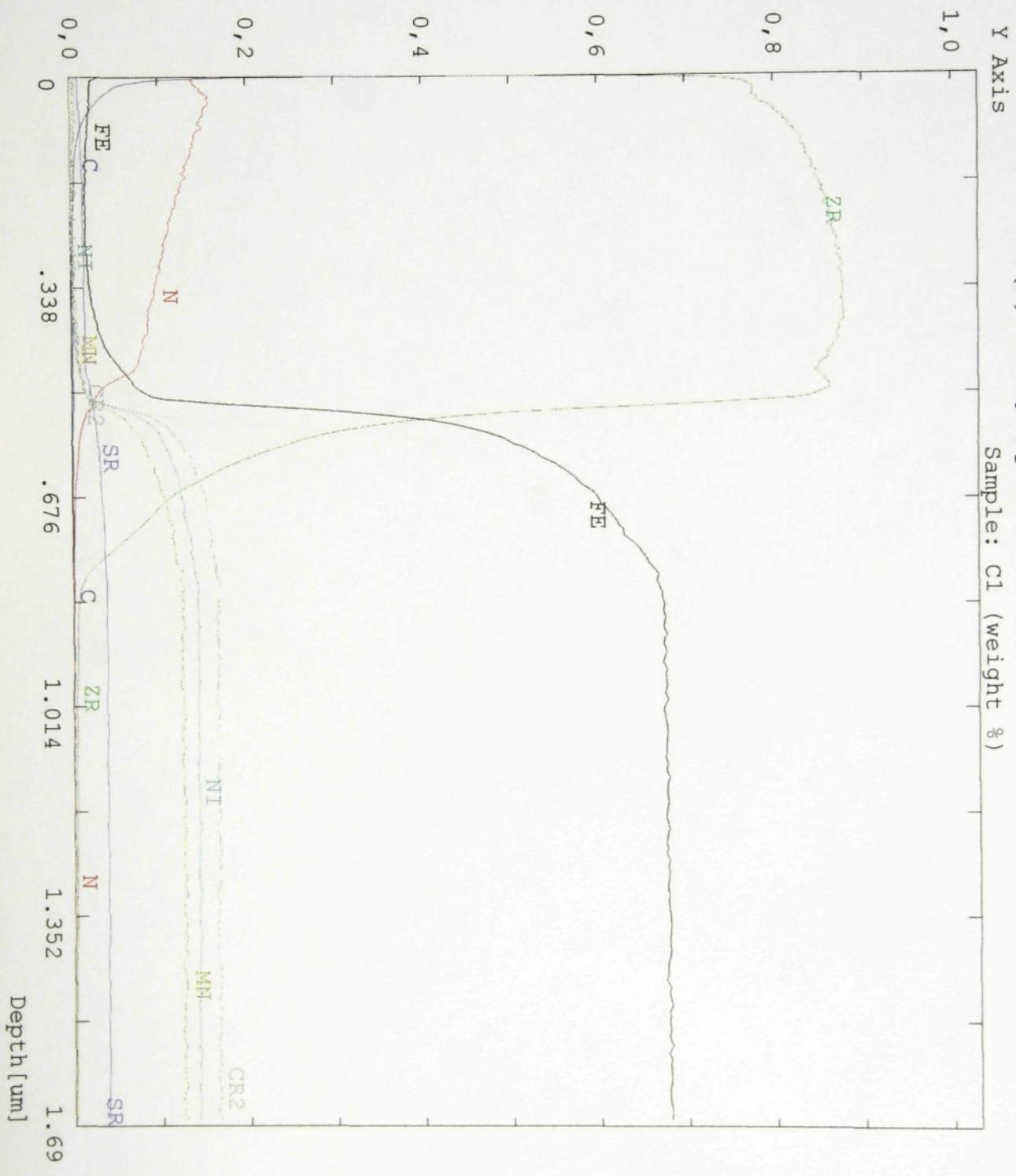
Sample	Y [%]
FE	100
C	100
ZR	100
NI	10
N	100
MN	10
CR2	100
SR	10



# GDO(E)S Analýza povlaku ZrN<sub>20</sub> - Substrát ČSN 41 7242

Sample: C1 (weight %)

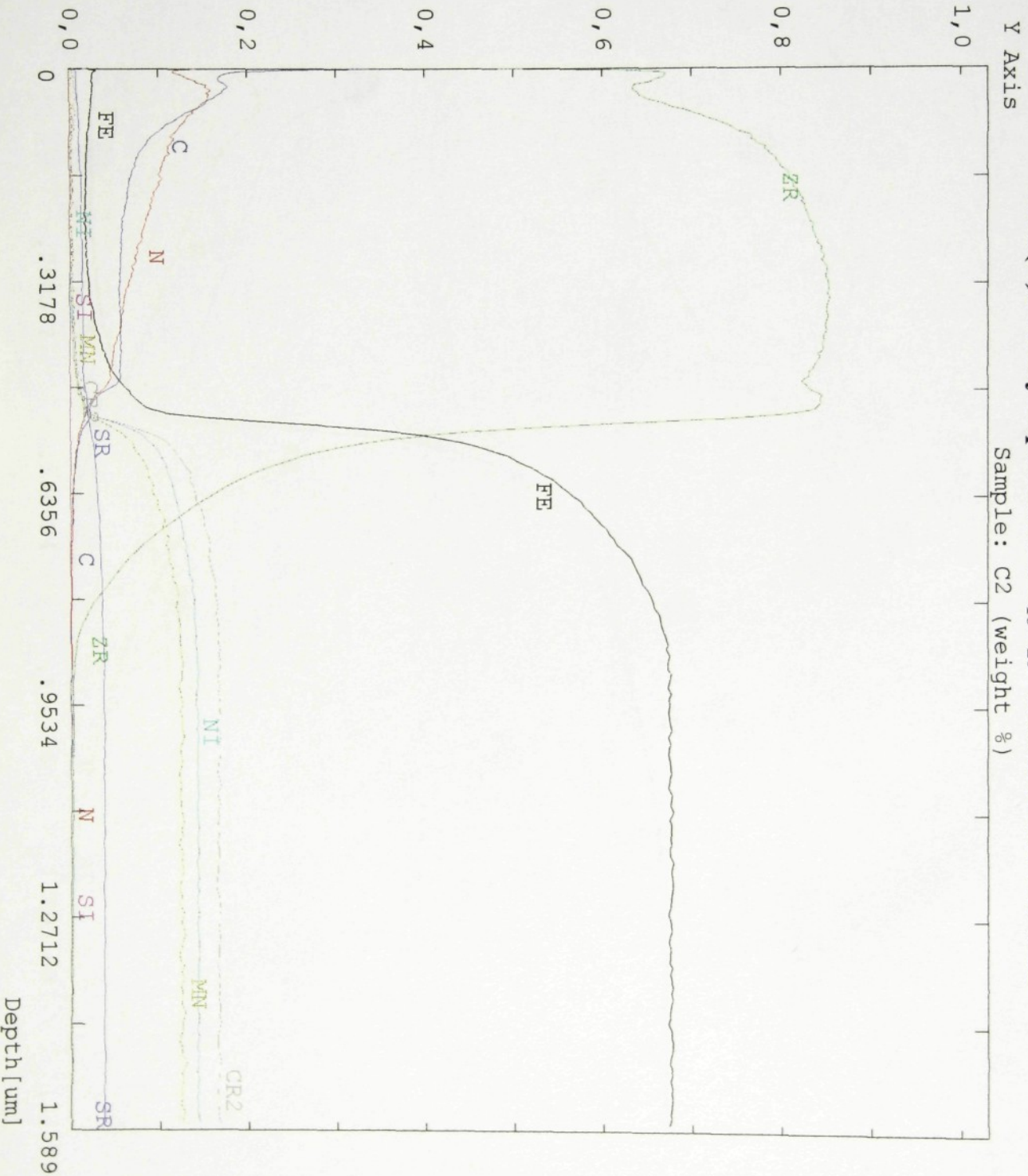
Sample	Y [%]
FE	100
C	100
ZR	100
NI	100
N	100
MN	10
CR2	100
SR	10



# GDO(E)S Analýza povlaku ZrC<sub>10</sub>N<sub>20</sub> - Substrát ČSN 41 7242

Sample: C2 (weight %)

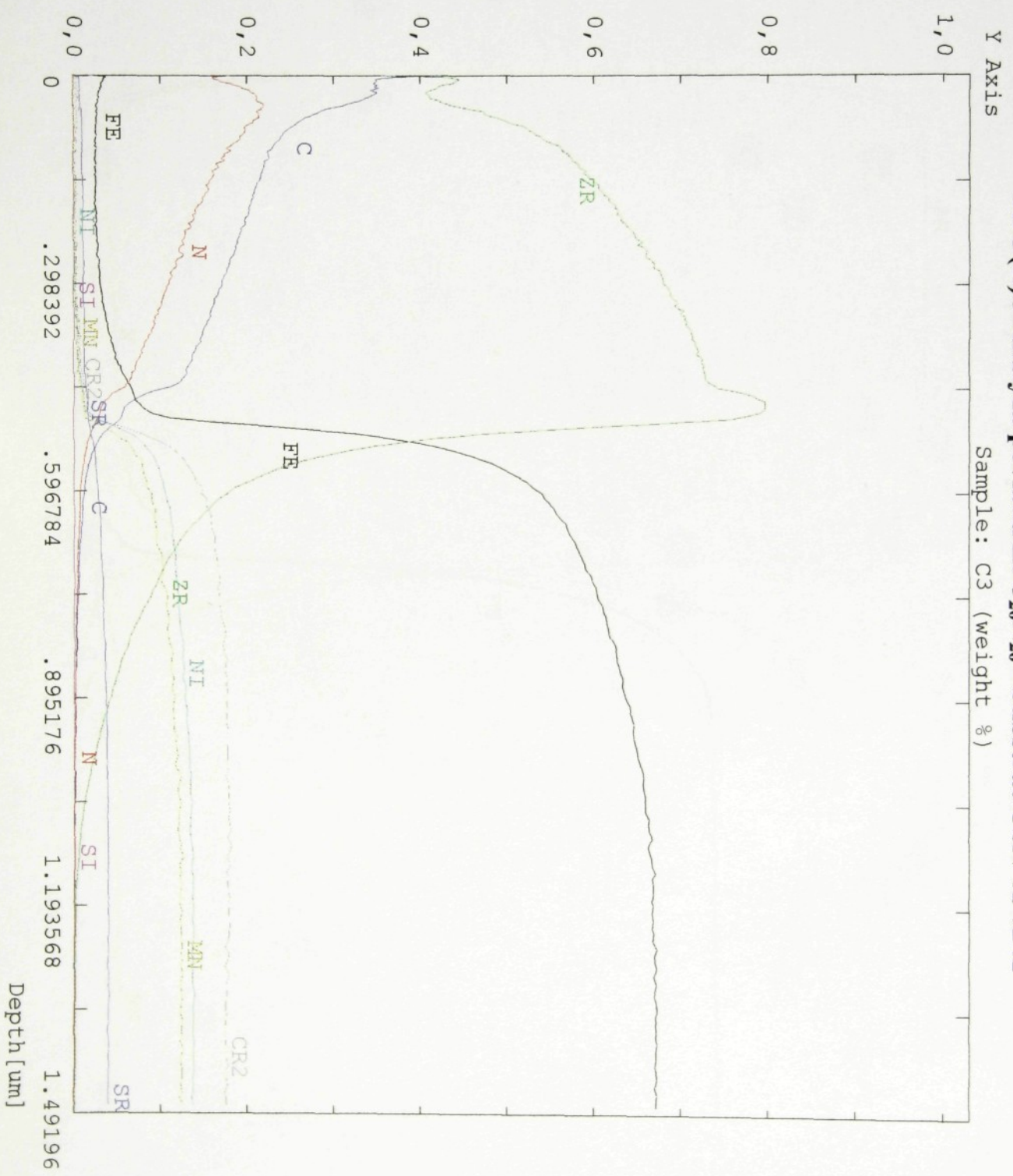
Sample	Y [%]
FE	100
C	100
ZR	100
NI	100
N	100
SI	10
MN	10
CR2	100
SR	10



# GDO(E)S Analyza povlaku ZrC<sub>20</sub>N<sub>20</sub> - Substrát ČSN 41 7242

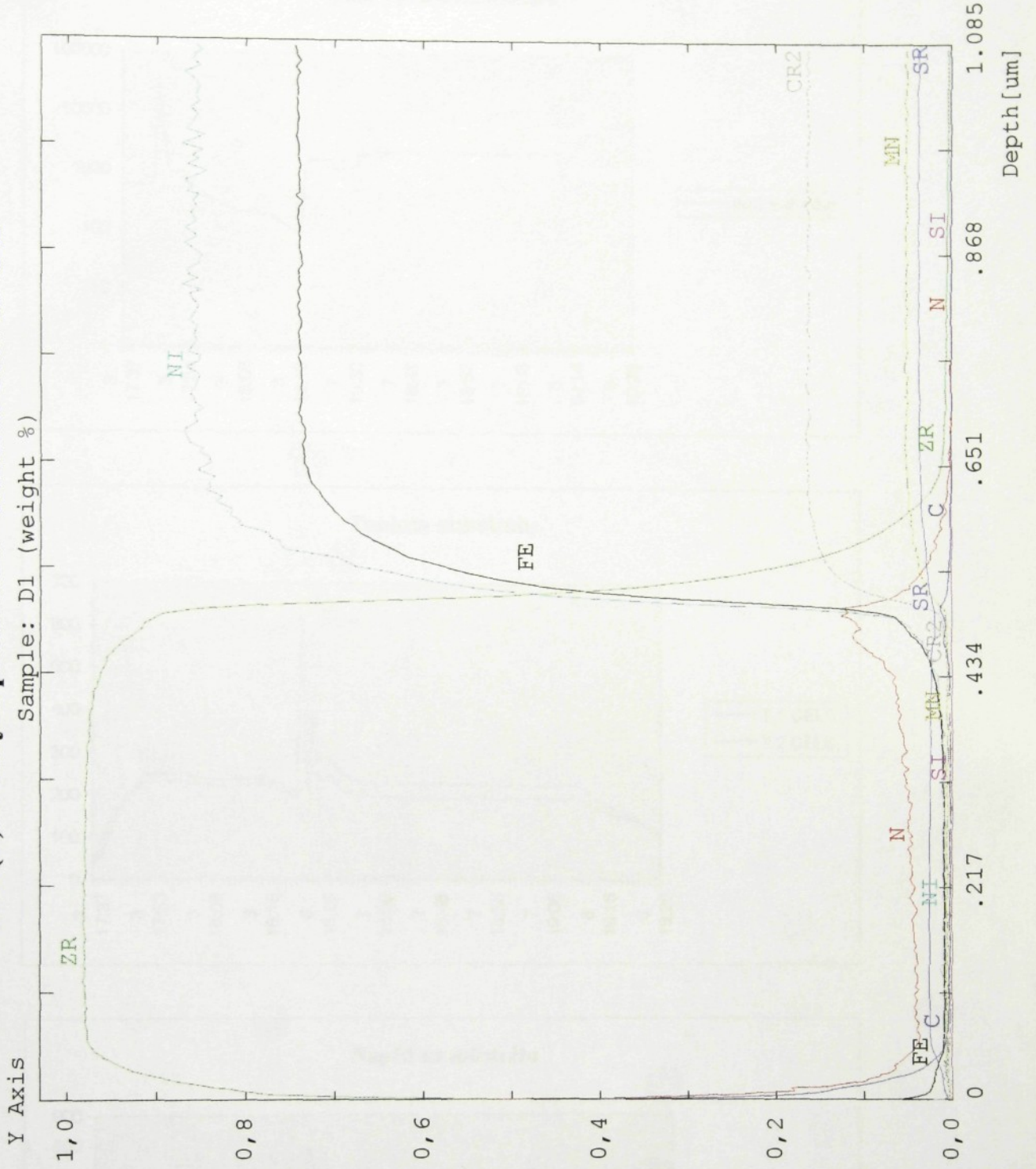
Sample: C3 (weight %)

Sample	Y [%]
FE	100
C	100
ZR	100
NI	100
N	100
SI	10
MN	10
CR2	100
SR	10

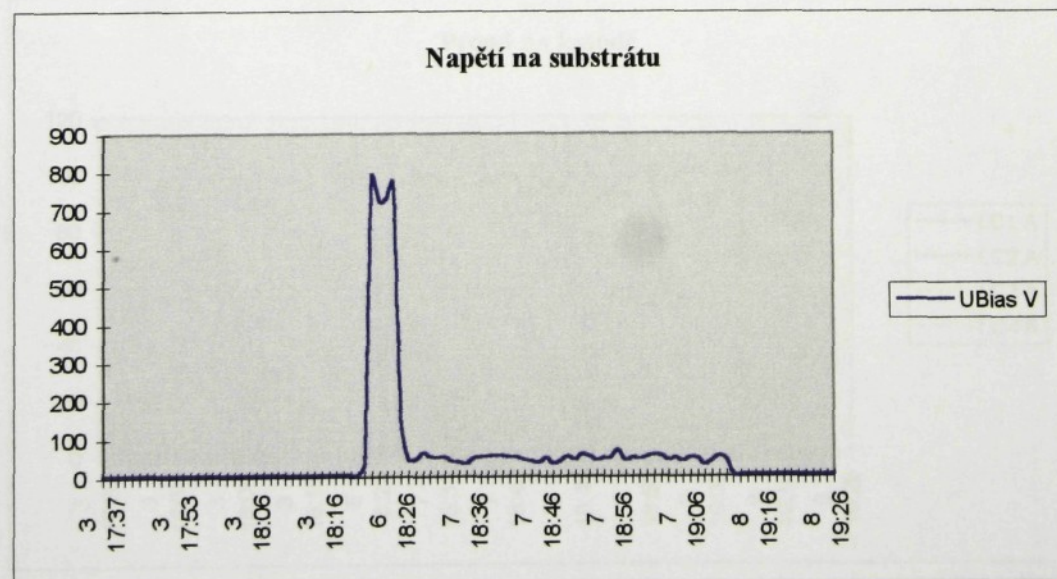
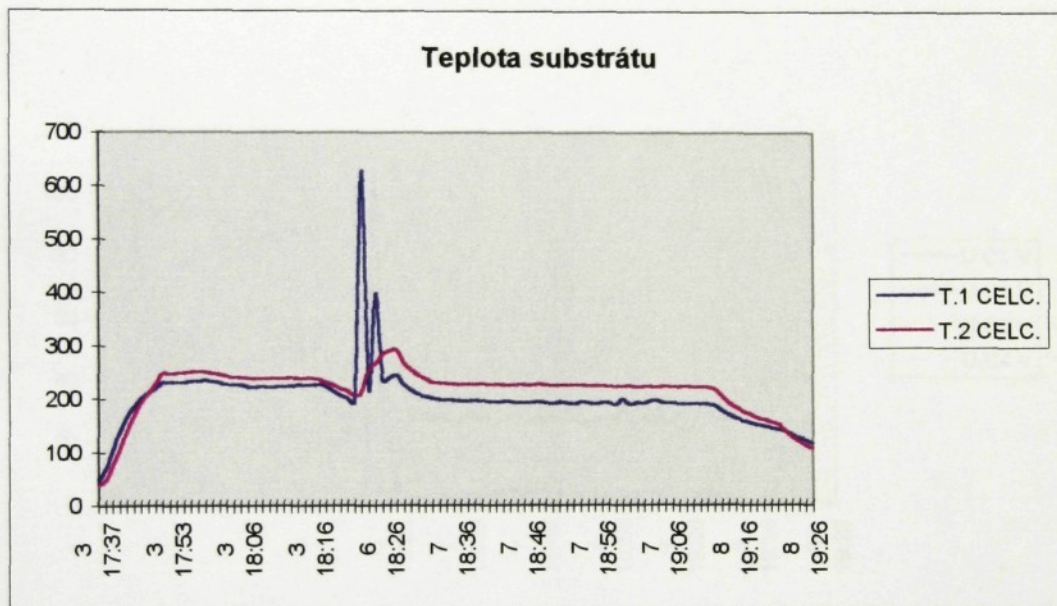
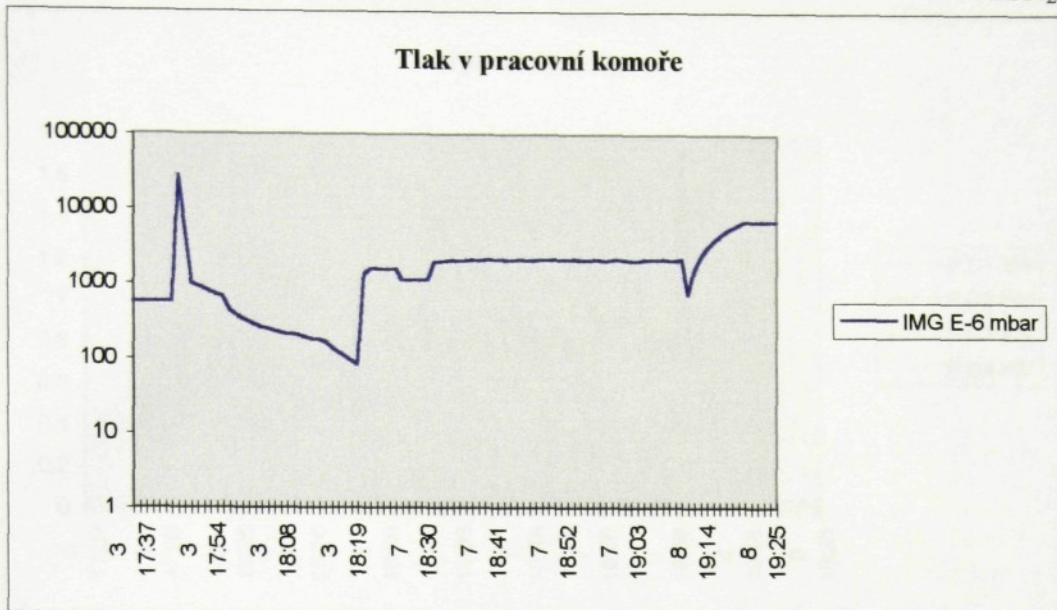


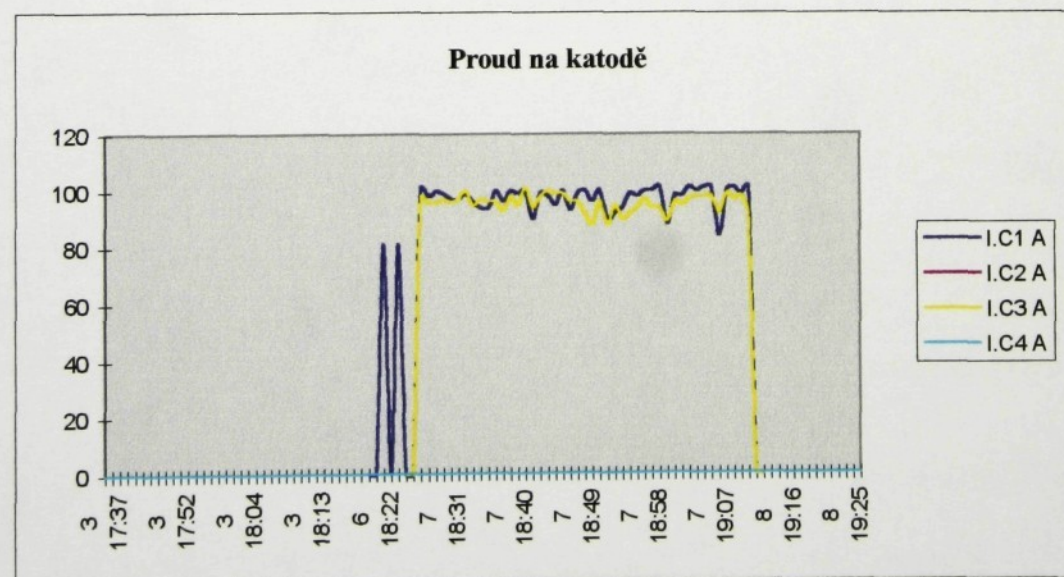
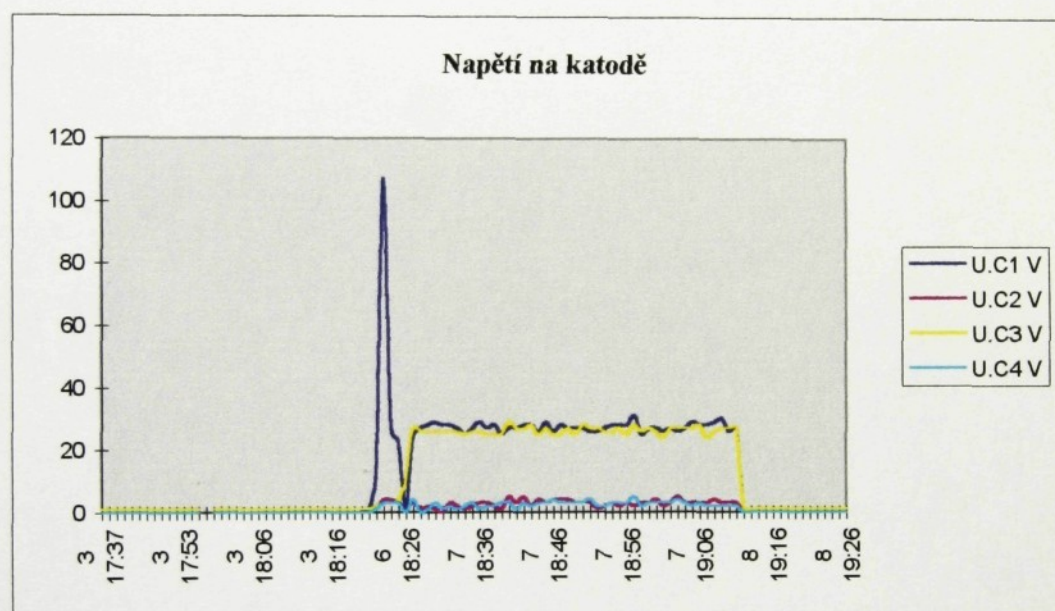
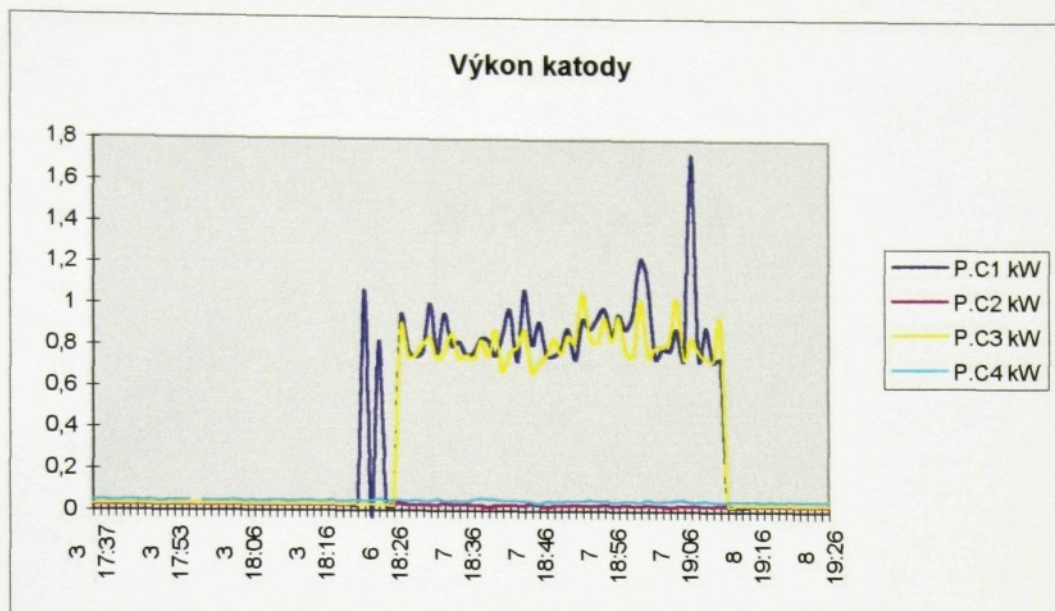
# GDO(E)S Analýza povlaku Zr - Substrát ČSN 41 7242

Sample: D1 (weight %)

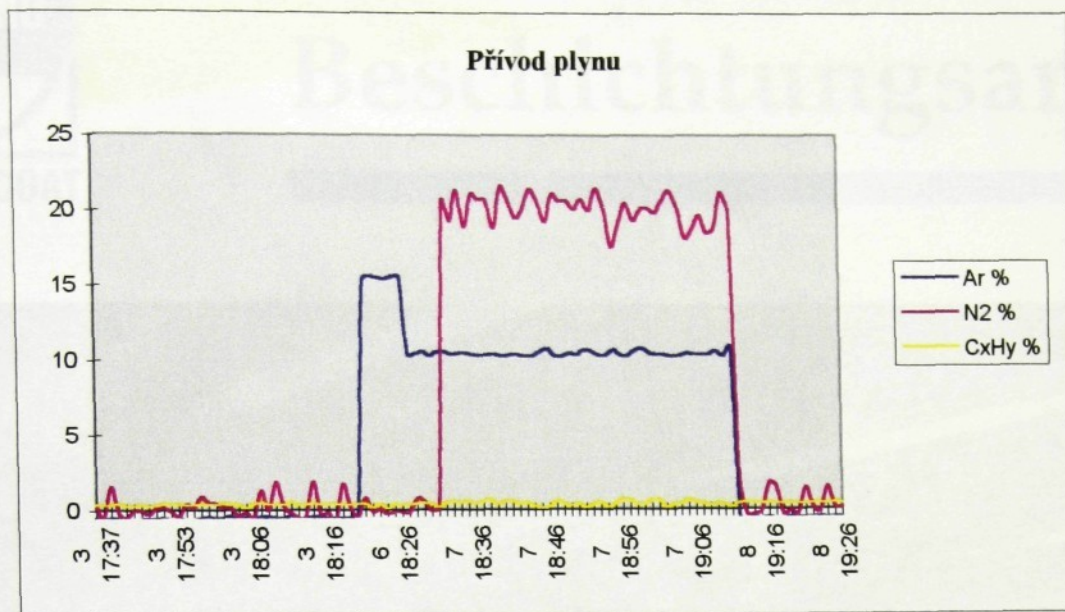


Sample	Y [%]
FE	100
C	100
ZR	100
NI	10
N	10
SI	10
MN	10
CR2	100
SR	10

ZrN<sub>20</sub>







Anlage-Technik:

Beschichtungskammer:

Ø 680 x 995 mm

Kathoden:

5 Rechteckkathoden

Substratrollen:

12 Satelliten/3-fach Potatic

Beschichtungstechnologie:

Kombination ARC/Magnetron

Beschichtungstemperatur:

50 - 800 °C

Prozess-Gase:

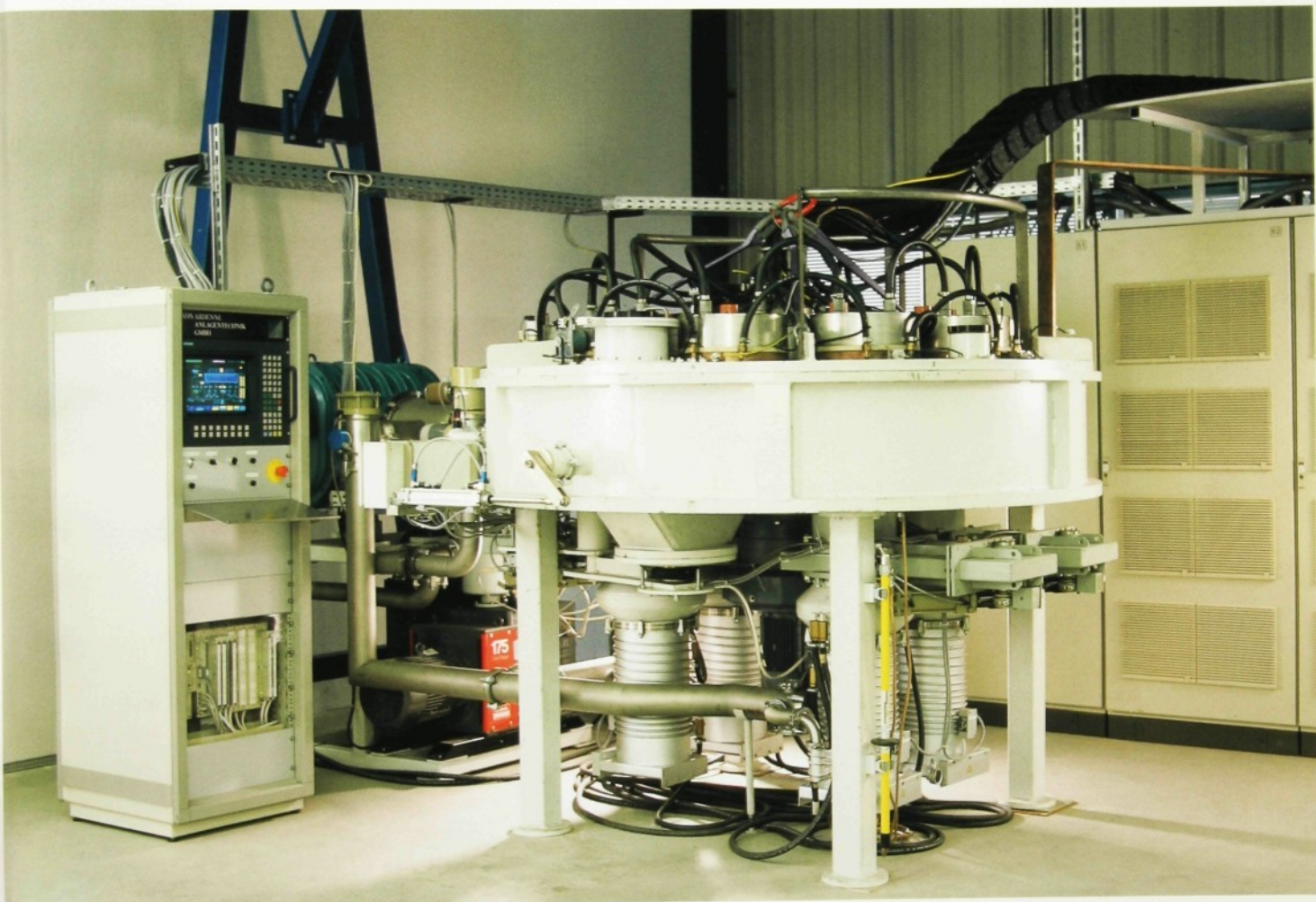
Ar, N<sub>2</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>

# PVD- Beschichtungsanlage



## Anlagentechnik

Beschichtungskammer:	Ø 680 x 995 mm
Kathoden:	5 Rechteckkathoden
Substrattisch:	12 Satelliten/3-fach Rotation
Beschichtungstechnologie:	Kombination ARC/Magnetron
Beschichtungstemperatur:	50 - 600 °C
Prozeß-Gas:	Ar, N <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , ...



## Anlagentechnik

Beschichtungskammer: Ø 2000 x 700 mm

Kathoden: 10 Rundkathoden

Beschichtungstechnologie: ARC - Technik

Beschichtungstemperatur: 50 - 400 °C

Prozeß-Gas: Ar, N<sub>2</sub>, ...