

ESF II projekt Západočeské univerzity v Plzni

reg. č. CZ.02.2.69/0.0/0.0/18_056/0013239



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

POVRCHY A JEJICH ÚPRAVY

Přednášky: doc. Ing. Olga Bláhová, Ph.D.

Skripta: Ing. Václav Kraus, CSc.

■ Obsah předmětu

- Povrch a jeho vlastnosti (struktura povrchu, vlastnosti)
- Porušování povrchu (koroze, opotřebení, porušování povlaků)
- Způsoby ochrany výrobků (úprava prostředí, volba materiálu, konstrukční řešení, elektrochemické a dočasné ochrany)
- Předběžné úpravy povrchu (mechanické, chemické)
- Organické povlaky (nátěry, plasty, technologie nanášení)
- **Anorganické povlaky** (konverzní vrstvy, žárové stříkání, smaltov.)
- **Kovové povlaky a vrstvy** (žárové ponorem, postřikem, difúzní, fázovou transformací, chemické a elektrochemické)
- **Fyzikální a fyzikálně chemické metody depozice povlaků**
- **Hodnocení povrchových úprav - cvičení**



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Použitá literatura

- KRAUS, V.: POVRCHY A JEJICH ÚPRAVY [skripta] ZČU Plzeň 2000
<http://tzs.kmm.zcu.cz/pou.htm>
- BLÁHOVÁ, O. - TICHOTOVÁ, P - HOUDKOVÁ, Š. - FAJKUS, M.: Tribologické chování vrstev TiCN deponovaných metodou CVD, Vrstvy a povlaky 04, Rožnov pod Radhoštěm 2004, p. 29
- BLÁHOVÁ, O. - POLÁK, M. - CARBOL, P. - HOŘEJŠ, S.: Mikrostruktura a mechanické vlastnosti tenkých vrstev TiCN deponovaných metodou CVD, Vrstvy a povlaky 2005, Demänovská Dolina 2005, SR, p. 13
- POLÁK, M. - BLÁHOVÁ, O. - FAJKUS, M. - HOŘEJŠ, S.: Tribologické mechanické vlastnosti tenkých vrstev TiCN deponovaných metodou CVD, Vrstvy a povlaky 2005, Demänovská Dolina 2005, SR, p. 149
- BLÁHOVÁ, O. - HOUDKOVÁ, Š. - FAJKUS, M.: Hodnocení mechanických vlastností tenkých vrstev deponovaných metodami PVD a CVD, Vrstvy a povlaky 2003, Trenčín 2003, p.121
- HUMÁR, A.: Nové typy a materiály vyměnitelných břitových destiček. In: Progresivní strojírenské technologie a materiály. Praha 2002, s. 7
- PÍŠKA, M.: Povlakování a metody testování velmi tvrdých povlaků řezných nástrojů. In: Progresivní strojírenské technologie a materiály. Praha 2002, s.15
- P. HOLUBÁŘ et al: Otěruvzdorné PVD povlaky In: Progresivní strojírenské technologie a materiály. Praha 2002, s. 67
- www.shm.cz



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání


MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Historie CVD

Chemical Vapour Deposition

80. léta 19. století:

- zvýšení trvanlivost vláken v žárovkách: potažení tenkou vrstvou grafitu, popř. kovu
- využití při přípravě vysoce čistých kovů, např. Ni, Ta, Ti, Zr...

po 2. světové válce:

- prudký rozvoj: tvrdé vrstvy odolné proti abrazi, adhezi, difúzi nebo tepelně-mechanickému namáhání

70. léta 20. století:

- široké průmyslové použití

Vývoj CVD:

- kombinace několika vědeckých disciplín:
 - termodynamiky, kinetiky, fyziky plazmatu, dynamiky tekutin, chemie
 - termodynamicky nerovnovážné podmínky při vytváření vrstev → obtížně predikovatelné vlastnosti

Využití:

- elektronika
- polovodiče
- optika
- optoelektronika
- strojírenství ...



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Chemické reakce

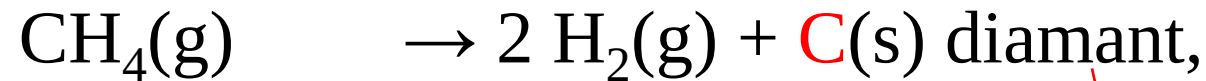
- **Reakce:** v plynné fázi nebo na povrchu vyhřívaného substrátu → depozice pevné látky na substrátu - vznik struktury na atomové úrovni
- **Prekurzory:** výchozí látky, z níž vzniká chemickou přeměnou výsledný produkt
- **Iniciace reakcí:**
 - termická aktivace**
 - velmi vysoké teploty (nad 900°C)
 - nižší teploty pro organokovové prekurzory (MOCVD)
 - aktivace plazmatem**
 - teploty 300-500 °C
 - fotoaktivace**
 - ultrafialové záření → aktivace reaktantů nebo meziproduktů

Využití: Příprava tenkých filmů, prášků, vláken, otěruvzdorných vrstev

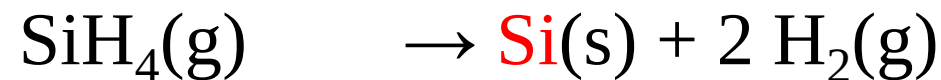
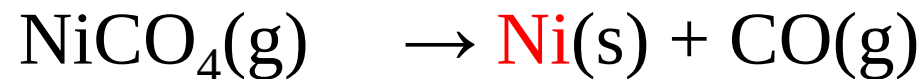
Typy reakcí

1) Termická dekompozice: rozpad molekul

nejčastěji 1 prekurzor

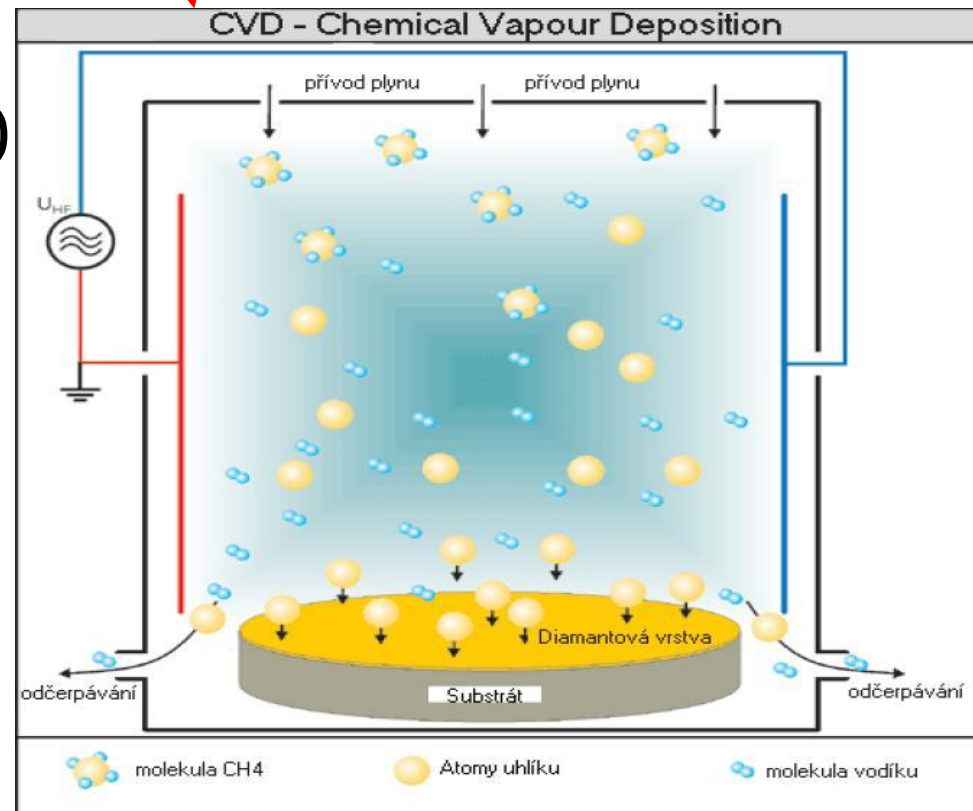


DLC (Diamond-like carbon)



Využití:

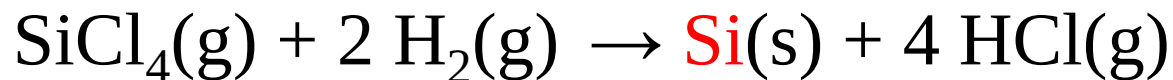
výroba čistých kovů



Typy reakcí

2) Redukce vodíkem

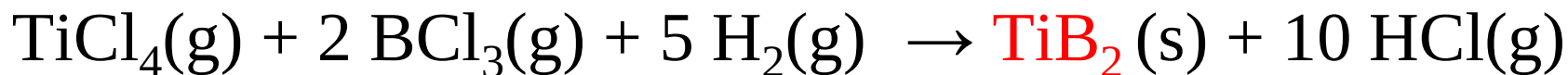
Prekurzory: halogenidy



Výhoda: nižší reakční teplota oproti termické dekompozici

Využití: výroba polovodičů a vláken s vysokou pevností

3) Koredukce (vodík redukuje 2 prekurzory)



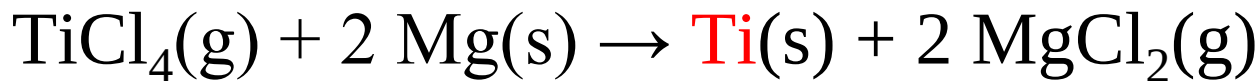
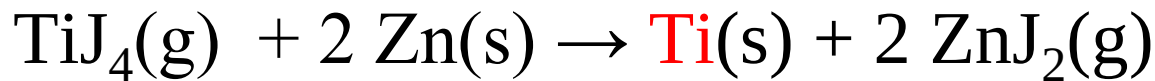
Využití: keramické materiály: oxidy, karbidy, nitridy, boridy ...

vlákna z TiB_2 - extrémní pevnost:

- pro kompozity pro konstrukce letadel

Typy reakcí

4) Redukce halogenidů kovy (Zn, Mg, Na, K ...)



Využití: výroba čistých kovů

5) Oxidace a hydrolýza

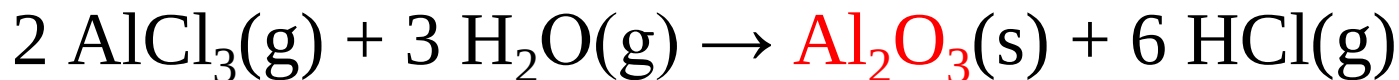
zdroje kyslíku:

O_2 , CO_2 , O_3 (generován v obloukovém výboji v O_2)



silan: toxický plyn

např. pro výrobu solárních článků

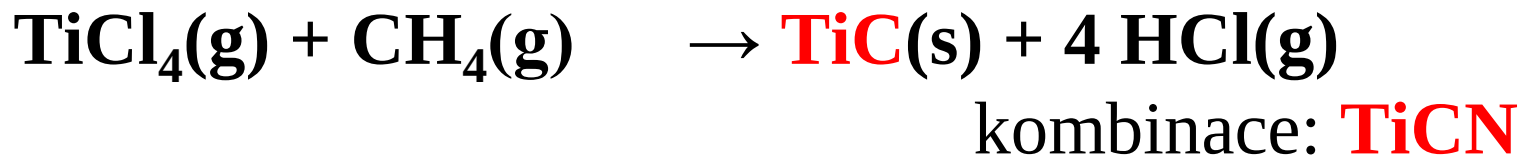
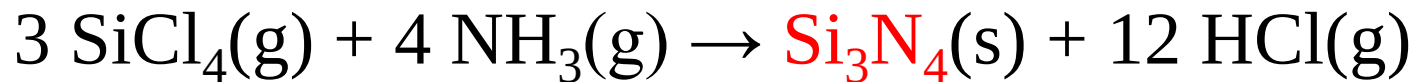


Využití: výroba oxidických materiálů

Typy reakcí

6) Vznik karbidů a nitridů

reakce halogenidů s amoniakem (rozklad na H_2 a N_2)
s uhlovodíky ($\text{CH}_4\ldots$)



Využití: vytváření tvrdých povlaků z plynné fáze
nástroje pro obrábění, tváření...

teploty: nad 1000°C

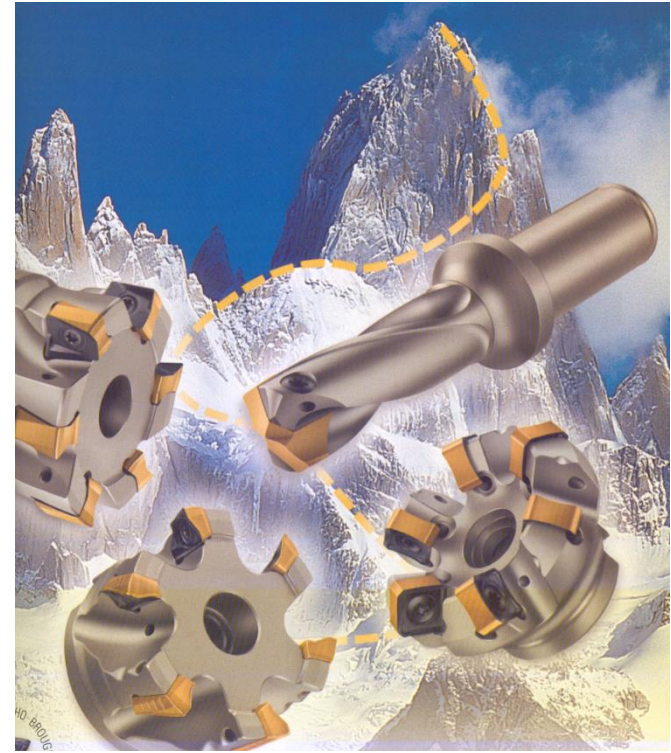
TENKÉ TVRDÉ POVLAKY- CVD, PVD

Nástroje: obráběcí, tvářecí ...

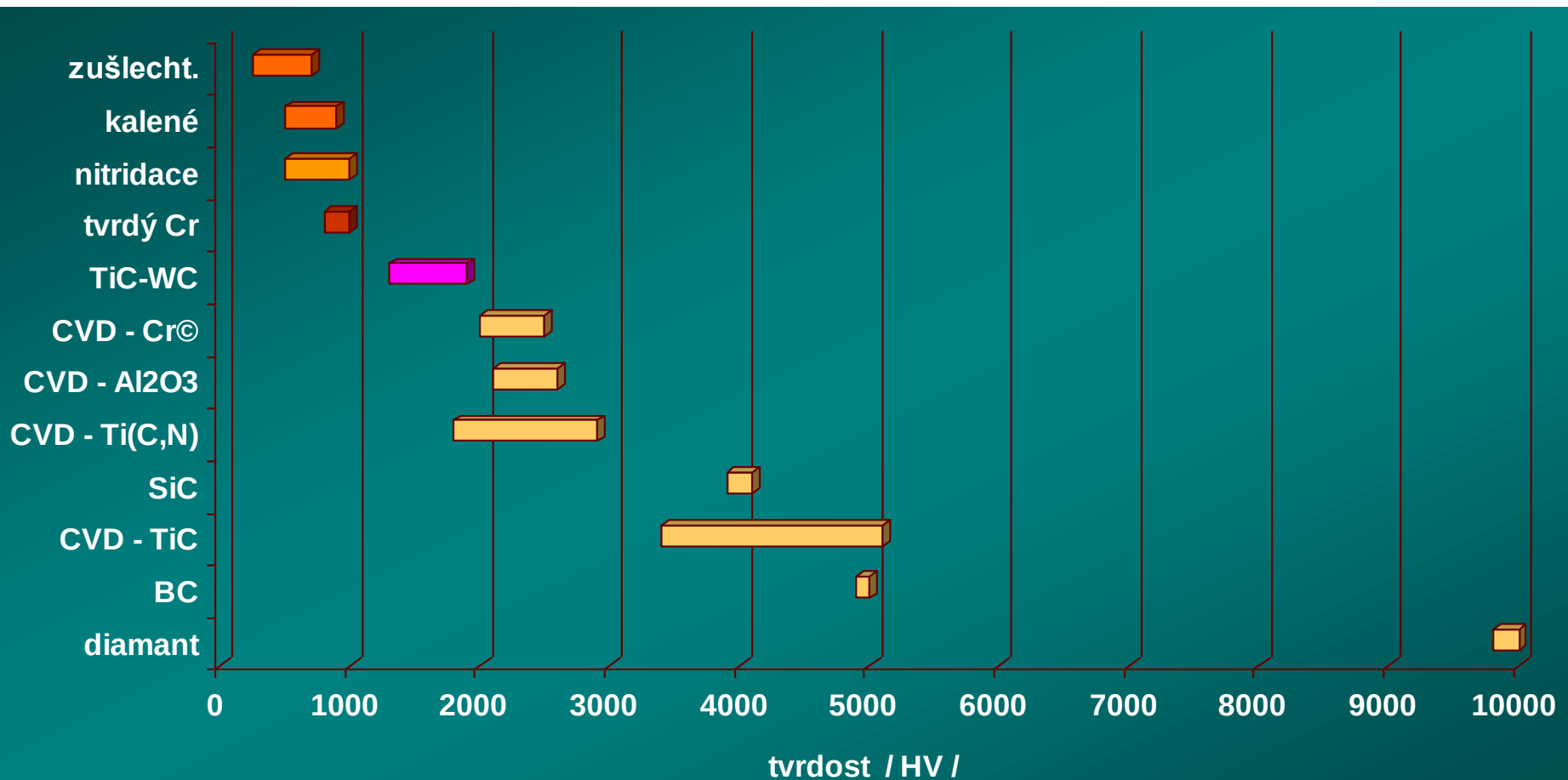
- zvýšení tvrdosti povrchu → zvýšení odolnost proti opotřebení
- možnost práce při zvýšených teplotách
- zvýšení provozní spolehlivosti a životnosti
- snížení výrobních nákladů
- úspora energií a materiálů

Substráty:

- rychlořezná ocel (RO)
- slinuté karbidy (SK)
- cermety
- řezná keramika

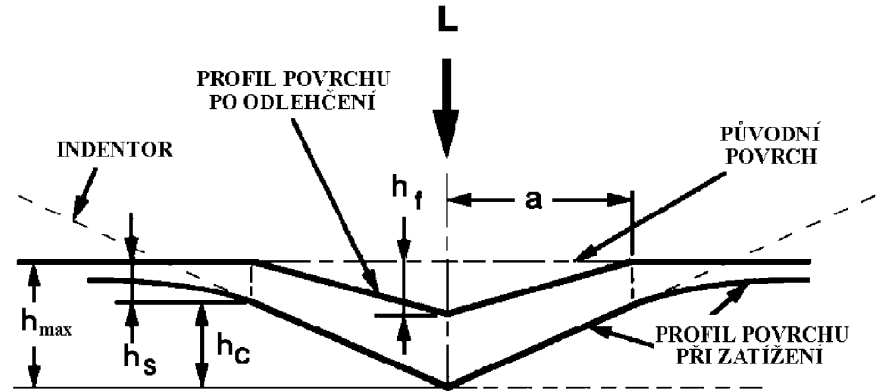
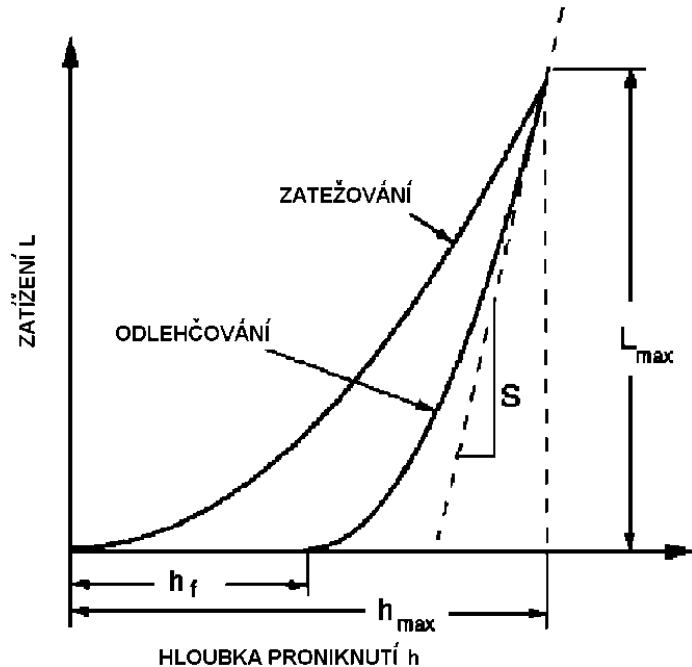


Porovnání tvrdostí povlaků CVD s tvrdostmi různých materiálů a vrstev



Měření tvrdosti tenkých povlaků

Nanoindentační měření



a poloměr kontaktní plochy

h_f hloubka vtisku po odlehčení

h_{max} maximální hloubka proniknutí při zatížení:

$$h_{max} = h_c + h_s$$

h_s vzdálenost kontaktu materiál - indentor od původního povrchu vzorku:

$$h_s = \frac{\varepsilon L_{max}}{S}$$

h_c kontaktní hloubka vtisku

$$h_c = h_{max} - \frac{\varepsilon L_{max}}{S}$$

ε geometrická konstanta

S počáteční sklon tečny odlehčovací křivky

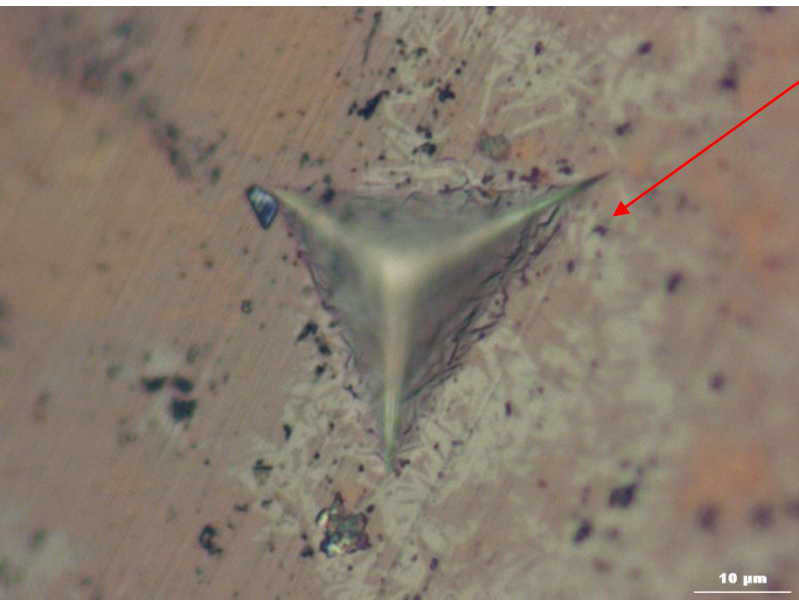
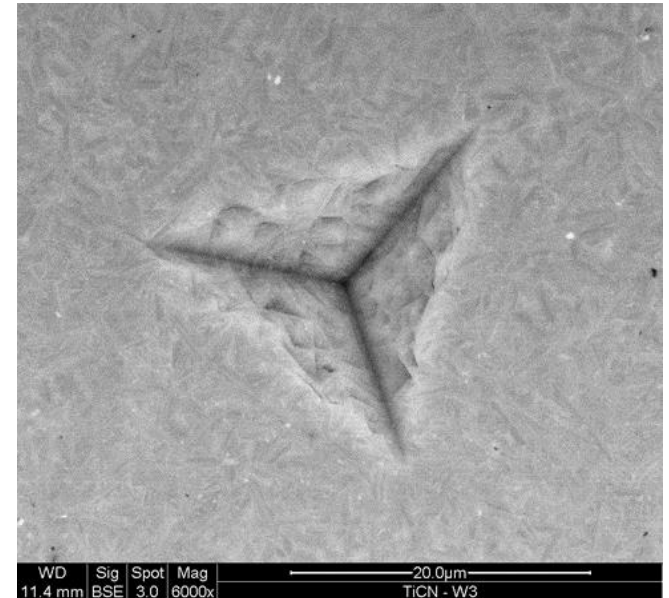
Indentační křivka $L(h)$

závislost hloubky proniknutí indentoru do materiálu h během jeho zatěžování i odlehčování na velikosti zatížení indentoru L

Nanoindentační měření



$h_{max} = 2 \mu\text{m}$



$h_{max} = 5 \mu\text{m}$

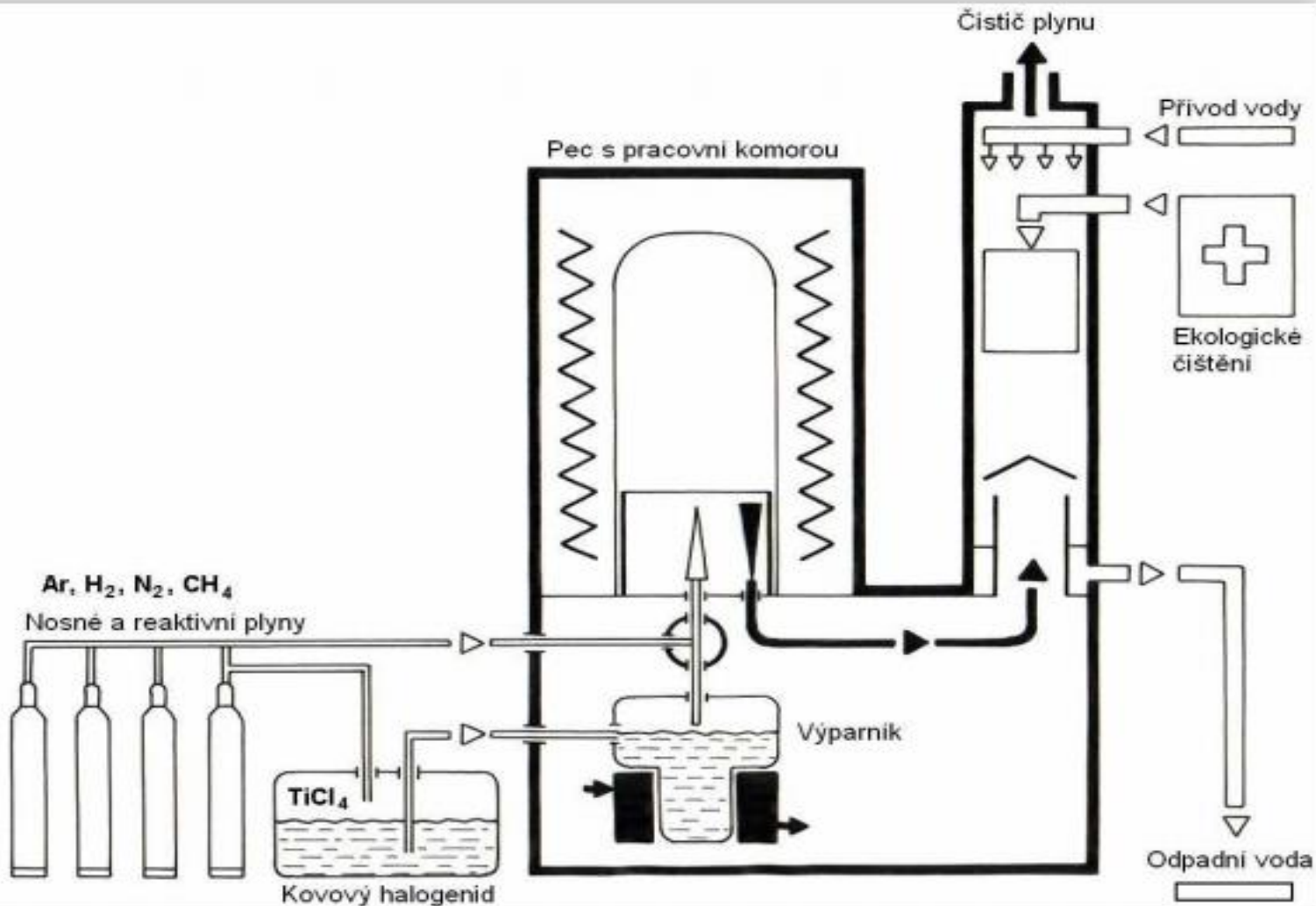
Vtisky vytvořené Berkovičovým indentorem



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MSMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

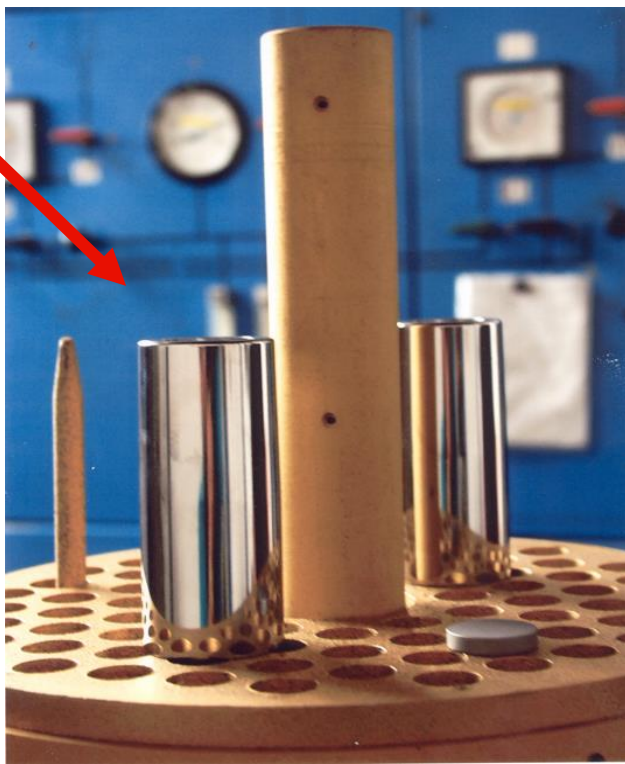
Zařízení pro povlakování CVD



■ Výroba
TiCN

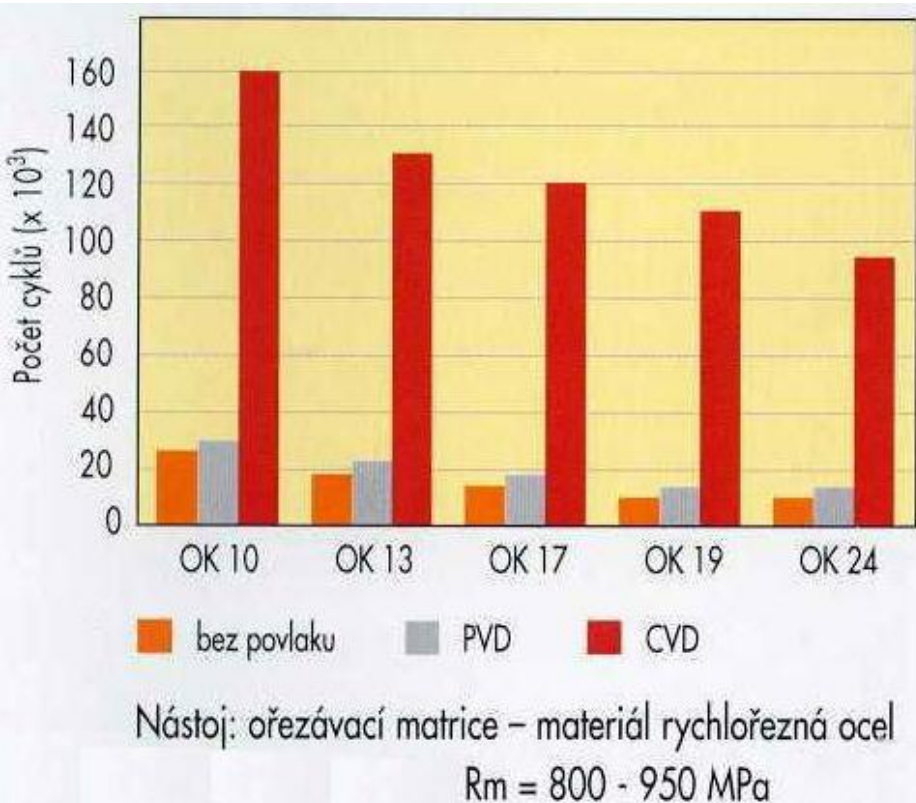
CVD - TiCN

- výborná tvrdost a odolnost proti opotřebení
 - zlepšení odolnosti proti namáhání ve střihu
 - zlepšení kluzných parametrů
 - kombinace: PVD (AlTiN, PLC ...)
 - zařízení SURO - VÚHŽ a. s. Dobrá:
- držák na vzorky reaktor



CVD - TiCN na nástroje

- tvorba povlaku: chemická reakce ve směsi plynů za vysoké teploty - cca 1000°C
- následné tepelné zpracování RO - vakuové kalení s násobným popuštěním → optimální poměr povrchové tvrdosti a houževnatosti jádra
- nevýhoda - funkční plochy nástroje nelze dobrousit
- výhoda - řádové zvýšení životnosti nástroje zejména u strižných nástrojů:



CVD

Výhody:

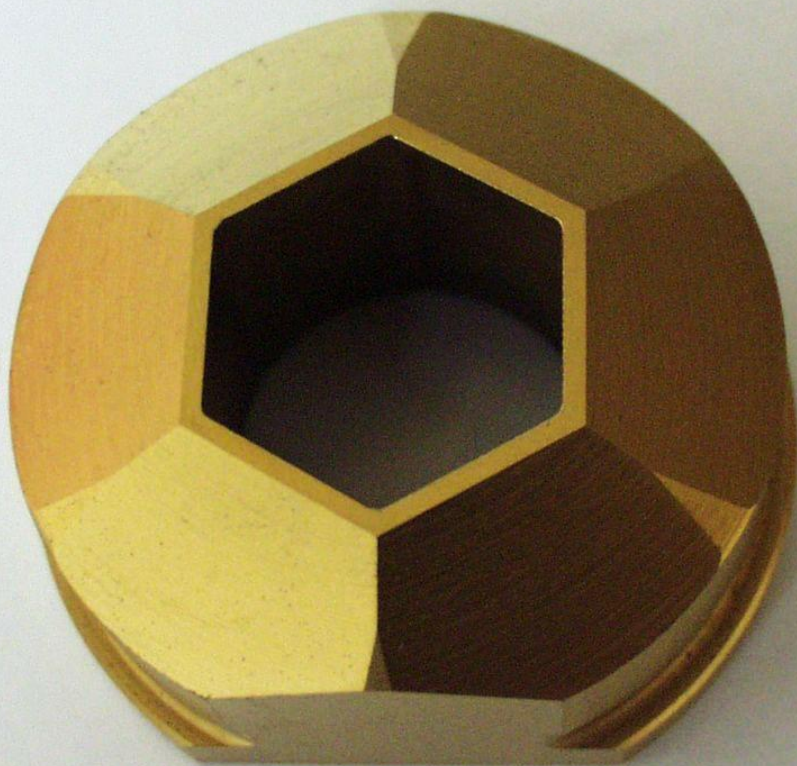
- vysoká adheze, tvrdost a odolnost vůči opotřebení
- ekonomicky nejvýhodnější pro tvorbu silnějších povlaků (kolem 10 μm)
- vhodné na povlakování nepřístupných dutin a drážek
- rovnoměrná tloušťka u tvarově složitých nástrojů a součástí
- povlaky kovů, polovodičů a chemických sloučenin
- krystalický či amorfní stav
- vysoká teplotní stabilita vytvořených vrstev
- relativně nízké náklady na zařízení a řízení procesu → vhodné pro velkovýrobu

Nevýhody:

- při povlakování se zaoblují hrany
- tahové pnutí ve vrstvě (vlivem rozdílného koeficientu tepelné roztažnosti)
- používání ekologicky problematických toxických chloridů kovů
- vysoká teplota při deponování, dlouhý pracovní cyklus: 8 až 10 hod.
- energetická náročnost
- RO se popustí → nutnost TZ
- SK: může dojít k oduhličení povrchu vlivem difúzních pochodů (především při přípravě TiCN) → zvýší se tvrdost, ale poklesne houževnatost

Příklady výrobků (VÚHŽ)

Divize 400 - METALTEST



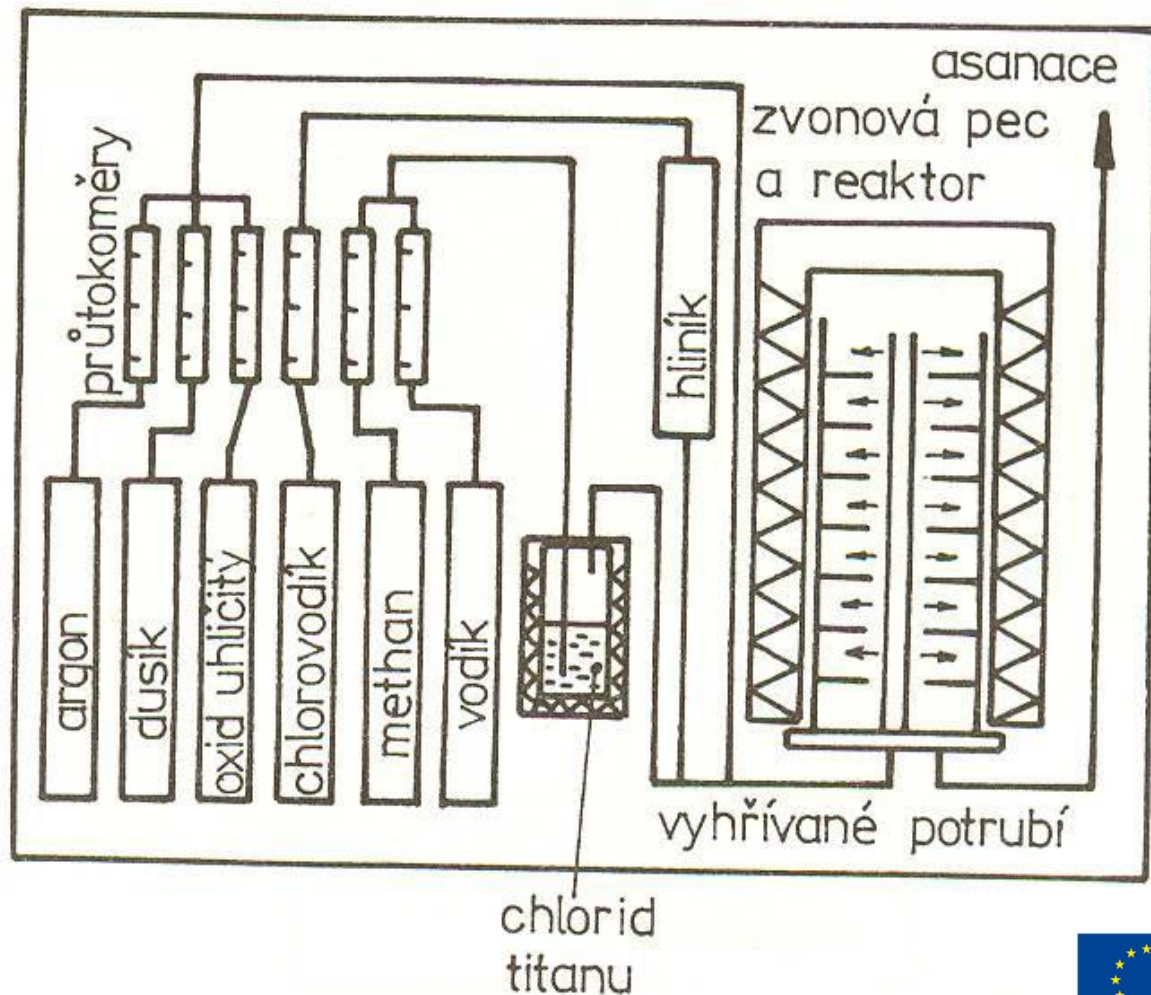
Ořezávací matrice, povlak TiCN - CVD metodou

Divize 400 - METALTEST



Razidlo - zahloubené písmo , TiCN (CVD)

Zařízení pro povlakování CVD



- Výroba
TiAlN



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

PVD a PCVD metody

- nižší depoziční teploty: do 600°C
- šetrnější k substrátům, zvláště kaleným ocelím
- možnost kombinací vrstev, speciálních předúprav a následných úprav funkčních povrchů
- prodloužení trvanlivosti břitů obráběcích nástrojů
- intenzivnější řezné podmínky při zachování trvanlivosti břitů

Děje:

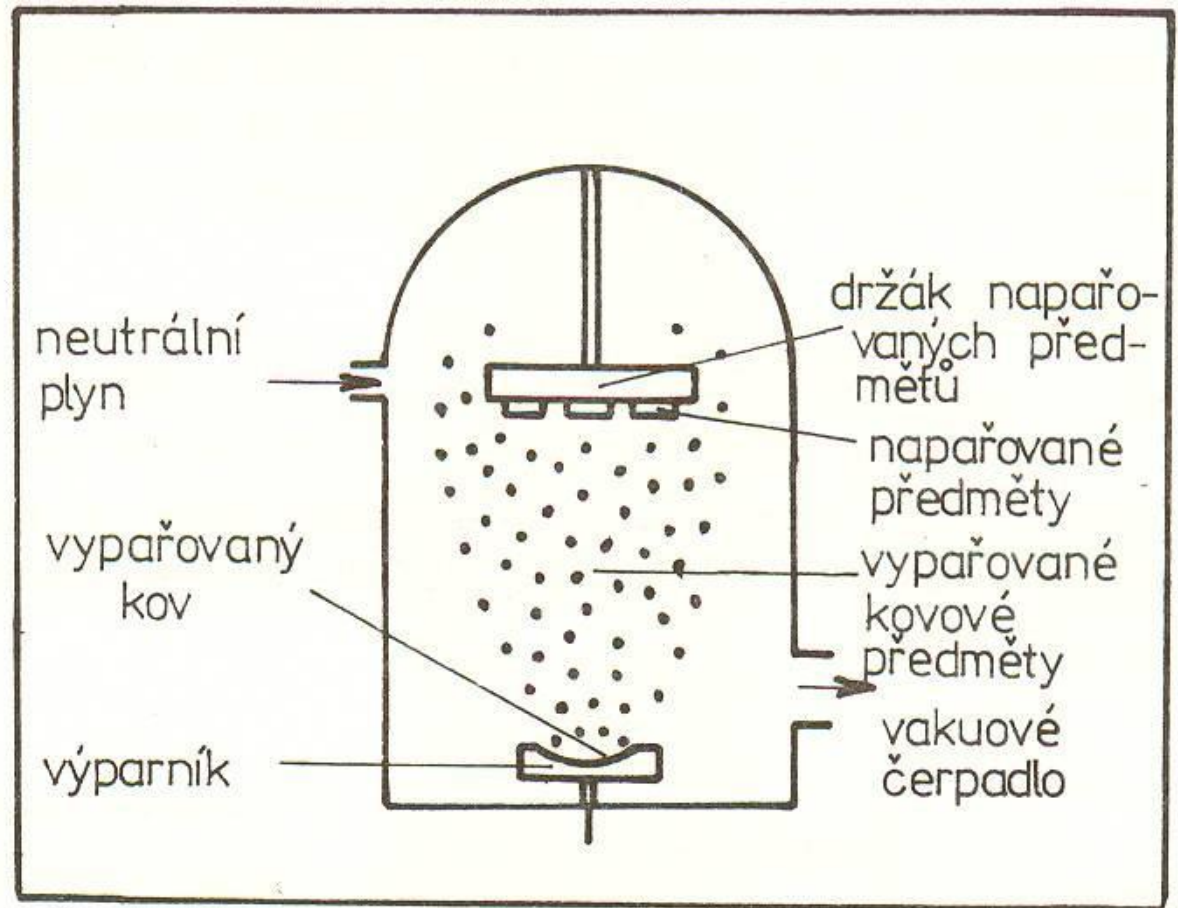
- odpařování a rozprašování pevného zdroje
- plazmochemické reakce
- přímá interakce plazmatu s povrchem

Porovnání metod

	NAPAŘOVÁNÍ	NAPRAŠOVÁNÍ	IONTOVÉ POVLAKOVÁNÍ	IONTOVÁ IMPLANTACE
způsob získávání deponovaných částic	odpařování terče: odpor. ohřev, elektr. svazek, oblouk. výboj,	rozprašování terče: dc výboj, rf. výboj,	napařování nebo naprašování se silnou ionizací částic	vysokoenergetické ionty získáváme z výboje plazmatu
použitá atmosféra	vakuum, popř. reaktivní plyn	Ar, Xe, popř. reaktivní plyn	Ar, popř. reaktivní plyn	vakuum
pracovní tlak	10^{-3} Pa	0,1 až 10 Pa	0,1 až 10 Pa	10^{-3} až 10^{-4} Pa
transport částic	přímá cesta na substrát s minimem srážek	rozptyl částic vlivem srážkového procesu	silný srážkový proces čištění substrátu	přímá bezesrážková cesta na substrát
energie částic	0,2 až 1,0 eV	0,1 až 100 eV	2 až 5 keV	10 až 100 keV
předpětí na substrátu	0	0	- 200 až - 3000 V	10 až 100 keV
depoz. rychlost /$\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$/	10 až 4 000	$5 \cdot 10^{-3(-4)}$	0,1 až 25	0,01
adheze	dobrá (závislá na teplotě substrátu)	velmi dobrá	výborná (závislá na předpětí substrátu)	ionty vytvrzují povrchovou vrstvu

Napařování

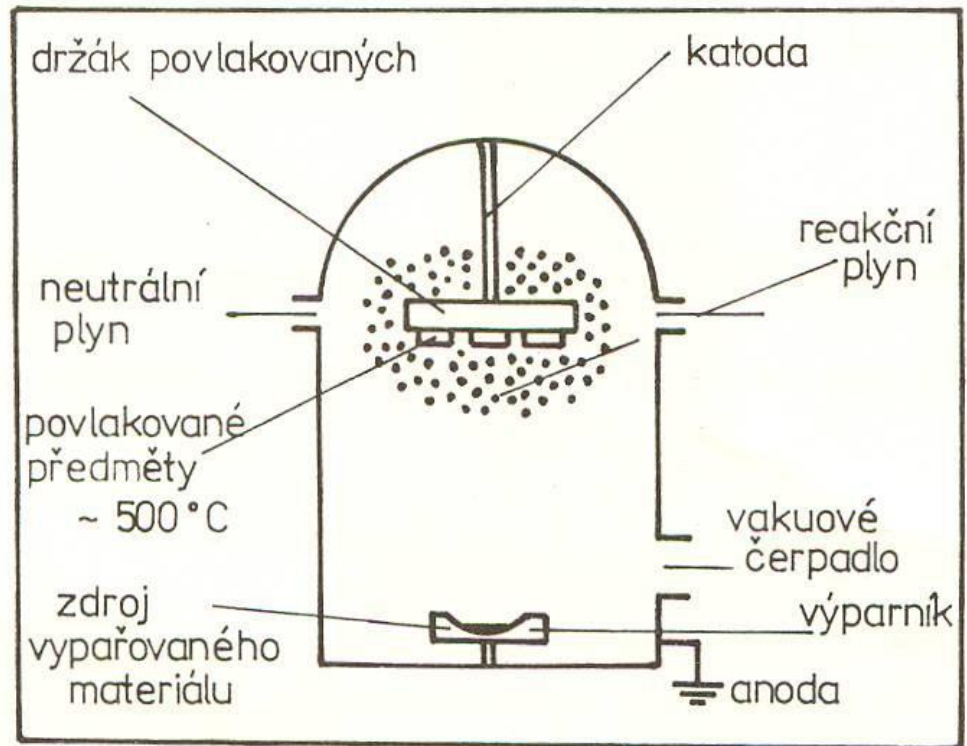
- vakuum (10^{-3} Pa)
- bez předpětí
- depoziční rychlost
 $10 - 4\,000 \mu\text{m min}^{-1}$
- vliv substrátu



Reaktivní napařování

+ chemická reakce mezi kovem
a plynem

moderní zdokonalení:
s předpětím
např. **TiN**



PACVD - Plasma Activated CVD

- Plazmaticky aktivované CVD metody

Princip:

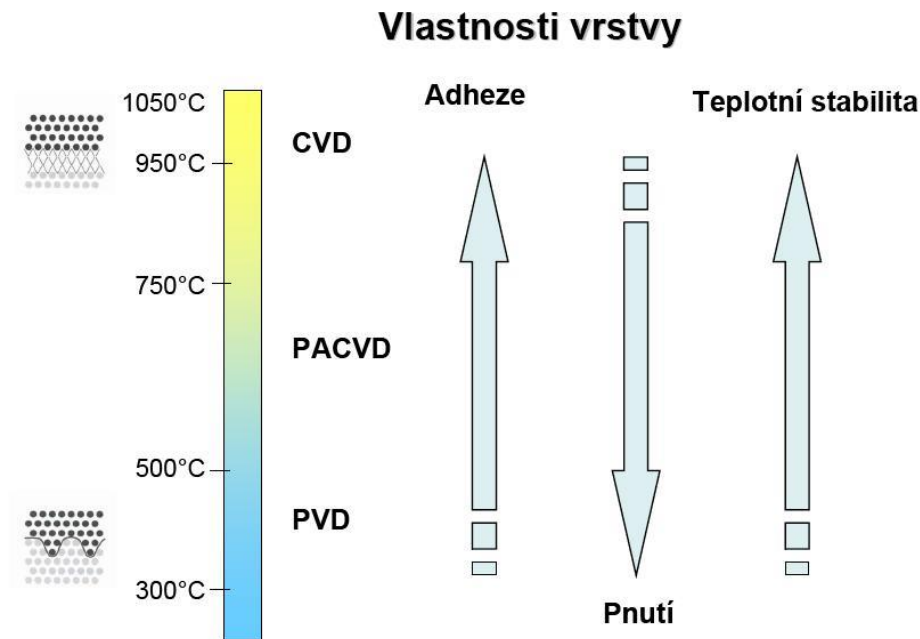
- zvýšení energie plynné atmosféry ionizací a aktivací v plazmatickém výboji
- chemicky aktivované plazma → snížení depoziční teploty
- tvorba plazmatu
 - v reaktivním plynu (např. NH_3)
 - pomocí vnějšího elektrického zdroje (nizkofrekvenční střídavé napětí, vysokofrekvenční střídavé napětí, stejnosměrné napětí, pulzní stejnosměrné napětí)

Výhody:

- nízká teplota povlakování → zanedbatelná difúze mezi substrátem a vrstvou
- termodynamicky nerovnovážné podmínky → vrstvy s unikátními fyzikálními vlastnostmi např. **ZrN, HfN, CrN, TiAlN, TiAlSiN** a jejich kombinace - multivrstvy, nanokrystalické kompozity

Nevýhody:

- horší reprodukovatelnost
- menší výrobní kapacita



MWPCVD

Micro Wave Plasma CVD

- Mikrovlnná plazmatická metoda
- Nízké pracovní teploty:
běžně 600°C, lze i 480 - 560°C

LECVD

Laser Enhanced Chemical Vapour Deposition

- Laserovým zářením aktivovaná metoda



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

MOCVD

Metallo-organic CVD

- proces za použití metal-organických látek
- **Iridium** deponované pomocí *MOCVD* zvyšuje odolnost raketových trysek vůči korozi při teplotách nad 2000°C

HFCVD

Hot-Filament CVD

- Využití odporově žhaveného vlákna



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MSMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

MTCVD - Middle Temperature CVD

Středněteplotní CVD

- nanášení vrstev z plynné fáze - nižší teploty: 700 - 850°C
- acetonitril (CH_3CN) nebo metylkyanid (vysoce toxický a hořlavý)
- zdroj Ti - chlorid titaničitý
- rychlost růstu vrstvy TiCN - cca 3x vyšší než u CVD metody

Výhody:

- difúzní pochody mezi narůstající vrstvou a substrátem výrazně potlačeny
- podkladový SK se díky vysoké reaktivitě systému TiCl_4 - CH_3CN nepodílí na ovlivňování vrstvy
 - zanedbatelná difúze C ze substrátu do vrstvy
- nižší T - nedochází k poklesu houževnatosti podkladového SK
 - břitové destičky odolnější proti mechanickým rázům, lze použít při vyšších posuvových rychlostech
 - lze vyrábět břitové destičky s většími kladnými úhly čela (a tedy menšími úhly břitu) bez rizika vylamování ostří v přerušovaném řezu
- malá drsnost povrchu
- ohybová pevnost substrátu - téměř nezměněna



Povlakování řezných nástrojů z RO

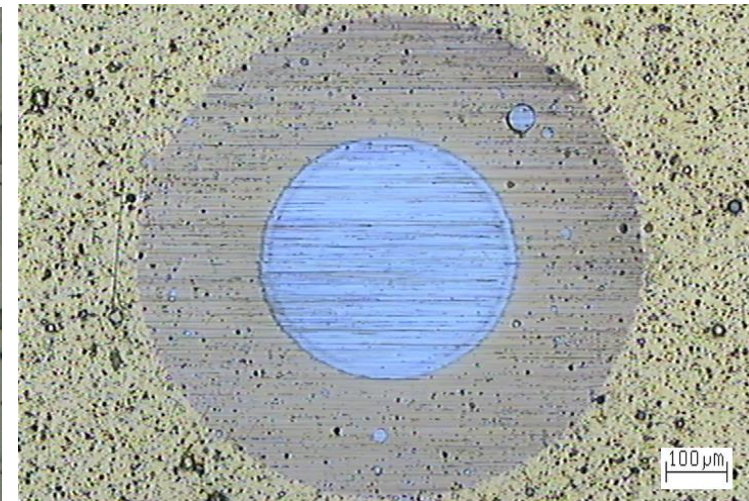
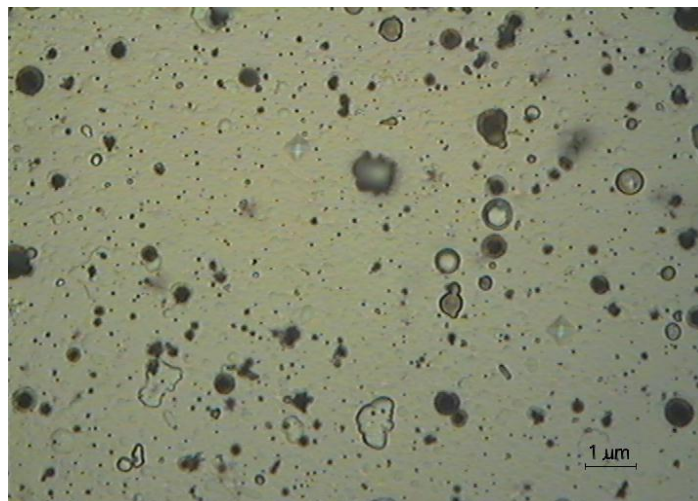
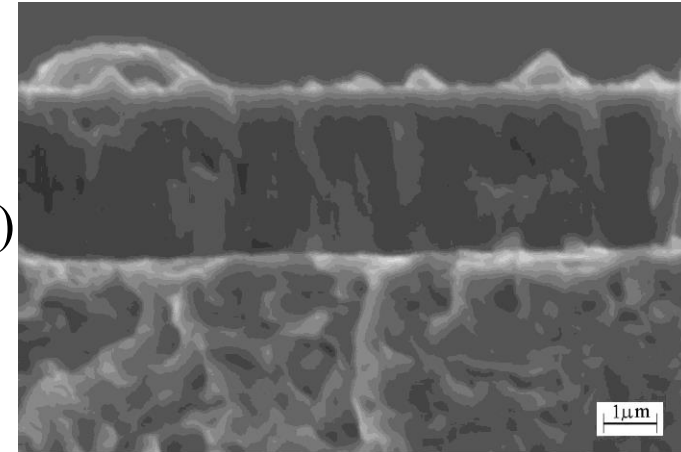
Technologický postup:

- dokonalé očištění a odmaštění - mírně alkalické vodné roztoky tenzidů, ultrazvukové lázně a vodné oplachy
- sušení: proud teplého vzduchu, sušičky
- vakuová komora - odčerpání povrchově vázaných plynů
- proud iontů plynu nebo kovu - odstranění několika nanometrů povrchové vrstvy, ohřev: 30 do 500°C
- kotvení vrstvy - částečná modifikace povrchu implantací částic, mezivrstvy
- jedno- nebo vícevrstevné povlaky s jednoduchou či gradientní strukturou, různé tloušťky ...
- zchlazení nástrojů pod teplotu oxidace oceli, tedy pod 200°C, vyjmutí z komory

TYPY TENKÝCH POVLAKŮ

Povlaky první generace

- monovrstvy z jednoho typu materiálu: **TiN**
- základní nejdéle používaná vrstva
- mikrotvrdost 20 až 25 GPa (cca 2000 až 2500 HV)
- barva zlatá
- široké aplikace
- dobrá elasticita a adheze
- tažné nástroje



Povlaky první generace

TiC

TiCN

- mikrotvrdost 30 až 40 GPa
- barva hnědočerná až bronzová: dekorativní povlaky
- problematické dosahování rovnoměrnosti

neleštěný

ZrN

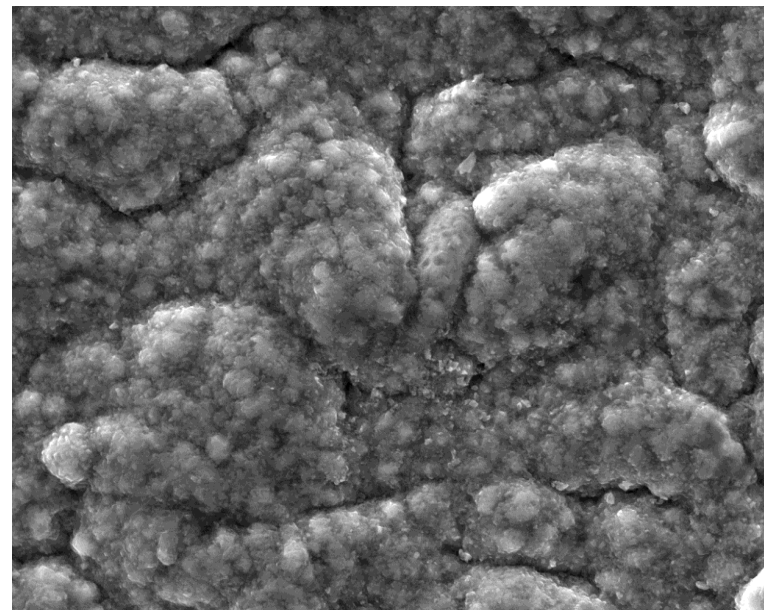
- vlastnosti jako TiN, ale vyšší cena
- biokompatibilita: medicína: nástroje, protetika
- barva zlatá: dekorativním povlaky

**povlak TiCN
(VÚHŽ)**

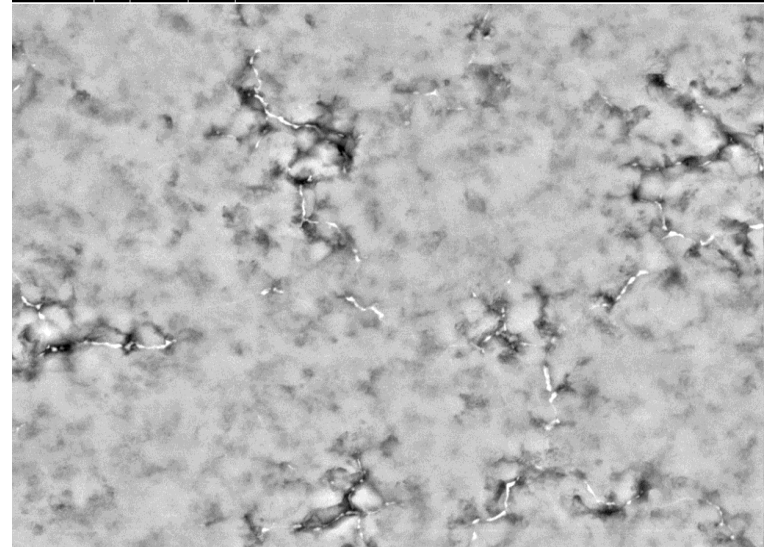
CrN

Al₂O₃...

leštěný



WD 10.1 mm Sig SE Mag 3000x Spot 4.0 50.0µm Vzorek č. 11



WD 10.1 mm Sig BSE Mag 3000x Spot 4.0 50.0µm Vzorek č. C1

Povlaky druhé generace

AlTiN, TiAlN

- mikrotvrдость 25 až 33 GPa
- barva od růžovofialové po černošedou
- vyšší výrobní náklady
- výborná odolnost vůči vysokým teplotám
- pro vysokorychlostní obrábění
- s povrchovou vrstvou Al_2O_3 - snížení tření, zvýšení difúzní odolnosti a zlepšení řezných vlastností.

Nejpoužívanější vrstvy pro obráběcí nástroje:

- monovrstvy, popř. strukturované vrstvy TiAlN s vysokou tvrdostí a tepelnou odolností
- přísady Hf, Cr, Nb, Si . . . → velmi jemná a stabilní struktura

TiAlSiN

TiAlSiN, TiCrCN, TiZrN...

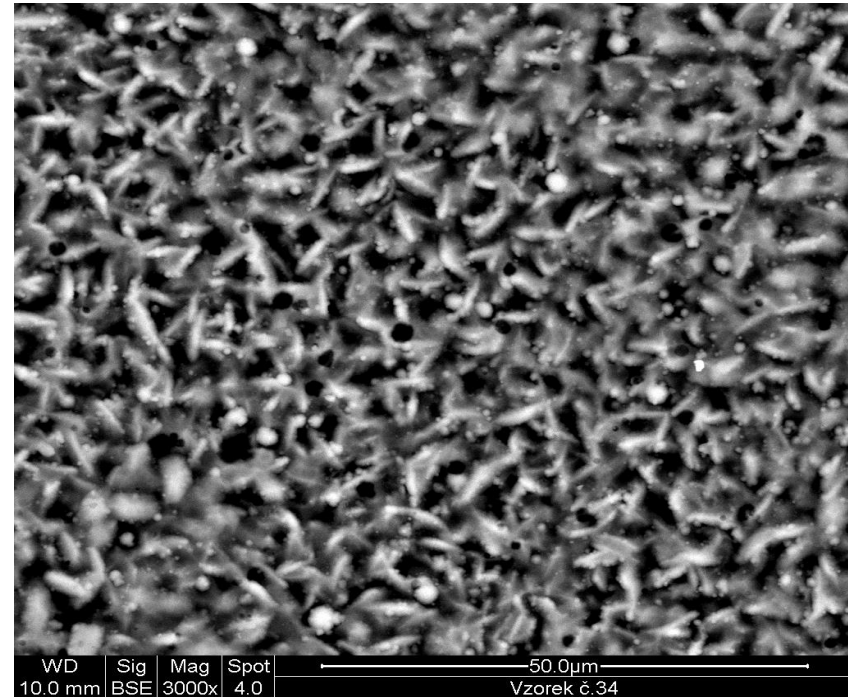
Povlaky druhé generace

Diamantu podobné **DLC** vrstvy

- **technologie CVD:** mikrotvrдость do 60 GPa
- **technologie PVD:** nižší teploty → nižší tvrdost a tepelná odolnost
- velmi nízký koeficient tření
- barva černá
- automobilový průmysl: čerpadla, zámky ...
- nevhodné na nástroje obrábějící ocel

Me:C-H

- barva černá barvy
- mikrotvrдость okolo 14 GPa
- kluzné povlaky - levnější než DLC - vrchní mazná vrstva na tvrdém, otěruvzdorném povlaku



Kombinované vrstvy

Me-BN

- s obsahem kubického BN, resp. sp^3 vazeb →
- vysoká tvrdost a nízký koeficient tření
- pro případy, kde není vhodný diamant

Vrstva TiCN + AlTiN
zvětšení 3000x

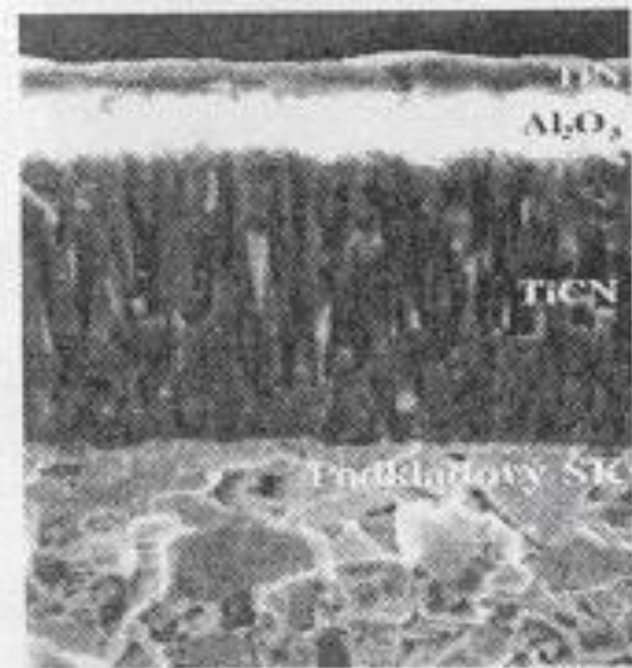
Povlaky třetí generace

- vícevrstvé povlaky (2, 3 i více vrstev)
- s ostře ohraničenými přechody mezi jednotlivými vrstvami

Povlaky s horní vrstvou **TiN**:

zajištění nízké drsnosti povrchu břitové destičky
snížení tepelného zatížení → lze použít při vysokých
řezných rychlostech

- vrstva **TiN** → snížení koeficientu tření, zvýšení odolnosti proti oxidaci
- vrstva **Al₂O₃** →
zvýšení odolnosti proti difúznímu a adheznímu
opotřebení (tvorba nárůstku)
- první vrstva **TiCN** s výrazně vláknitou
(sloupkovitou) strukturou → zvýšení odolnosti
břitové destičky proti mechanickému opotřebení
(vydrolování a vylamování)
- mezi substrátem a první vrstvou TiCN může být
další tenká **mezivrstva** s vysokou houževnatostí
- speciální podkladový **SK**



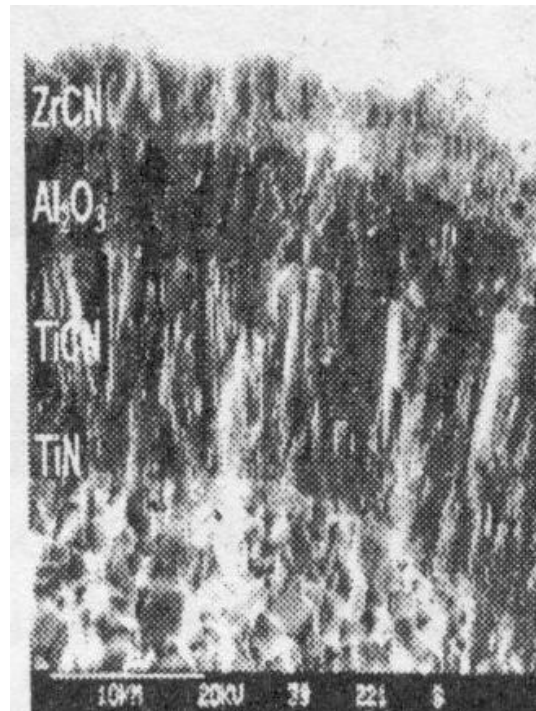
Povlaky třetí generace

Kombinace:

- povrchové vrstvy:
- ZrCN, ZrTiCN, TiHfCN, ZrCN/ZrO₂, Al₂O₃/ZrO₂ ...

Povrchová vrstva **ZrCN**

- velmi dobré třecí vlastnosti
- vysoká ohybová pevnost
- velmi kompaktní jemnozrnná struktura bez mikrotrhlin (často u TiCN)
- pro břitové destičky pro soustružení:
 - tloušťka 15 - 25 μm
 - výborná adheze
 - vysoká mechanická stabilita



Povrchová vrstva **ZrTiCN**

- kompaktní vláknitá struktura
- vysoká pevnost v ohybu

Povlaky třetí generace

Vícefázová vrstva **ZrCN / ZrO₂**

- synergické využití výhodných vlastností obou materiálů

ZrO₂:

- vysoce inertní vůči působení kapalin a horkých kovů
- velmi nízká tepelná vodivost → snížení tepelného toku z obrobku a třísky do nástroje
- nízký koeficient tření vůči kovům při vysokém mechanickém zatížení
- tvrdost poměrně nízká

ZrCN (nebo **Al₂O₃**):

- vyšší tvrdost

Mezivrstva **TiN**

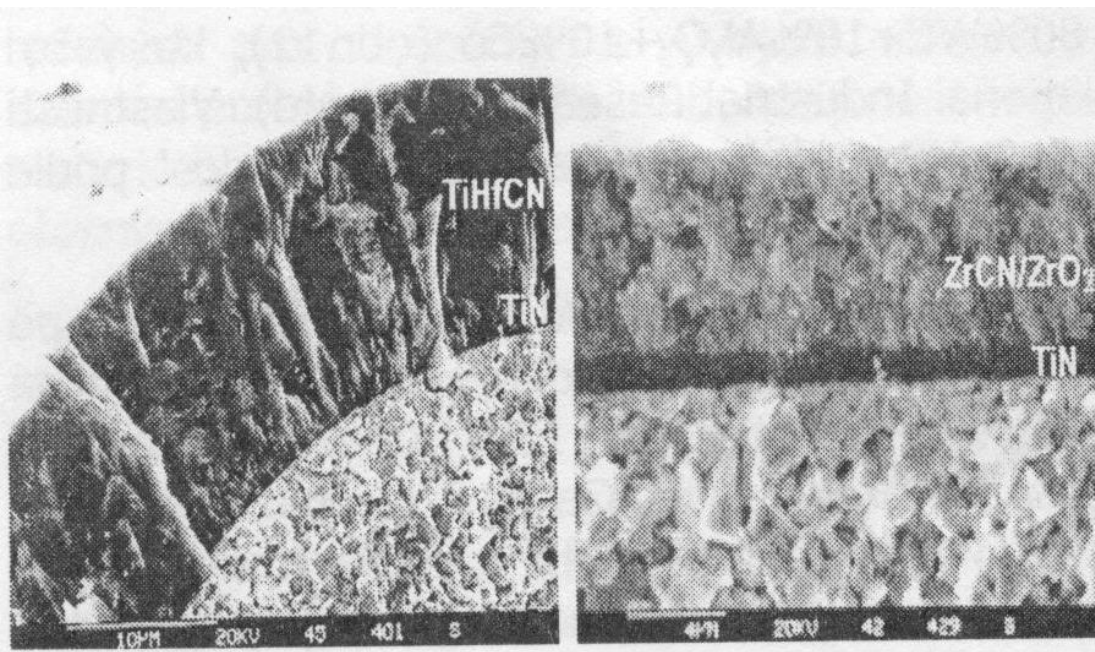
Povrchová vrstva:

- měkčí fáze rovnoměrně rozptýlená v tvrdší matici

Vrstva **TiHfCN**

- tloušťka 14 μm
- vysoká tvrdost

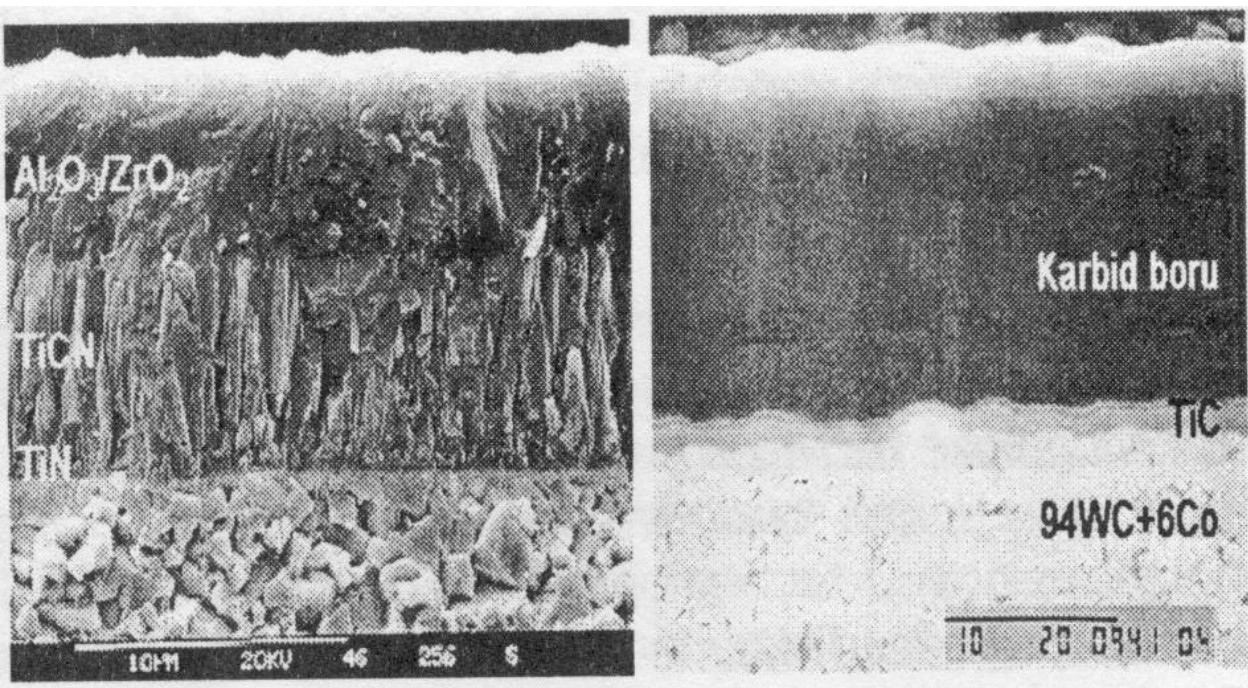
Mezivrstva **TiN**



Povlaky třetí generace

Technologie **MWPCVD**

mikrovlnná plazmatická CVD metoda



- **karbidy boru:**
 B_{13}C_2 a B_{50}C_2
- mezivrstva z **TiC**:
tloušťka 1 μm
- lapovaný podklad:
WC - Co (94% - 6%)
- drsnost povrchu:
 $R_a = 0,25 \mu\text{m}$
- tl. vrstvy:
 $t = 15 \mu\text{m}$

Povlaky třetí generace

MATERIÁLY fy PRAMET PRO SOUSTRUŽENÍ

SK + CVD:

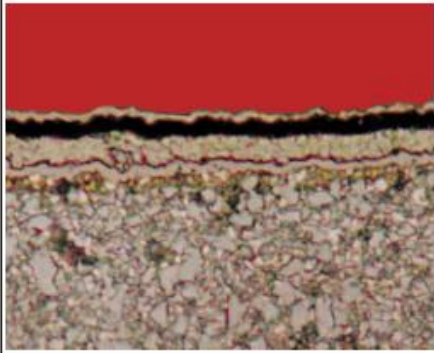
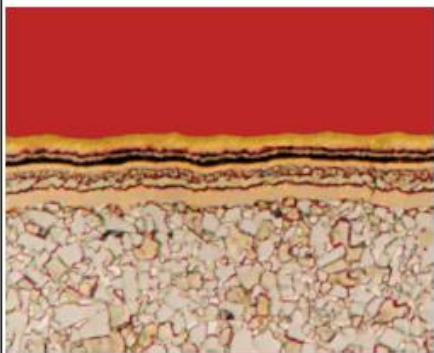
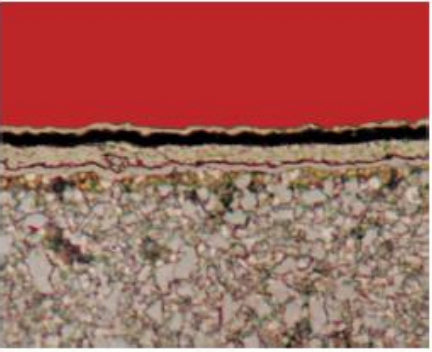
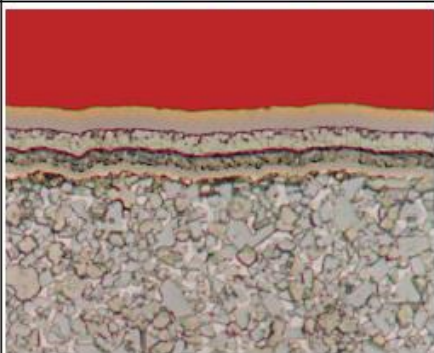
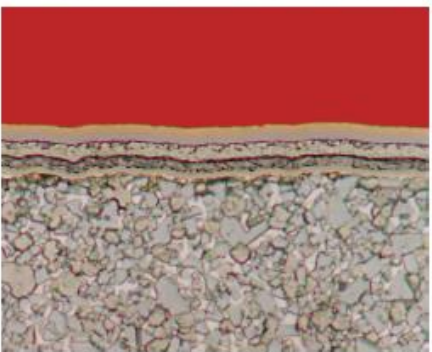
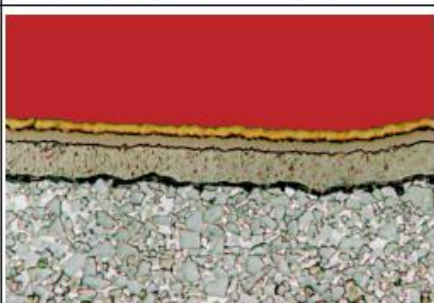
vyšší výkonnost při soustružení ocelí
a litin vysokými a středními řeznými
rychlostmi při aplikaci středních
a vyšších posuvů

Vysoká odolnost CVD povlaků:

- proti vymílání čela
- proti oxidaci břitů
- proti otěru hřbetu

Opotřebení

- charakteristická
pro vyšší řezné rychlosti
resp. teploty
- nevhodné při nízkých
posuvech:
projevuje se menší
ostrost břitů
ovlivněná procesem CVD

3. generace	Složení povlaku		Mikrofotografie	
	ocelí nými n		Al_2O_3 + TiC + TiCN + Al_2O_3 + TiC + TiCN	
			TiN + TiCN + Al_2O_3 + TiCN + Al_2O_3 + TiN + TiC + TiN	
	Složení povlaku	Mikrofotografie		
	Al_2O_3 + TiC + TiCN + Al_2O_3 + TiC + TiCN		TiN + TiCN + TiC + TiCN + TiN	
	TiN + TiCN + TiC + TiCN + TiN		TiN + TiCN + Al_2O_3 + TiCN + TiC + TiC + TiCN	

Povlaky čtvrté generace

- speciální multivrstvy
- méně či více výrazné přechody mezi jednotlivými vrstvami
- další nové materiály:
- $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$, B_4C , CrC , Cr_3C_2 , HfC , HfN , MgO , SiO_2 , TaC , TaCN , TaN , TiN/NbN , TiN/TaN , Ti_2N , TiO_2 , $\text{TiC} + \text{TiB}_2$, Y_2O_3 , ZrC

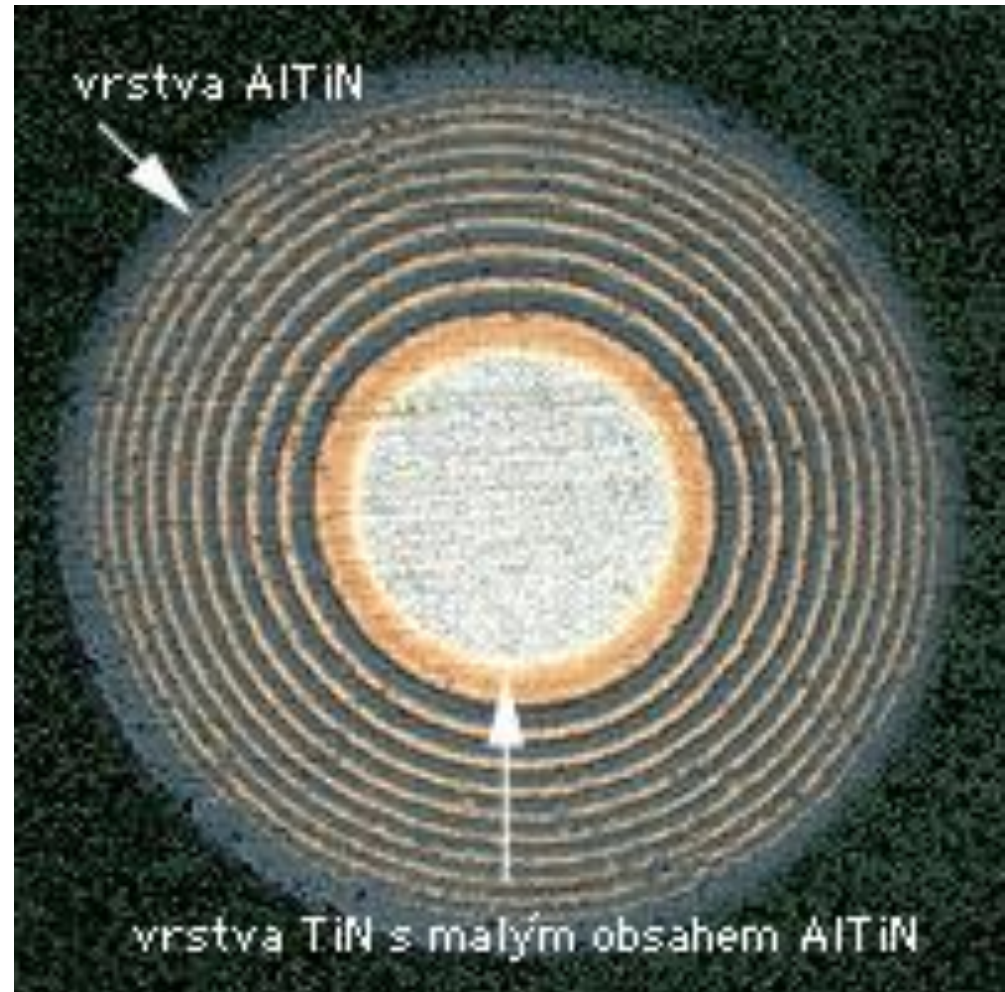


EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Supermřížky

- pravidelné střídání dvou typů vrstev s různými vlastnostmi vlastnosti :
- odlišné od vlastností monovrstev stejného průměrného složení
- tvrdost a houževnatost závisí:
 - na tloušťce jednotlivých vrstev
 - na poměru složek
 - na typu kombinovaných materiálůnelze popsat směšovacím pravidlem
- odolnost proti šíření trhlin:
rozhraní vrstev
= bariéra proti šíření trhlin
- drsnost povrchu:
velmi malá
 - výrazné snížení tření
 - mezi třískou a čelem nástroje
 - snížení množství vzniklého tepla
 - nižší teploty → neklesá tvrdost
- odolnost proti chemickým reakcím
- → vyšší trvanlivost
- vysoké úběry obráběného materiálu

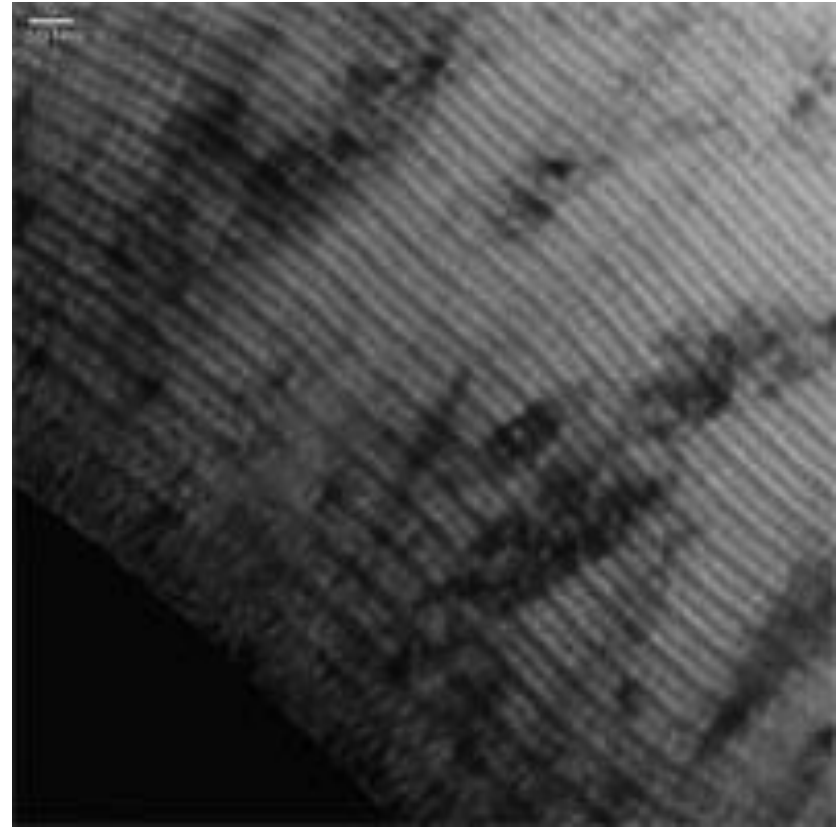


Supermřížky

- střídání velmi tenkých vrstev s různými vlastnostmi
- tloušťka jednotlivých „monovrstev“ 3 až 10 nm →
- výsledné vlastnosti vrstvy:
- velmi vysoká tvrdost
- odolnost vůči šíření mikrotrhlin

- Multivrstvy:
TiN / TiCN, TiN / TiAlN, TiN / TaN
- např. 60 vrstev s tl. 140 nm

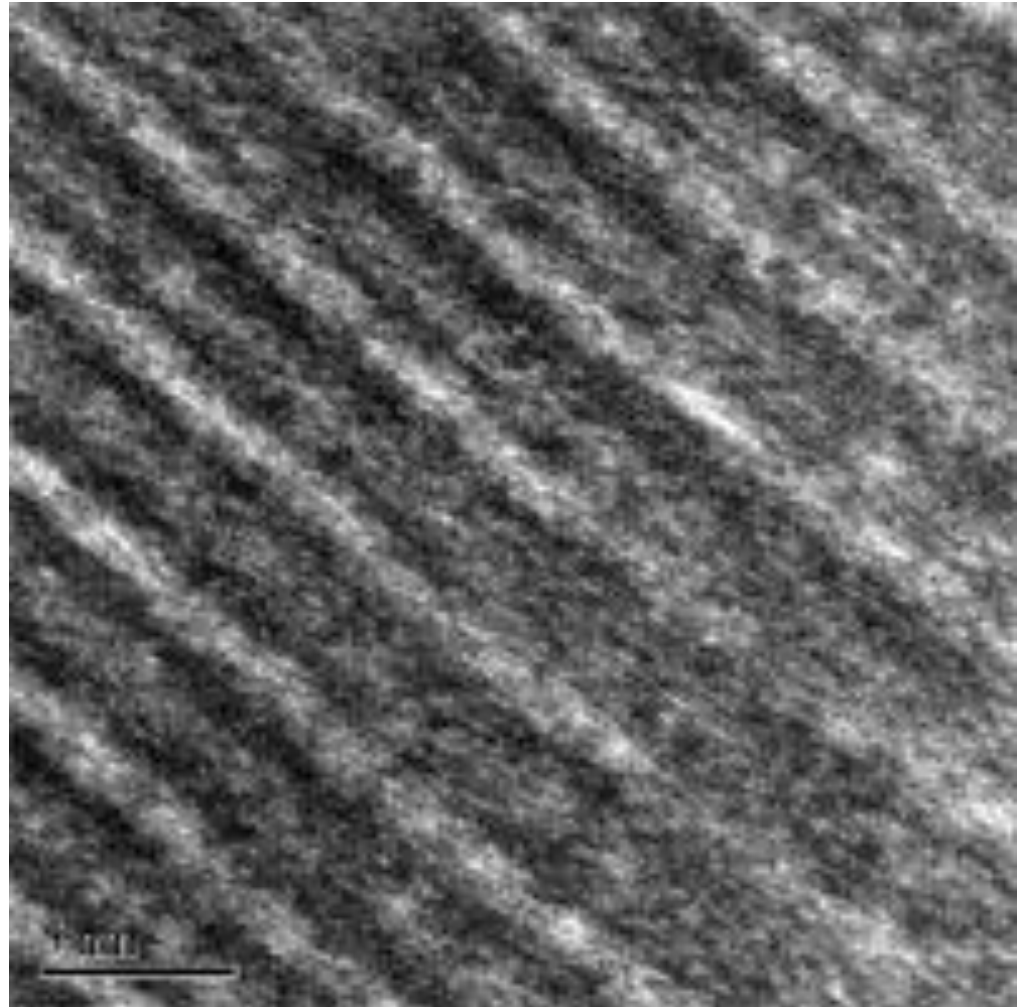
zobrazení pomocí TEM:



Nanokrystalické kompozity

- kombinace nanovrstev a nanokompozitů
- optimalizace vlastností → nové aplikace

zobrazení pomocí TEM:



Nanokrystalické kompozity

- termodynamicky řízená segregace dvoufázového nebo vícefázového systému: $\text{TiN} / \text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N} / \text{Si}_3\text{N}_4$...
- stabilní nanokompozity s jemnozrnnými, rovnoměrně rozptýlenými krystaly (velikost pod 10 nm), zakotvenými ve vhodné matici
- hranice mezi jednotlivými krystaly velmi úzké (pod 1 nm)
- složky - vzájemně nerozpustné alespoň jedna složka krystalická
- **termodynamicky stabilní materiál**
→ při zvyšování T (až do 1000°C) nedochází k růstu zrn
- jemnozrnná struktura → vysoká tvrdost
- hranice zrn:
efektivní bariéra proti šíření poruch



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Nanokrystalické kompozity

- Nanokrystalický kompozit

$\text{nc}-(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N} / \text{a-Si}_3\text{N}_4$

mění se poměr Ti a AlSi

Zobrazení pomocí TEM:

- Nanostrukturní vrstva:

$(\text{Ti,Al})\text{N} + \text{BN} + \text{TiB}_2$

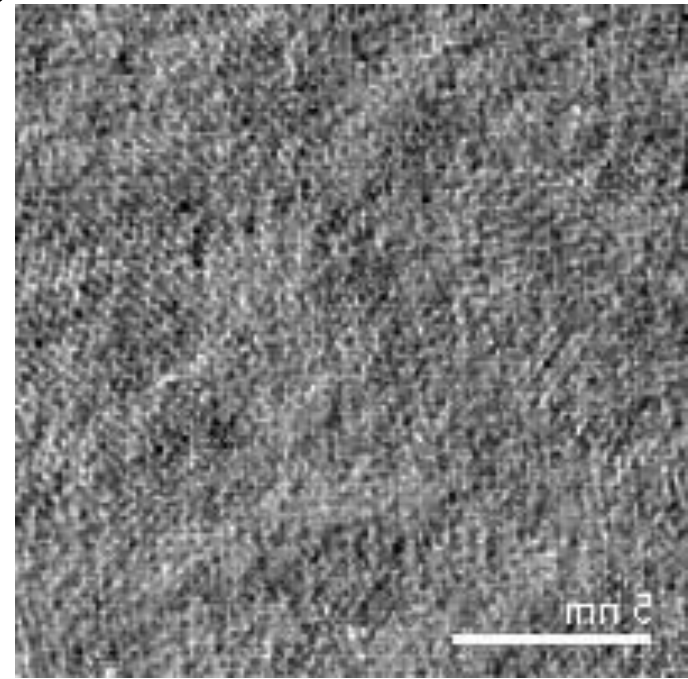
90 % nanokrystalických (26 nm) zrn $(\text{Ti,Al})\text{N}$

10 % amorfni fáze BN

- umožňuje určitý posun zrn při zatížení
- snižuje modul pružnosti
- zvyšuje houževnatost
- zvyšuje odolnost proti opotřebení

malé množství $\text{TiB}_2 \rightarrow$

- tvrdost blízká diamantu
- vyšší teplotní odolnost



Lubrikační (samomazné) povlaky

Vrstvy MoS_2 (PVD)

- výrazné snížení tření mezi čelem nástroje a odcházející třískou
→ nižší tepelné zatížení nástroje
→ zvýšení trvanlivosti
- kalotest - OM:

Kombinace TiAlN a MoS_2 (WC/C)

DLC (diamantu podobné) vrstvy

- použití ve formě kompozitů:
samomazná fáze rozptýlená uvnitř tvrdé vrstvy při suchém obrábění,
obrábění měkkých materiálů
pro kluzné aplikace



Kombinace

- žárové nástřiky (slitinové, keramické, cermetové)
- + nanokrystalická tenká vrstva MoS_2 (PVD)
- → výrazné zvýšení odolnosti proti opotřebení lehkých kovů



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MSMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Vlastnosti povlaků

- mikrotvrдость - k nejtvrdším patří DLC povlaky, jejichž mikrotvrдость přesahuje 30 GPa (galvanicky připravený „tvrdochrom“: max. 9 GPa)
- otěruvzdornost - např. u řezných nástrojů
- tloušťka - nejčastěji je měřena pomocí kalotestu (probroušení kulového vrchlíku a následný odečet optickým mikroskopem), zpravidla se pohybuje v rozmezí 1 - 4 μm (PVD) i větší tloušťky (CVD)
- tepelná odolnost - povlaky odolávají teplotám až 800°C (povlaky na bázi Cr a Al) a zároveň tvoří tepelnou bariéru - vysokorychlostní obrábění: 78% tepla odváděno třískou
- korozivzdornost - závisí na mikropórovitosti a schopnosti některých prvků obsažených ve vrstvě se pasivovat: povlaky obsahující hliník, např. TiAlN a uhlíkové povlaky
- snížení třecího odporu - nízký koeficient tření mají např. MoS₂, WC/C a DLC (Diamond Like Carbon);
- adheze - nejjednodušším měřením bývá pozorování okrajů vpichu vzniklého Rockwellovým hrotem;
- modul pružnosti, vnitřní pnutí, stechiometrie apod.



SLOŽENÍ TENKÝCH POVLAKŮ

- nové typy tenkých vrstev: složení není homogenní v celé tloušťce (mezivrstvy, gradované vrstvy, multivrstvy, supermřížky)

metody hodnocení:

- SEM: řádkovací elektronová mikroskopie s lokální elektronovou mikroanalýzou
- GDOES: optický emisní spektroskop buzený doutnavým výbojem:

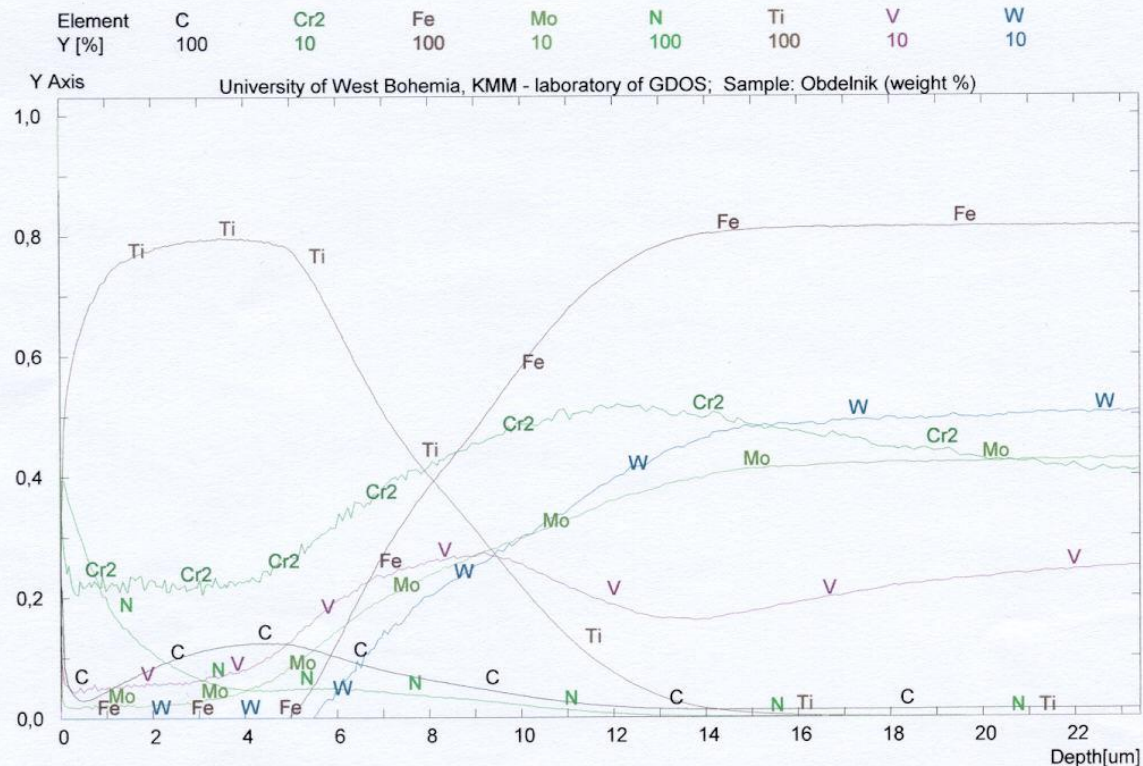
při měření jsou

odprašovány atomy

z povrchu vzorku →

hloubkový

koncentrační profil:

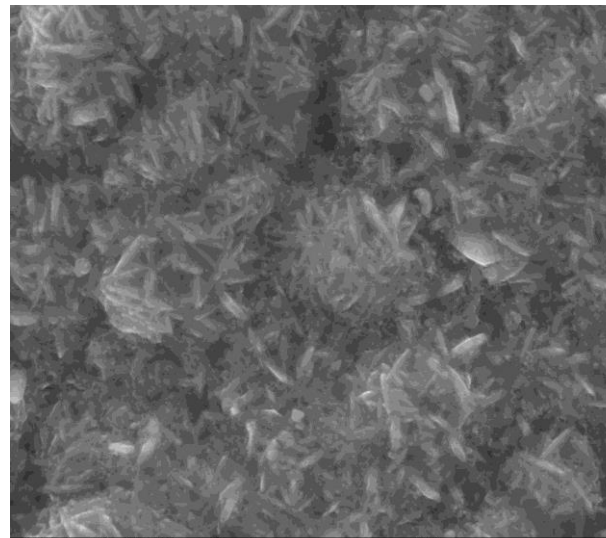
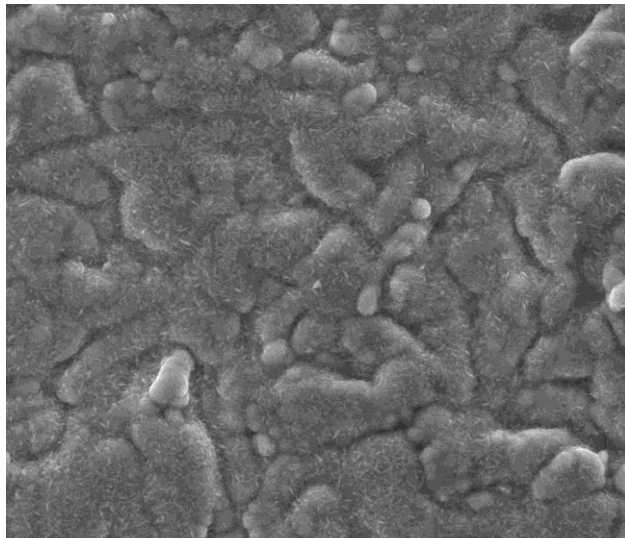
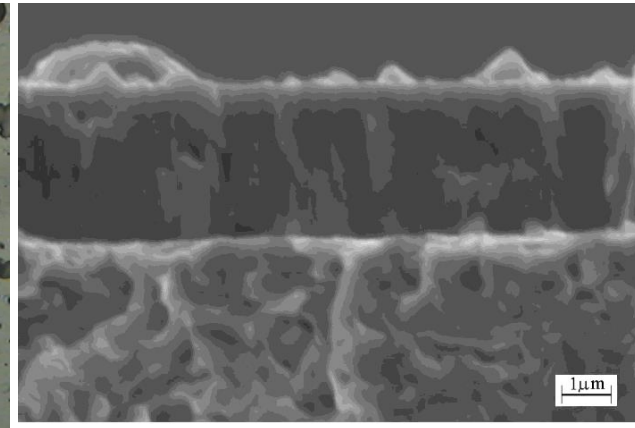
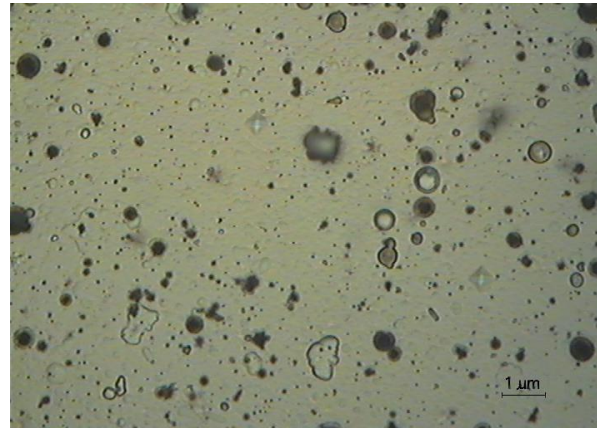


MORFOLOGIE TENKÝCH POVLAKŮ

PVD - reaktivní obloukové odpařování ve vakuu:

- ~~sloupcovitá mikrostruktura~~
- makročástice - shluky atomů materiálu katody uvolněné při lokálním přehřátí při mikroodpařování iontů z katodových skvrn

CVD - členitá morfologie



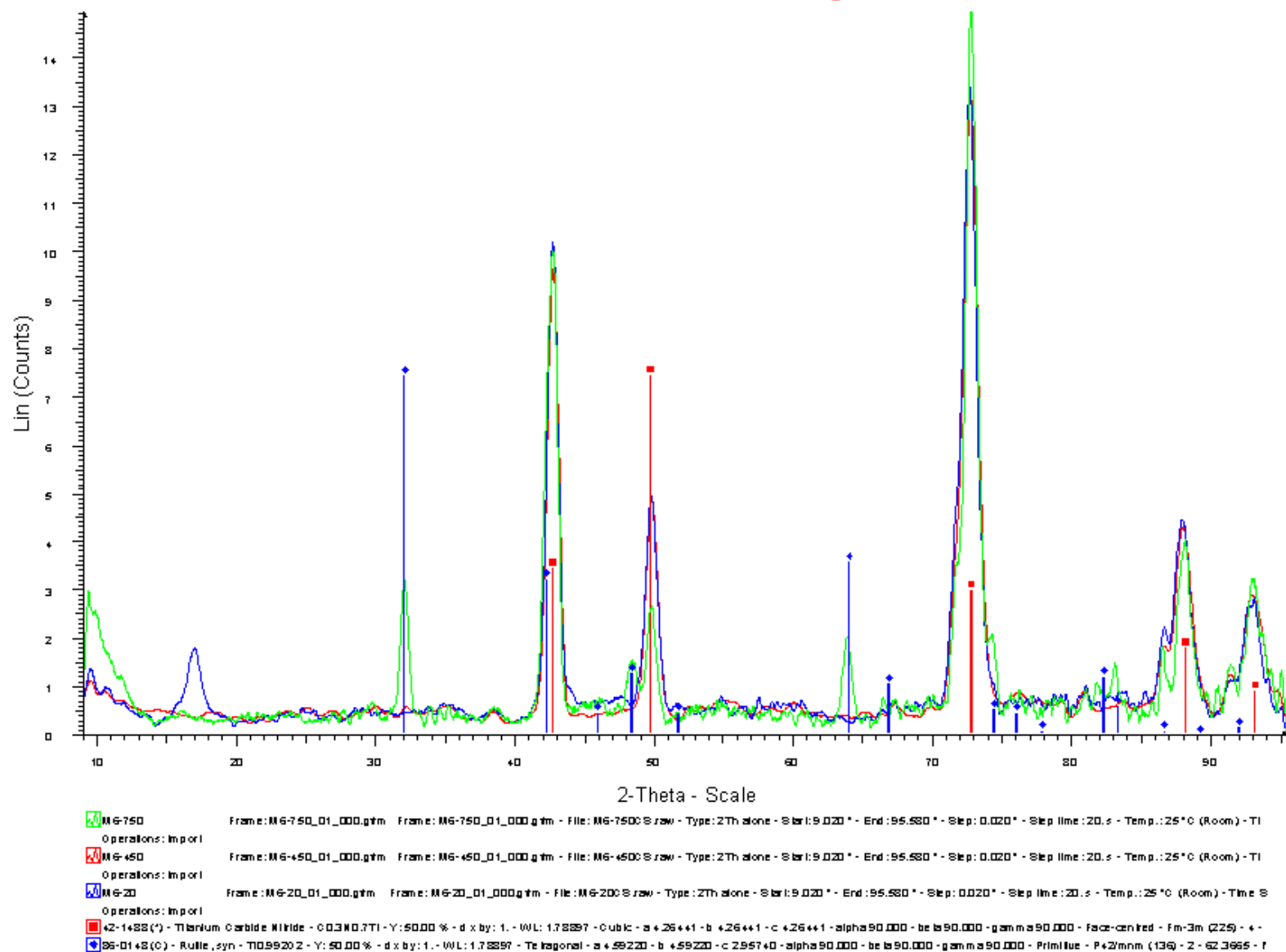
WD	HV	Det	Spot	Mag
9.9 mm	30.0 kV	ETD	4.0	1000x

50.0 μm
Pin - on - Disc

WD	HV	Det	Spot	Mag
9.9 mm	30.0 kV	ETD	4.0	4000x

10.0 μm
Pin - on - Disc

Fázové složení (rtg. difrakce)



Hodnocení adhezivně-kohezivního chování



Scratch tester Revetest CSEM

Podmínky měření:

- diamantový hrot ve tvaru Rockwellova kužele
- rychlost zvyšování síly 100 N/min
- maximální síla 80 N
- rychlost posuvu stolu 10 mm/min



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Hodnocení adhezivně-kohezivního chování

F_n normálová síla

F_t tangenciální síla

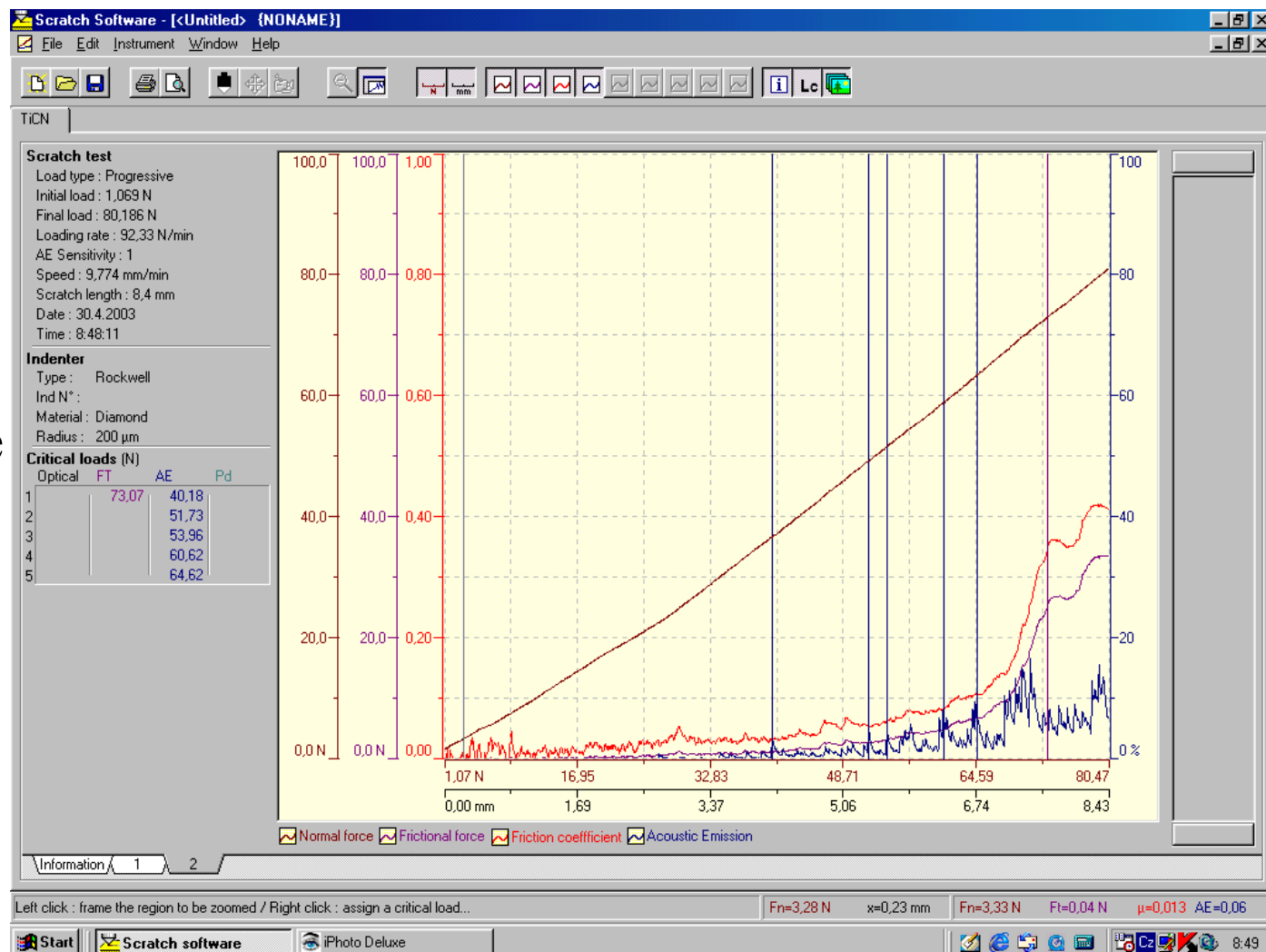
$\mu = F_t / F_n$ frikční
koeficient

AE signál

akustické emise

Doporučovaná
drsnost:

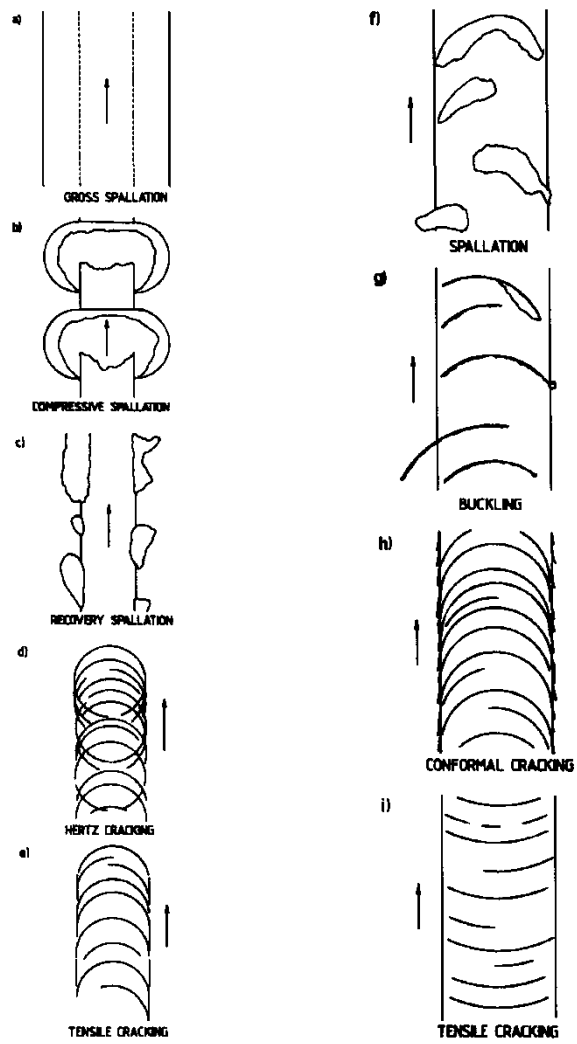
$R_a < 0,25 \mu\text{m}$



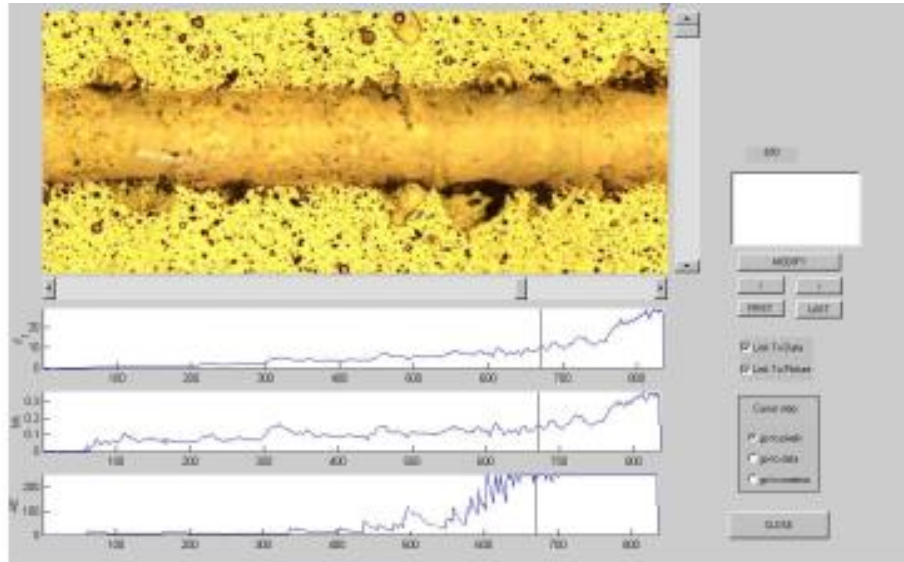
TiN: $R_a = 0,15 \mu\text{m}$

TiCN: $R_a = 1,28 \mu\text{m}$

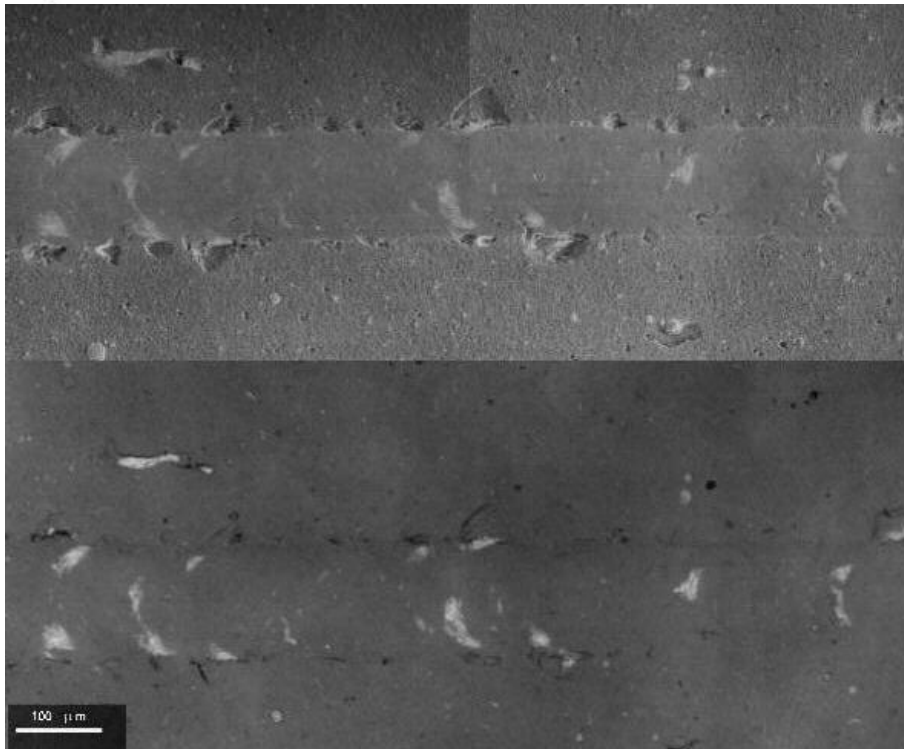
Vrypy v povlaku TiN (PVD) na NO



OM



SEM:



SE

BSE

Schematické znázornění mechanismů porušování vrstev při vrypové zkoušce

- | | |
|--------------------------------------|----------------------|
| křehká porušení: | houževnatá porušení: |
| a) velké odloupení vrstvy | f) odlupování |
| b) odlupování vrstvy před indantorem | g) vyboulení vrstvy |
| c) odlupování za indantorem | h) sousměrné trhliny |
| d) "hertziánské" trhliny | i) tahové trhliny |
| e) tahové trhliny | |

TRIBOLOGICKÁ MĚŘENÍ

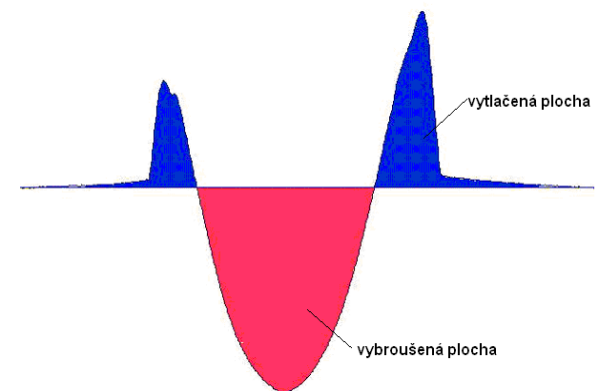
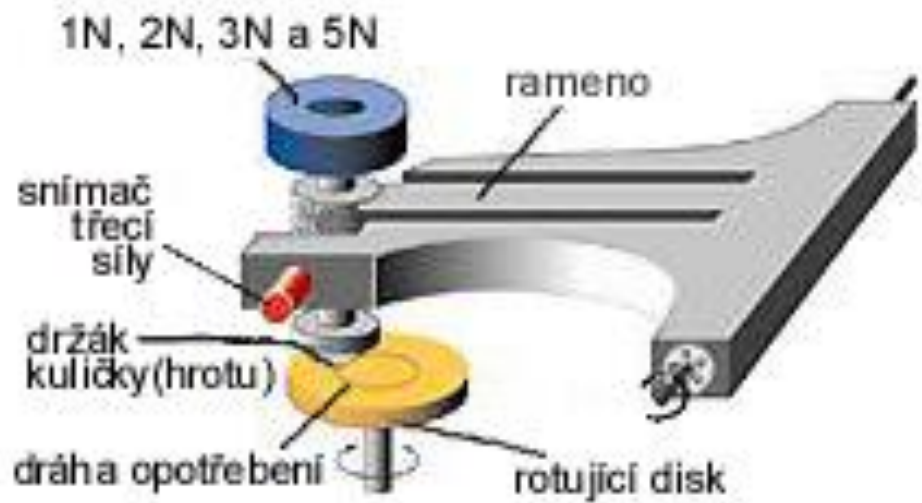
Tribometr CSEM INSTRUMENTS T = 20 - 750oC

- princip „ball (pin)-on-disc“
- ocelová kulička z kalené oceli (korundu ...) průměr 6 mm

Parametry měření:

- normálové zatížení: L [N]
- obvodová rychlost: v [mm/s]
- poloměr stopy kuličky: r [mm]
- počet cyklů N [-]
- dráha opotřebení s [m]
- objem opotřebovaného materiálu V [mm³]
- koeficient opotřebení:

$$K = \frac{V}{L \cdot s}$$



Další použití povlaků

- tepelné bariéry na řezných nástrojích - prodlužují životnost, umožňují obrábět houževnaté a tvrdé materiály
- zvýšení otěruvzdornost, snížení tření: vstřikovací formy: proti abrazi a korozi
- barevná stálost: dekorativní vrstvy: nábytkové kování, bižuterie, porcelán ...
- medicína: kloubní náhrady, zubní protézy ...



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

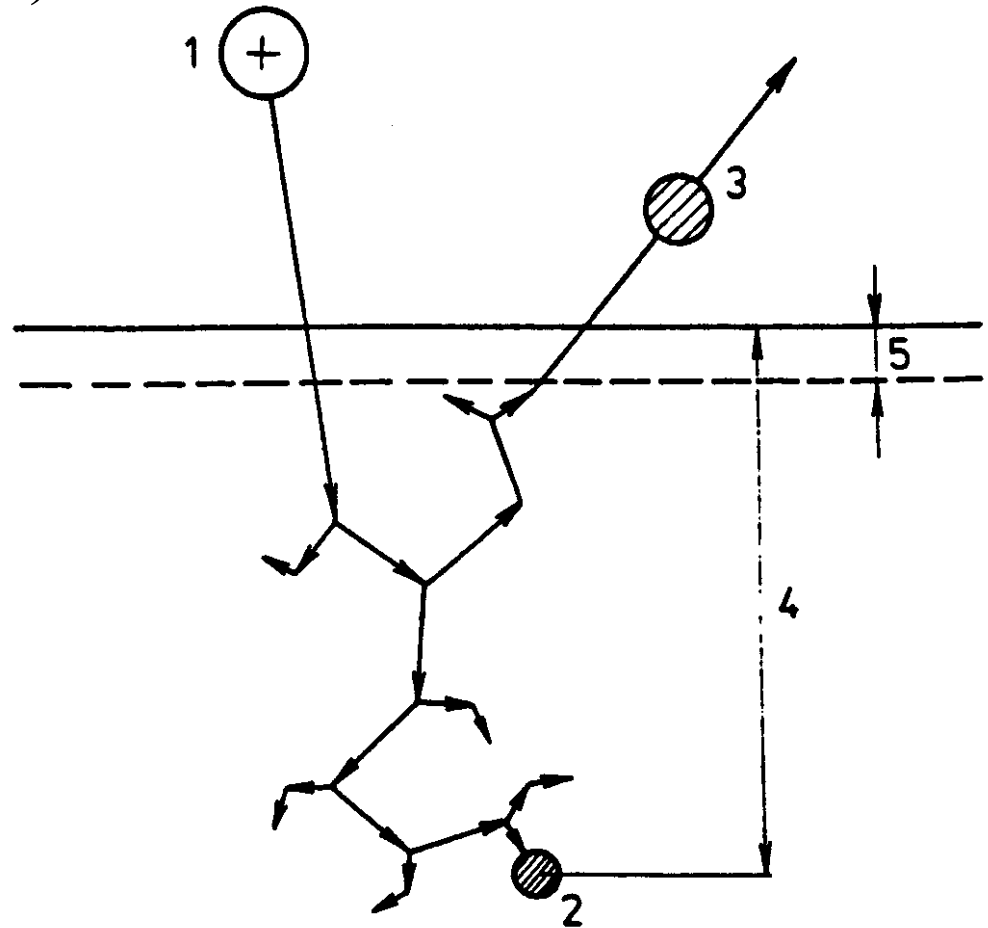
MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Iontová implantace

Libovolné prvky (N, C, O...)

Probíhá ve vakuu

1. letící primární iont
2. implantovaný iont
3. částice odražená z povrchu
4. hloubka primárně implantovaných iontů
5. odprášená vrstva

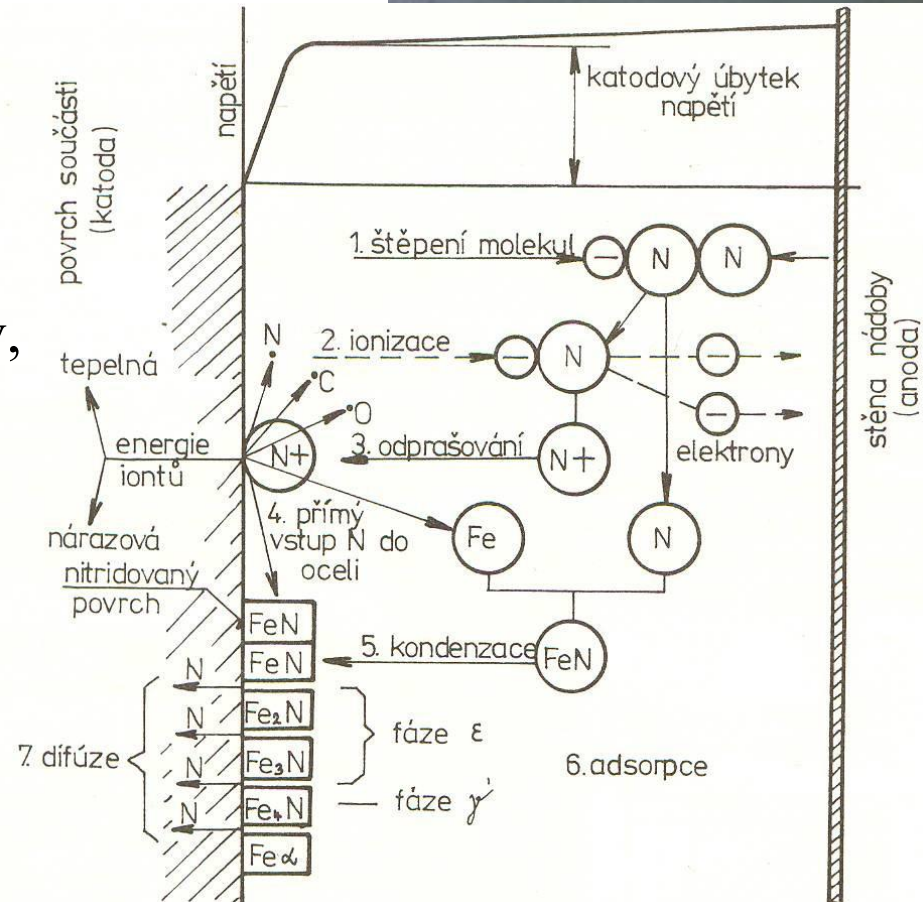


Iontová (plazmová) nitridace

- vakuová nádoba (recipient) = anoda
- předměty = katoda
- přívod N_2
- ss proud: $U = 400 - 1000 \text{ V}$
→ anomální doutnavý výboj



1. disociace molekul
2. ionizace atomů,
ionty přitahovány ke katodě
3. odprašování povrchových vrstev,
tvorba nitridů
4. difúze iontů do oceli
5. kondenzace nitridů
6. adsorpce
7. difúze iontů do oceli



Iontová nitridace

Použití:

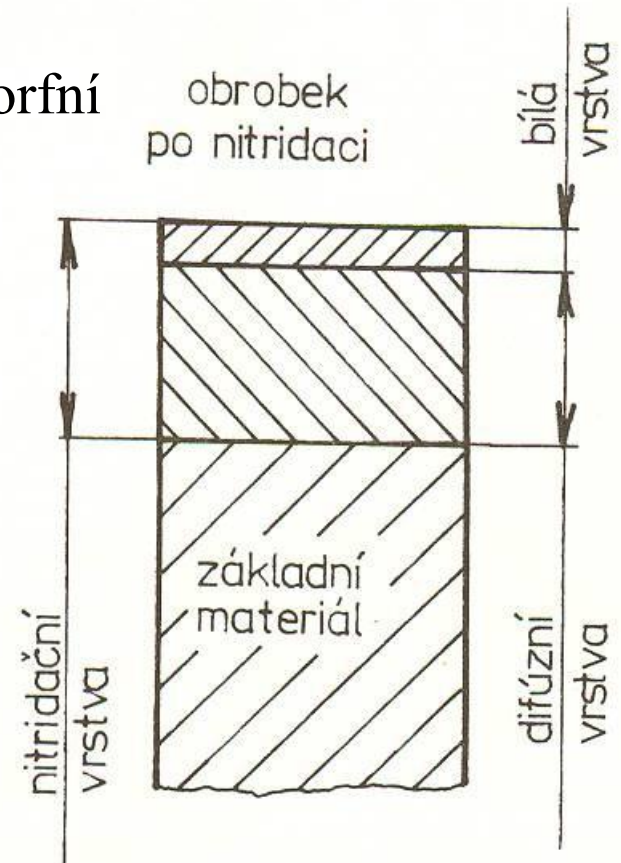
- Zvýšení tvrdosti, otěruvzdornosti, odolnosti proti únavě ...
- Zvýšení korozivzdornosti

Struktura:

- Vrchní vrstva (bílá vrstva) - může být i amorfní
- Difúzní vrstva - tlakové vnitřní pnutí

Výhody:

- Technologie bez vysokých teplot
- Nenastávají rozměrové změny
- Technologie bez dodatečných úprav
- Bez dopadů na životní prostředí



ESF II projekt Západočeské univerzity v Plzni

reg. č. CZ.02.2.69/0.0/0.0/18_056/0013239



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY