

KOROZNÍ VLASTNOSTI FYZIKÁLNĚ NANÁŠENÝCH TENKÝCH VRSTEV

JAN MACÁK^a, MARTINA PAZDEROVÁ^b, IVO JIŘÍČEK^a, PAVEL MALÝ^b, KAREL OLYŠAR^c, LADISLAV CVRČEK^c a JAN VOŠTA^a

^a Ústav energetiky, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s., Beranových 130, 199 05 Praha 9, ^c HVM Plasma, s.r.o., Na Hutance 2, 158 00 Praha 5

Došlo 22.6.06, přepracováno 14.2.07, přijato 1.3.07.

Klíčová slova: protikoroziční ochrana, PVD vrstvy, kadmiování, elektrochemické koroziční testy, plazma, naprašování, napařování, magnetron

Obsah

1. Úvod
2. Metody nanášení vrstev
 - 2.1. Chemická depozice z plynné fáze
 - 2.2. Fyzikální depozice z plynné fáze
3. PVD vrstvy a jejich koroziční vlastnosti
 - 3.1. Povlaky na bázi titanu a jeho sloučenin
 - 3.2. Povlaky na bázi chromu a jeho sloučenin
 - 3.3. Povlaky na bázi zirkonia a jeho sloučenin
 - 3.4. Povlaky na bázi uhlíku
 - 3.5. Povlaky na bázi hliníku
 - 3.6. Další typy povlaků
4. Závěr

1. Úvod

Nanášení vrstev za velmi nízkých tlaků je proces známý již přes 150 let. Při studiu doutnavých výbojů zaznamenal William Grove jev, označený později jako „naprašování“ (sputtering); na vyleštěné stříbrné destičce zapojené jako anoda v elektrickém oblouku vytvořil nános stříbra, jehož zdrojem byl drát zapojený jako katoda¹. Grove se tímto jevem dále nezabýval a dnes jsou známější jeho práce v oblasti elektrochemie, např. vynález palivového článku. V jedné ze svých prací, zabývajících se studiem optických vlastností jemných částic zlata, popsal Michael Faraday vznik tenké vrstvy, nanesené z plynné fáze během „prudkého spalování zlata pomocí Voltovy baterie v blízkosti skla²...“. I v tomto případě se jednalo spíše o „vedlejší produkt“ bádání, a tak první detailní popis obloukového nanášení vrstev pochází od profesora A. W.

Wrighta (Yale University) o 20 let později³. Autorem několika patentů, popisujících využití vakuového nanášení kovů, je T. A. Edison^{4,5}. Techniku nanášení kovů v elektrickém oblouku využil např. k vytváření matic pro svůj fonograf. Rozsáhlý pohled na výzkumné studie, které připravily půdu k bouřlivému rozvoji technik vakuového nanášení v posledních dvaceti letech, přináší např. práce D. M. Mattox⁶. Lze mezi nimi jmenovat Penningův objev možnosti vázat plazma v blízkosti povrchu kombinací elektrického a magnetického pole⁷, což byla pionýrská práce v oblasti magnetronového naprašování, nebo Bradleyho práci o depozici uhlíku v elektrickém oblouku⁸. Naopak depozice pyrolytického uhlíku popsána Sawyerem a Manem⁹ již v roce 1880 je jednou z prvních prací týkajících se tzv. chemické depozice z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition – CVD). Pionýrskou prací v oblasti iontového plátování (Ion Plating) byla Mattoxova studie z roku 1963, popisující vliv potenciálu na urychlení iontů během nanášení z plazmatu¹⁰.

Jedna z prvních zmínek o použití vakuového nanášení vrstev k protikorozičním účelům se týká vakuového kadmiování¹¹. Vakuovým kadmiováním se lze totiž vyhnout jedné nepříjemné vlastnosti, kterou se vyznačuje elektrolytické kadmiování, a sice penetraci vodíku do struktury chráněného kovu, vedoucí k vodíkovému křehnutí chráněného materiálu. Problémem všech kadmiových vrstev pochopitelně zůstává jiná negativní vlastnost kadmia, a tou je toxicita.

Právě toxicita kadmia je důvodem řady legislativních restrikcí umožňujících použití kadmiových vrstev jen pro speciální protikoroziční aplikace (např. direktivy EU 91/338/EEC a 76/769/EEC).

Tato práce stručně diskutuje několik základních způsobů nanášení tenkých vrstev za nízkých tlaků a přináší přehled korozičních vlastností běžnějších typů vrstev, nanášených fyzikální depozicí.

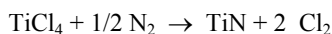
2. Metody nanášení vrstev

Obecnou podstatou těchto metod je tvorba vrstvy kondenzací z plynné fáze. Podle toho, zda se při tvorbě vrstvy uplatňují fyzikální principy, nebo zda vrstva vzniká chemickou reakcí prekurzorů, lze tyto metody rozdělit na fyzikální depozici z plynné fáze (metody PVD – Physical Vapour Deposition) nebo na již zmíněnou depozici chemickou (metody CVD).

2.1. Chemická depozice z plynné fáze

Metody CVD jsou starší než PVD a jejich podstatou je to, že k tvorbě povlaku dochází chemickou reakcí na povrchu povlakovaného substrátu. Tím je vytvářena tuhá

vrstva požadované látky. Obvyklá tloušťka naneseného povlaku se pohybuje v rozmezí 0,1 až 10 μm . CVD je systém s otevřeným vstupem a výstupem plynu a zařízení se skládá z následujících částí: systém pro zplyňování, chemický reaktor s objemem v rozsahu cm^3 až m^3 , v němž jsou umístěny povlakované předměty, a odpadní systém pro zreagovaný plyn. Vstupní sloučeniny mohou být anorganické (např. halogenidy, hydridy, karbonyly) nebo organické (např. alkyloxydily nebo organokovové sloučeniny). Struktura povlaku je výsledkem několika kroků: adsorpce – desorpce, povrchové reakce, difuze povrchem, nukleace, vytvoření vrstvy a procesů stárnutí ve vrstvě během nanášení. Povrchové chemické reakce, představující vlastní depozici, neprobíhají samovolně. Používá se proto řada způsobů aktivace, z nichž nejběžnější je termická (TCVD – Thermal CVD). Provádí se buď zahřátím reaktoru obsahujícího vzorky (teplotěnný reaktor) nebo pouhým zahřátím vzorků (chladnostěnné procesy) na teplotu nanášení. Příkladem vysokoteplotního CVD procesu může být depoziční reakce nitridu titanu¹²:



kteřá probíhá při teplotě 1100 °C. Chemická reakce na povrchu může být také aktivována laserem. V takovém případě je možné lokální nanášení v jednotkách mikrometrů. Laserový proces CVD může být převážně tepelný nebo převážně fotochemický (foto CVD) a umožňuje povlakování povrchů přímým laserovým zápisem. Rychlost nanášení (0,1–1 $\mu\text{m min}^{-1}$) je většinou kompromisem mezi strukturou povlaku a nanášeným práškem. Tepelně aktivované nanášení CVD se průmyslově využívá při výrobě tvrdých povlaků (TiC, TiN, Al_2O_3) a v depozičních procesech při výrobě elektronických součástek (Si, SiO_2 , Si_3N_4). Nutnost udržení substrátu na vysoké teplotě po dostatečně dlouhou dobu lze považovat za základní nevýhodu metody CVD, která ji pro řadu použití diskvalifikuje. Metodu TCVD nelze z tohoto důvodu použít např. pro povlakování vysoce pevných ocelí, neboť vystavení takového substrátu vysoké teplotě by mělo za následek změny v jeho struktuře a vedlo by ke ztrátě mechanických vlastností získaných předchozím tepelným zpracováním. Použití nižších teplot je možné např. při plazmově aktivovaném povlakování CVD (Plasma Activated CVD – PACVD), které je též označováno jako PECVD (Plasma Enhanced CVD). K iniciaci plazmatu se využívá stejnosměrný výboj nebo střídavý výboj v rozmezí frekvencí od MHz do GHz. Ve stejnosměrném výboji je vzorek zapojen jako katoda a výboj se iniciuje mezi anodou a katodou. Povrch katody se povlakuje a současně je bombardován kladnými ionty, urychlenými polem o intenzitě několika stovek V m^{-1} a proudovou hustotou 1–10 mA cm^{-2} . Jestliže je povlakovaný vzorek izolant, je nutné užití střídavého výboje, aby se předešlo vlivu nabíjení. Různá pohyblivost iontů a elektronů vede k vytvoření vrstvy prostorového náboje s potenciálovým spádem podobným jako ve stejnosměrné plazmě. Plazma může jednak tvorbou meziproductů, radikálů, excitovaných molekul a iontů měnit složení plynné fáze (daleko od vzorků) a může také upravovat plynnou

fázi a podmínky povlakování (přímo nad povlakovaným povrchem). Metody PACVD se využívá k výrobě tvrdých povlaků na ocelích a při výrobě elektronických prvků (Si_3N_4).

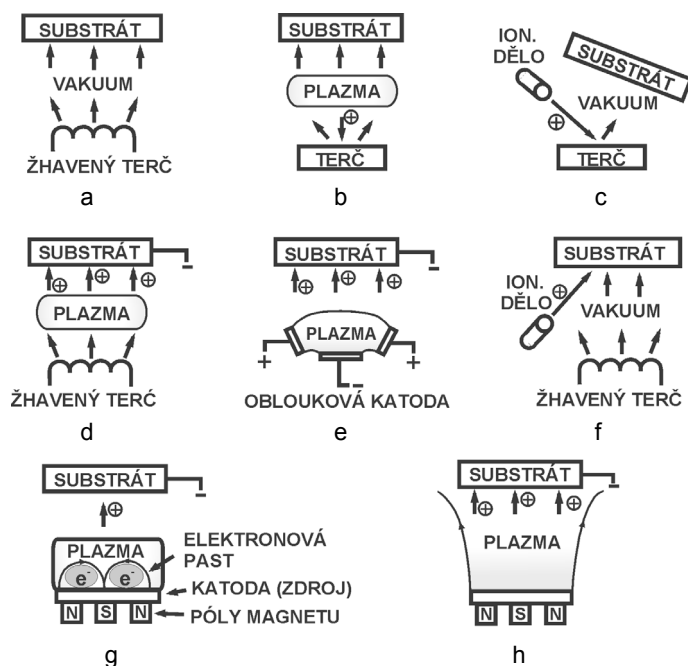
Vzhledem k tomu, že při povlakování CVD je nezbytné udržet vysokou teplotu substrátu, aby na povrchu mohla proběhnout chemická reakce, nelze tento postup použít na všechny druhy substrátů. Další nevýhodou je omezený rozsah prvků, majících sloučeniny v plynném skupenství. Proto v posledních letech získává převahu povlakování PVD, které nevyžaduje setrvání substrátu na vysoké teplotě a teplota povlakovacího procesu je celkově nižší.

2.2. Fyzikální depozice z plynné fáze

Při fyzikální depozici z plynné fáze je látka zvolená k povlakování uvolňována z kapalného nebo tuhého zdroje (terče) ve formě atomů nebo molekul, transportována ve formě páry nízkotlakým prostředím nebo plazmatem k substrátu, na jehož povrchu kondenzuje. Příklady procesů PVD jsou schematicky znázorněny na obr. 1. Obvykle se technologie PVD využívají k nanášení vrstev, jejichž tloušťka se pohybuje v rozmezí 10^{-3} až 10 μm , lze je rovněž použít k nanášení multivrstev, vrstev o proměnném složení, jakož i velmi silných vrstev (až mm). Na rozdíl od technik CVD se používají velmi nízké pracovní tlaky (<100 Pa). Technologii PVD lze nanášet širokou škálu anorganických vrstev (kovy, slitiny, směsi atd.) stejně jako některé organické vrstvy. Procesy PVD lze rozdělit zhruba do dvou základních kategorií – naprašování (obr. 1b,c) a napařování^{13,14} (obr. 1a).

Naprašování je proces založený na sekundární emisii iontů. Dochází při něm k přenosu kinetické energie z energetické částice (např. iontu), dopadající na pevný nebo kapalný zdroj (terč). To vede k vypuzení povrchových atomů nebo molekul do plynné fáze. Zdrojem energetických částic může být iontové dělo nebo plazma za nízkého tlaku (<0,5 Pa), ve kterém částice vypuzené z povrchu procházejí minimem srážek. Terč a substrát jsou umístěny ve vakuové komoře s tlakem 10^{-2} – 10^{-5} Pa. Terč (katoda) je připojen ke zdroji záporného přepětí a substrát je většinou umístěn proti terči. Jako terč se používají prvky, slitiny, směsi nebo chemické sloučeniny. Pokud jsou nanášeny sloučeniny (např. nitridy nebo karbidy), jsou v plazmatu přítomny částice reaktivního (pracovního) plynu (např. dusíku nebo acetyleny).

Vložením magnetického pole do systému získáme magnetronové naprašování (obr. 1g,h), vyznačující se výrazně vyšší účinností ionizace. Existuje několik prostorových uspořádání magnetronového povlakování. Může to být cylindrický, rovinný nebo magnetronový S-rozprašovač. Cylindrický magnetron je velice výhodný při vytváření rovnoměrných povlaků na velkých plochách, protože využívá dlouhé katody. Kromě toho je tato metoda účinná pro povlakování složitě tvarovaných předmětů. Kovové a dielektrické filmy se připravují při vyšších rychlostech nanášení s rovinným magnetronem. Magnetronem s S-rozprašovačem lze nejlépe vytvářet vrstvy na tepelně



Obr. 1. Schematické znázornění příkladů procesů PVD; (a) vakuové napařování, (b) plazmové napařování, (c) vakuové napařování, (d) iontové plátování s termálním zdrojem, (e) iontové plátování s obloukovým zdrojem, (f) depozice podporovaná iontovým svazkem (IBAD – Ion Beam Assisted Deposition), (g) napařování s rovnovážným magnetronem, (h) napařování s nerovnovážným magnetronem

citlivé substráty (např. elektronické součástky), neboť tato metoda umožňuje dobrou izolaci substrátu od plazmy. Magnetron může být dále ještě rovnovážný (obr. 1g) a nerovnovážný (obr. 1h), přičemž druhá z uvedených možností je výhodnější, protože umožňuje, aby se plazma lépe dostal k substrátu a povlakovací proces je tedy účinnější.

Při napařování se materiál převede do stavu páry různými způsoby zahřátí (odporově, indukčně, katodickým a anodickým obloukem, elektronovým paprskem nebo laserem). Napařování se provádí ve vakuu 10^{-3} – 10^{-8} Pa. Nevýhodou obloukového napařování je vznik drobných kapek během procesu nanášení, které negativně ovlivňují kvalitu povlaku. Tento problém lze odstranit použitím elektromagnetického filtru, který makročástice odstraní, ale zároveň dojde ke zpomalení procesu.

Smišeným PVD procesem je iontové plátování (Ion Plating); proces je občas nazýván též Ion Assisted Deposition (IAD), kdy dochází k vytváření atomárního filmu procesem, při kterém je povrch substrátu a/nebo nanášený film vystaven proudě částic s vysokou energií, dostatečnou k tomu, aby způsobila změny na rozhraní mezi filmem a substrátem. Může tak dojít ke změnám přilnavosti filmu, morfologie filmu, hustoty nebo napětí. Zdrojem nanášených částic může být napařování, napařování, plyn nebo pára. Iontové plátování lze uskutečnit v prostředí plazmatu, ze kterého pocházejí ionty bombardující substrát (obr. 1d,e), nebo ve vakuu. V takovém případě je zdrojem

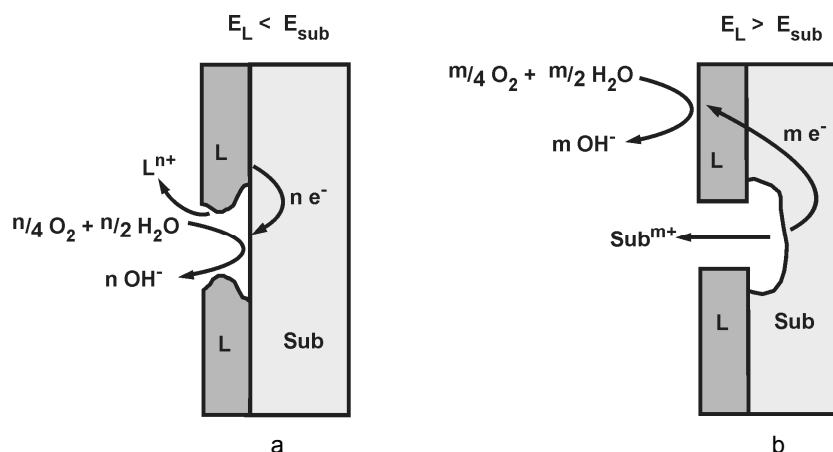
iontů „iontové dělo“ a tato konfigurace se často označuje jako Ion Beam Assisted Deposition (IBAD) (obr. 1f).

Existuje též řada hybridních procesů, např. spojením obloukové a magnetronové technologie vznikla metoda ABS (Arc Bond Sputtering), při které je adhezivní mezivrstva nanášena obloukovým napařováním. Na tuto vrstvu je pak další vrstva napařována magnetronem¹².

Velká přizpůsobivost procesů PVD umožňuje nanášet celou řadu materiálů, včetně kovů, slitin, polovodičů, supravodičů, polymerů a připravovat různé typy kompozitů (vláknový, částicový). Každá z uvedených metod má svoje výhody a nevýhody a je třeba zvážit další použití povlakovaného předmětu a zvolit vhodný postup nanášení.

3. PVD vrstvy a jejich korozní vlastnosti

Tvrdé PVD vrstvy (nitridy, karbidy, karbonitridy, oxidy...) jsou nanášeny na různé typy substrátů (ocelí, sklo, plasty...) za účelem zlepšení jejich funkčních či estetických vlastností. Povlakováním lze měnit ve velmi širokém spektru povrchové vlastnosti předmětu, které často zásadně ovlivňují i jeho vlastnosti funkční. Jedná se o vlastnosti optické (barva, lesk, absorpce záření), přes změny vlastností chemických (korozní odolnost, rozpustnost aj.), až po změny vlastností elektrických (vodivost), či mechanických (tvrdost, koeficient tření aj.). Rozmanitost vlastností ovlivnitelných nanášením vhodného povlaku se



Obr. 2. Obecná zjednodušená schémata korozního procesu s kyslíkovou depolarizací, probíhajícího v systému vodivý porézní povlak (L) – kovový substrát (Sub) o různé elektrochemické ušlechtilosti; (a) substrát ušlechtilejší než povlak – v pórech probíhá preferenčně katodický děj, (b) povlak ušlechtilejší než substrát – anodický děj probíhá preferenčně v pórech

odráží i v širší aplikačních možnostech: od ochrany povrchů a funkce dekorativní, přes zvyšování životnosti nástrojů a součástí ve strojírenství a zdravotnictví, až po optické filtry či mikroelektroniku.

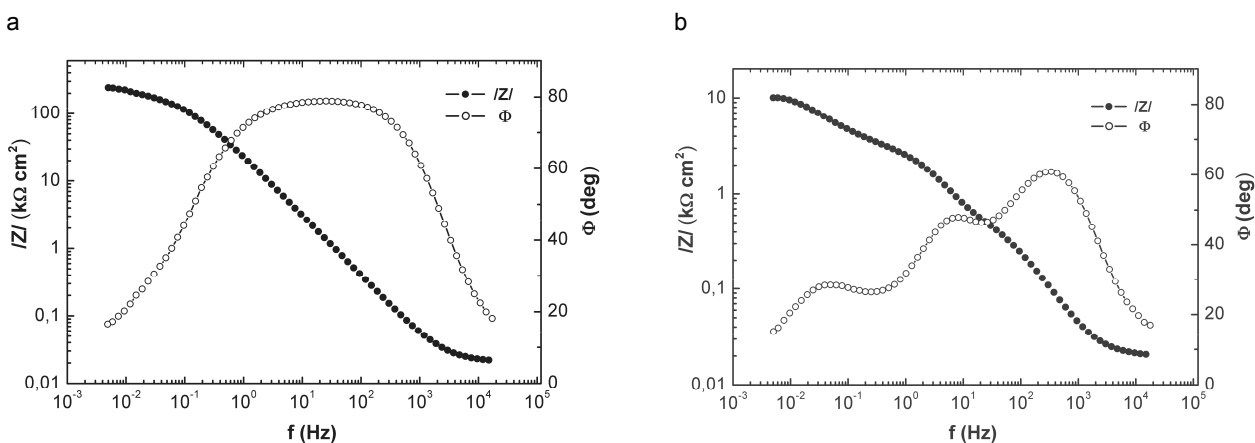
Nejčastěji sledované parametry vrstev PVD zahrnují tloušťku, přilnavost k substrátu, odolnost vůči otěru, odolnost povlaku vůči korozi a poréznost. Z hlediska korozních charakteristik PVD je právě poréznost kritickým parametrem. Řada vrstev se vyznačuje sloupcovou strukturou (např. vrstvy na bázi nitridu titanu¹⁵), pro niž je typická poréznost vertikální vůči povrchu¹³. Důsledkem je relativně snadná penetrabilita vrstvy elektrolytem a následný rozvoj koroze substrátu. Poréznost multivrstev bývá nižší, neboť vrchní vrstva často uzavře póry ve vrstvě podložní. Dalším problémem PVD vrstev mohou být poruchy vzniklé během nanášení – vměstky nebo makropóry (tzv. „pinholes“) o průměru často až desítek mikrometrů. Jejich přítomnost vede k velmi rychlému koroznímu napadení. Z korozního hlediska důležitou vlastností většiny tvrdých PVD vrstev (tedy vrstev na bázi uhlíku, nitridů, karbidů, boridů a případně oxidů chromu, titanu a zirkonia) je jejich vyšší elektrochemická ušlechtilost vůči substrátu z běžných ocelí. V jejím důsledku představují tyto vrstvy sice bariérovou, ale nikoliv elektrochemickou ochranu proti korozi (obr. 2a). Kapilární kondenzace vlhkosti či průnik elektrolytu pórem vede pak většinou k rozvoji korozního napadení, urychlenému lokálními galvanickými články mezi povlakem, chovajícím se jako katoda a méně ušlechtilým substrátem, tvořícím dno póru a majícím anodické chování. Vysoký poměr plochy katody ku anodě pak může vést k vysoké proudové hustotě na anodě, a tedy k vysoké korozní rychlosti. Často dochází během relativně krátké expozice k podkorodování vrstvy PVD a její delaminaci. Výjimku tvoří vrstvy PVD na bázi hliníku, které jsou naopak většinou elektrochemicky méně ušlechtilé než ocel a jsou tedy v zásadě schopny poskytovat ocelovému

substrátu elektrochemickou ochranu podobným způsobem jako vrstvy zinku či kadmia (obr. 2b).

Ke studiu korozních vlastností vrstev PVD bývají aplikovány klasické expoziční korozní testy (např. expozice v solné mlze nebo v kondenzační komoře), velmi často se užívají elektrochemické metody. Uvádí se¹⁶, že při stanovení porozity mají elektrochemické metody výhodu před rastrovací elektronovou mikroskopií, která není schopna mikropóry identifikovat. Z elektrochemických metod lze zmínit např. měření korozního potenciálu, měření korozního šumu, stejnosměrné techniky (měření polarizačního odporu lineární polarizací, měření polarizačních křivek) nebo střídavé techniky (elektrochemická impedanční spektroskopie – EIS). Použití poslední uvedené techniky pro studium přenosového chování porézních materiálů bylo popsáno již před více než čtyřiceti lety^{17,18}. Aplikace impedanční spektroskopie na studium korodujících substrátů pokrytých povlakem PVD přináší řadu výhod, umožňuje např. okamžitou identifikaci průniku elektrolytu póry, sledování rozvoje důlkové koroze substrátu na dně pórů i dalších dějů, souvisejících např. s přenosem hmoty během korozních dějů (obr. 3).

3.1. Povlaky na bázi titanu a jeho sloučenin

Čistý titan sice patří k elektrochemicky málo ušlechtilým prvkům, je ovšem velmi snadno pasivovatelný. Pasivní vrstva na titanu je složena obvykle z rutilu (nicméně i další modifikace oxidu titaničitého mají ochranné vlastnosti) a vyznačuje se většinou značnou homogenitou a chemickou odolností. Nejběžnější sloučeninou titanu nanášenou procesem PVD je bezesporu nitrid. Má vynikající tvrdost a ořezuvzdornost a vysoce estetický zlatolesklý vzhled, a je tak předurčen i k dekorativním aplikacím. Vrstvy na bázi nitridu titanu se často aplikují na namáhané



Obr. 3. Bodeho diagramy impedance (tj. závislost modulu impedance a úhlu fázového posunu na frekvenci) měřené ve 3% NaCl při 20 °C, substrát uhlíková ocel, PVD povlak CrCxNy o tloušťce 2,4 μm; (a) expozice 3 h – dosud nedošlo k průniku elektrolytu póry, substrát je intaktní. (b) expozice 10 h – koroze substrátu v pórech povlaku, korozní děj řízen difúzí korozními produkty (cit.⁷⁴)

nástroje, hroty vrtáků, řezné nástroje apod. Mezi potenciálně významné technické aplikace patří depozice povlaku TiN na povrch lopatek parních turbín. Vysoká tvrdost TiN vede ke zvýšení odolnosti vůči korozně-eroznímu napadení, způsobenému mokrou párou^{19,20}.

Elektrochemickými vlastnostmi titanových povlaků se zabývala celá řada autorů. Creus a spol. sledovali elektrochemické vlastnosti Ti povlaku²¹ a zjistili, že hodnoty potenciálu klesají od hodnot blízkých koroznímu potenciálu pasivního titanu (–380 mV vůči nasycené kalomelové elektrodě (SCE)) až na –550 mV vs. SCE, což jsou hodnoty blízké koroznímu potenciálu oceli v mořské vodě. Další vývoj potenciálu je podobný jako u oceli, což potvrzuje, že vrstva je porézní a dochází k degradaci základního materiálu. Korozní potenciál oceli pokryté titanovým povlakem PVD se po 15 dnech v mořské vodě pohybuje okolo –560 mV vs. SCE. Tento střední korozní potenciál je výsledkem koroze oceli pod titanovou vrstvou²².

Korozní odolnost uhlíkové a korozivzdorné oceli s povlakem TiN studovali Liu a spol.²³. Ukázalo se, že metoda EIS je vhodná při stanovení korozních vlastností a kvality povlaku TiN naneseném na korozně aktivním substrátu (uhlíková ocel). Využitelnost této metody pro sledování korozních vlastností vrstvy TiN na pasivním substrátu (nerez ocel) je z důvodu podobnosti odezvy povlaku a substrátu omezená.

Vzhledem k tomu, že metoda EIS je nedestruktivní, umožňuje následná dlouhodobá měření. Modelováním EIS spekter vzorků s různou dobou expozice v korozním prostředí umožňuje sledovat změnu korozní odolnosti oceli s povlaky PVD (cit.^{15,24–26}).

Senna a spol. prováděli zkoušky povlaků Ti_xN_y s proměnlivým obsahem uhlíku a dusíku. Povlak s vyšším obsahem uhlíku je tvrdší a vykazuje lepší adhezi, ale zároveň s rostoucím obsahem uhlíku klesá korozní odolnost. Důvodem je evidentně rostoucí poréznost a tedy vyšší hustota korozního poškození v těchto povlácích²⁷.

Rudjenja a spol. studovali vliv předúpravy nitridací na korozní odolnost TiN. Ukázalo se, že takto předupravené vzorky jsou odolnější proti koroznímu napadení²⁸. Odolnost povrchu povlaků TiN proti oxidaci je možné zvýšit implantací hliníku do vrstvy. Implantace vede k vytvoření nových fází, (TiAl)N nebo AlN, v povrchové vrstvě²⁹. O nich bude pojednáno v odstavci 3.5. Rovněž implantace chromu do vrstvy nitridu titanu ovlivňuje pozitivně korozní vlastnosti^{30,31}.

3.2. Povlaky na bázi chromu a jeho sloučenin

Ochranné vlastnosti vrstev na bázi chromu a jeho sloučenin jsou podobné jako v případě titanových vrstev způsobené tím, že povlak je korozně odolnější než ocel. Tato vlastnost je opět spojena s vyšší elektrochemickou ušlechtilostí, a tudíž jakékoliv poškození nebo nehomogenita snižují korozní odolnost systému.

Studium morfologie a korozní odolnosti TiN a CrN pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, rentgenové difrakce (XRD) a EIS odhalilo, že povlaky na bázi chromu mají hutnější, jemně zrnitou strukturu a menší poréznost než vrstvy na bázi titanu a jejich protikorozní ochrana je tak lepší¹⁵. Jestliže vzniknou korozně aktivní důlky pod povlakem nitridu titanu³², dochází k jejich rozšiřování mnohem rychleji než u CrN.

Hodnoty elektrodových kapacit získané pomocí impedančních měření prováděných na PVD vrstvách chromu a titanu, nanesených na inertním substrátu, sloužily k odhadu skutečného povrchu povlaku PVD. Vzhledem k tomu, že velikost skutečného povrchu závisí významně na hustotě a velikosti pórů, lze těchto dat využít k odhadu poréznosti³³. Byla též nalezena souvislost morfologie povrchu vrstev PVD a jejich korozní odolnosti. Elektrochemická měření potvrdila, že vrstvy CrN poskytují podstatně nižší ochranu ocelovému substrátu, než multivrstva CrN/

NbN. Důvodem je již výše uvedená nižší hustota defektů, postupujících multivrstvou až k substrátu³⁴.

XRD a elektrochemická měření na vrstvách Cr, Cr₂N a CrN nanášených pomocí katodového oblouku prokázala souvislost jejich mikrostruktury a protikorozních ochranných schopností³⁵. Vrstvy CrN vykázaly nejnižší poréznost.

Výsledky elektrochemických měření ukázaly, že povlaky na bázi karbonitridu chromu mají až o dva řády vyšší poréznost než povlaky nitridu chromu. V případech obou typů vrstev došlo při měření k delaminaci povlaku, způsobené lokální korozí³⁶.

Impedanční spektroskopie byla aplikována též ve formě měření v elektrochemické mikrocele o rozlišení 10 μm ke studiu chování defektů ve vrstvách CrN_x a TiC_xN_y (cit.^{37,75}).

3.3. Povlaky na bázi zirkonia a jeho sloučenin

Korozní zkoušky povlaků Zr, ZrN a ZrN/Zr ukázaly, že dvouvrstvý povlak ZrN/Zr má lepší korozní odolnost než jednoduché vrstvy³⁸.

Milošev a spol.³⁹ porovnávali chování povlaků ZrN, TiN a CrN, přičemž zjistili, že povlaky ZrN vykazují podobnou kinetiku a průběh atmosférické oxidace jako povlaky TiN. Bylo zkoumáno též korozní chování povlaků ZrB a ZrBN a možnost jejich využití v protikorozní ochraně⁴⁰. Povlak ZrB je v porovnání s CrN a TiN méně kompaktní a hutný a jeho struktura se vyznačuje vysokou hustotou heterogenit (tj. vměstků, důlků, pórů). Důsledkem je malá korozní odolnost tohoto povlaku. Struktura povlaku ZrBN vykazovala nižší hustotu heterogenit, a tedy lepší korozní odolnost než ZrB, problematické oblasti představovaly pouze hranice makročásteček a důlků. Pro povlaky na bázi zirkonia platí stejné pravidlo jako u TiN a CrN – jsou elektrochemicky ušlechtlejší než běžné oceli a poškozování povlaku většinou vede k intenzivní korozí substrátu a následně až k delaminaci povlaku⁴².

3.4. Povlaky na bázi uhlíku

V poslední době vzrostla obliba vrstev PVD na bázi uhlíku^{43–49} označovaných často jako vrstvy DLC (diamond like carbon). Tyto povlaky jsou vyhledávány pro svoje zvláštní vlastnosti: vysokou tvrdost, dobrou tepelnou vodivost, vynikající tribologické vlastnosti, chemickou inertnost a biokompatibilitu. V závislosti na podmínkách povlakování mohou mít grafitovou, diamantovou nebo polymerní strukturu. Vrstvy s polymerní strukturou obsahují často značné množství vodíku a jsou označovány jako tzv. vrstvy C:H. Přípravují se pomocí plazmové depozice (PECVD) při nízkých teplotách (již 100 °C). Zároveň bohužel vykazují vysoké pnutí a horší adhezi k některým materiálům. Poslední dobou se zkoumá možnost nanášení vrstev DLC s příměsí, např. křemíkem, který podstatně zlepšuje adhezi a tepelnou odolnost, nebo fluorem, zlepšujícím smáčivost. Vynikající vlastnosti jsou uváděny u vrs-

tev DLC dopovaných karbidem wolframu, které se vyznačují výbornou adhezí k oceli, vysokou pružností a vynikajícími tribologickými vlastnostmi⁵⁰.

3.5. Povlaky na bázi hliníku

Hliník se často užívá jako součást lázni pro žárové zinkování oceli (tj. zinkování ponorem do roztavené směsi zinku a hliníku). Žárové povlaky zinek–hliník poskytují dobrou galvanickou ochranu a jejich úbytky jsou výrazně nižší než úbytky povlaků čistého zinku. Rovněž vrstvy PVD hliníku mají výhodné elektrochemické vlastnosti. Za většiny podmínek poskytují substrátu z běžné uhlíkové oceli galvanickou ochranu, neboť působí v podstatě jako obětovaná anoda. Výhodné elektrochemické chování a relativně dobrá protikorozní odolnost vede k tomu, že povlaky PVD na bázi hliníku jsou považovány za potenciální náhradu kadmiování^{51,52}. Při nanášení hliníku procesem PVD vzniká amorfní a dobře přilnavý povlak. Jeho protikorozní ochranné vlastnosti závisí, podobně jako u titanu, na vytvoření pasivního oxidového filmu na povrchu. Tento oxidický film se skládá ze dvou vrstev: vnitřní tenké vrstvy, která je v přímém kontaktu s kovem (bariérový film) a vnější porézní vrstvy s hexagonální strukturou zrn. Anodické chování vrstev PVD hliníku vůči substrátu z uhlíkových a nízkolegovaných ocelí potvrdily dlouhodobé expoziční testy v prostředí roztoku NaCl. Vlivem tvorby galvanického článku mezi ocelí a hliníkem dochází k rozpouštění hliníkové vrstvy. Rozpouštění se projevuje tvorbou, růstem a rozšiřováním pórů^{21,53–55}.

Podstatného zlepšení korozních vlastností lze dosáhnout nanášením multivrstev Ti/Al. Titan jako mezivrstva se zdá být velmi dobrým řešením, neboť galvanické články ocel–titan a titan–hliník jsou mnohem měkčí než článek ocel–hliník. Současně se titan ukazuje jako nevhodná poslední vrstva, neboť jeho značná poréznost vede k intenzivní korozí podložní hliníkové vrstvy⁵⁶.

Velmi rozsáhlé výzkumné aktivity jsou zaměřeny na zlepšení vlastností hliníkových vrstev PVD přidávkem dalších složek. Patří sem např. iontově napařované povlaky s přidávkem hořčíku, vyznačující se vysokou rychlostí nanášení a velmi dobrou přilnavostí k ocelovému substrátu^{57,58}. Dobré korozní vlastnosti z hlediska bodové koroze vykazoval již při velmi nízké tloušťce směsný povlak hliníku s 10 % hořčíku. Další variantou představuje hliníkový povlak s příměsí molybdenu⁵¹. Kombinací několika vrstev s různým obsahem molybdenu lze vytvořit povrchovou ochranu, která je z hlediska korozních, mechanických i tribologických vlastností schopna zastoupit kadmium.

Jinou možností, jak zlepšit korozní a mechanickou odolnost hliníkového povlaku, představuje příměs chromu nebo titanu. Korozní chování substrátu s Al–Cr povlaky výrazně závisí na obsahu chromu. Při obsahu Cr 18 % poskytuje oceli katodickou ochranu zajištěnou rozpouštěním hliníku. Zvyšující se obsah chromu zvyšuje vlastní korozní odolnost povlaku PVD. Současně se jeho korozní potenciál posunuje do kladnějších hodnot a snižuje se účinnost katodické ochrany^{52,59}.

Kromě povlaků kovového hliníku je vzhledem ke svým zajímavým vlastnostem častým objektem korozního výzkumu i nitrid hliníku. Vrstvy této sloučeniny jsou elektrickým izolátorem, jsou chemicky inertní a do určité tloušťky (desetiny μm) jsou průhledné. Měření impedančních spekter ukázala, že použití podkladové vrstvy (chemicky nebo galvanicky nanášený nikl a PVD nanášený titan) pod povlak PVD nitridu hliníku značně zlepšuje korozní odolnost systému⁶⁰. U této kombinace vrstev byl z hlediska ochrany proti korozi pozorován synergický efekt, neboť nízkofrekvenční hodnoty impedance multivrstev AlN/Ni nebo AlN/Ti měřené v 0,5 M NaCl jsou výrazně vyšší než prostý součet hodnot naměřených na jednotlivých vrstvách.

Z nitridů obsahujících hliník je v literatuře nejvíce informací o (Ti,Al)N. Elektrochemické údaje získané pro (Ti,Al)N jsou velmi podobné hodnotám TiN povlaků. Z impedančních spekter je zřejmé, že povlaky nejsou příliš kompaktní a obsahují defekty, které představují základ pro lokální korozní napadení⁶².

Z korozního hlediska zajímavé vlastnosti vykazují povlaky s proměnlivým chemickým složením v závislosti na vzdálenosti od substrátu (tzv. „gradientní vrstvy“). Lze je připravit celkem jednoduše, prostou změnou koncentrace reaktivního plynu (dusíku v případě nitridů) během procesu nanášení. Jako u ostatních vrstev PVD ovlivňuje vlastnosti jednovrstvého i gradientního povlaku (Ti,Al)N napětí použité při nanášení. S jeho růstem klesá počet mikročástic na povrchu a snižuje se tvrdost díky poklesu obsahu hliníku. Vlastnosti ovlivňuje také tlak dusíku v povlakovacím zařízení^{63,64}. Rovněž porovnání vlastností povlaků (Ti,Al)N a (Cr,Al)N potvrdilo, že jejich strukturu významně ovlivňuje tlak dusíku při nanášení. Obecně platí, že povlaky (Ti,Al)N mají strukturu s jemnějším zrnem⁶⁵.

3.6. Další typy povlaků

Z praktického hlediska jsou velmi zajímavé povlaky karbidů wolframu, vyznačující se značnou tvrdostí, ořezávací tvrdostí, pevností, výbornými tribologickými vlastnostmi, ale i určitou plasticitou. Korozní odolnost vrstev karbidu wolframu byla rovněž zjišťována elektrochemickými metodami⁶⁶. Míra poréznosti byla stanovena z výsledků měření EIS. I v případě povlaků karbidu wolframu koroze substrátu silně závisí na poréznosti povlaku. Elektrolyt proniká póry až na ocelový substrát a za přítomnosti chloridů dochází k lokálnímu koroznímu napadení.

Řada studií^{67–69} byla prováděna na multivrstvách WC-(Ti_{1-x}Al_x)N a WC-(Cr_{1-x}Al_x)N. Tyto vrstvy se vyznačují tzv. „supermřížkovou“ (superlattice) strukturou – periodicky se opakující mikrovrstvy o tloušťce 5–25 nm jsou součástí společně jednotné supermřížky. Výhodou této struktury je vyšší tvrdost i pevnost v porovnání s jednoduchými vrstvami o stejném složení. Uvedené supermřížkové povlaky se vyznačují rovněž relativně nízkou porézností a dobrou korozní odolností. Z korozního hlediska je ovšem

nevýhodné, že tyto povlaky jsou – vzhledem k nízkému obsahu hliníku – elektrochemicky ušlechtilější než substrát z uhlíkové oceli.

Pokusy prováděné s vrstvami hořčiku⁷⁰, nanesenými magnetronovým naprašováním, prokázaly, že tlak pracovního plynu (argonu) a napětí významně ovlivňují morfologii a strukturu vrstev. Analýza vrstev provedená rentgenovou difrakcí potvrdila vznik jemnějších struktur s převládající orientací krystalů ve směru [002] při vyšších tlacích a nízkých napětích. Tento typ vrstev má podstatně lepší korozní vlastnosti než hořčikový ingot, použitý ke srovnání.

Značnou chemickou odolností se vyznačují některé PVD povlaky obsahující kyslík. Byly např. testovány povlaky oxidů hliníku, chromu a křemíku a sloučenin TiNO a TiCNO nanesené na korozivzdorné oceli. Bylo zjištěno, že značně zvyšují odolnost substrátu proti důlkové korozi a současně snižují koeficient přestupu tepla⁷¹.

Elektrochemickými testy bylo zjištěno, že vrstvy TiC/Ni-Ti a WC-12Co, nanesené na oceli, jsou odolné proti korozi v mořské vodě⁷².

Pro speciální aplikace jsou často vyvíjeny povlaky, skládající se z vrstev, nanesených odlišnými metodami, např. PVD vrstvy chromu a titanu nanesené na substrátech C/C-SiC, nanesených chemickou depozicí⁷³. Díky nízké hustotě a vysoké pevnosti je uhlík velice atraktivním konstrukčním materiálem. Uhlíkové kompozity se používají např. jako tepelná clona pro kosmické lodě, výměníky tepla, turbinové motory atd. Použití uhlíkových vrstev je omezeno malou odolností uhlíku vůči oxidaci. Jednou z možností, jak zlepšit stálost uhlíku v oxidačním prostředí, je nanesení vrstvy CVD s obsahem karbidu křemíku. Ten je chemicky velmi stabilní, má však bohužel jinou tepelnou roztažnost než substrát. To může při tepelných změnách vést k tvorbě prasklin. V uvedené studii bylo testováno řešení, spočívající v překrytí vrstvy karbidu křemíku tenkou vrstvou PVD chromu nebo titanu.

4. Závěr

Vzhledem ke značné různorodosti povlaků, které lze nanášet PVD procesy a velké variabilitě podmínek při nanášení, je v současné době možno vytvořit vrstvy PVD vyznačující se širokým spektrem vlastností – od povlaků velmi tvrdých a pevných s výbornými tribologickými vlastnostmi, dobrou elektrickou vodivostí a značnou korozní odolností až po povlaky měkké, případně elektrochemicky méně ušlechtilé.

Významný je přínos technologií PVD z ekologického hlediska, procesy PVD jsou totiž v podstatě bezodpadové. Použití vrstev PVD jako plnohodnotné náhrady klasických protikorozních povlaků (zinek, kadmium atd.) je dosud do určité míry limitováno jednak ekonomickými faktory, ale zejména některými negativními vlastnostmi povlaků PVD. Nejběžnější povlaky na bázi karbidů a nitridů titanu a chromu se vyznačují např. porézností a vyšší elektrochemickou ušlechtilostí vůči běžné konstrukční oceli. Tato

kombinace vlastností vede při dlouhodobé expozici v korozivním prostředí k rozvoji korozí ocelového substrátu v pórech. V současné době se zdá, že pro účely protikorozní ochrany budou perspektivnější povlaky na bázi hliníku. Jsou většinou elektrochemicky méně ušlechtilé než běžné oceli a jsou tedy schopny poskytnout ocelovému substrátu určitý stupeň galvanické ochrany. Za perspektivní se považují např. povlaky hliníku s příměsí molybdenu, nebo vícevrstvé povlaky titan–hliník. O těchto povlacích se uvažuje jako o potenciální budoucí náhradě klasických kadmiových protikorozních povlaků.

Seznam zkratk

PVD	fyzikální nanášení z plynné fáze (Physical Vapour Deposition)
CVD	chemické nanášení z plynné fáze (Chemical Vapour Deposition)
TCVD	tepelné CVD (Thermal CVD)
PACVD	plazmatem aktivované CVD (Plasma Activated CVD)
PECVD	plazmatem aktivované CVD (Plasma Enhanced CVD)
IAD	iontově podporované nanášení (Ion Assisted Deposition)
IBAD	nanášení podporované iontovým svazkem (Ion Beam Assisted Deposition)
ABS	nanášení kombinující obloukovou a magnetronovou technologii (Arc Bond Sputtering)
EIS	elektrochemická impedanční spektroskopie (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
XRD	rentgenová difrakce (X-Ray Diffraction)
DLC	uhlík podobný diamantu (Diamond Like Carbon)

Tento text vznikl v rámci projektů MŠMT 6046137304 a MPO FD-K3/011.

LITERATURA

- Grove W. R.: Phil. Trans. Royal. Soc. 142, 87 (1852).
- Faraday M.: Phil. Trans. Royal. Soc. 147, 145 (1857).
- Wright A. W.: Am. J. Sci. Arts 13, 49 (1877).
- Edison T. A.: *Art of Plating One Material on Another*, U.S. Patent n. 526147 (1894).
- Edison T. A.: *Process of Duplicating Phonograms*, U.S. Patent n. 484582 (1892).
- Mattox D. M.: *The Foundations of Vacuum Coating Technology*, Noyes Publications, William Andrew Publishing, Norwich (2003).
- Penning F. M.: Physica (Utrecht) 3, 873 (1936).
- Bradley D. E.: Brit. J. Appl. Phys. 5, 65 (1954).
- Sawyer W. E., Man A.: U.S. Patent n. 229335 (1880).
- Mattox D. M.: Electrochem. Technol. 2, 295 (1964).
- Military Specification MIL-C-8837-ASG, 3 *Vacuum Cadmium Plating* (1958).
- Valter J., Vyskočil J.: Strojárstvo 9, 82 (2000).
- Bohnet M. (ed.): *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7.th edition, J. Wiley, Weinheim 2005.
- Window B.: Surf. Coat. Technol. 71, 93 (1995).
- Liu C., Leyland A., Bi Q., Matthews A.: Surf. Coat. Technol. 141, 164 (2001).
- Mäntylä A., Kettunen T.: J. Vac. Sci. Technol. A4(6), 2911 (1986).
- De Levie R.: Electrochim. Acta 8, 751 (1963).
- De Levie R.: Electrochim. Acta 9, 1231 (1964).
- Lee M. K., Whung W., Rhee Ch. K., Lee W. J.: Metall. Mater. Trans. A30(4), 961 (1999).
- Böhmová V., Jiříček I., Olyšar K.: *Corrosion Resistance of PVD Coatings on Stainless Steel Substrate*, Workshop „6th Sheffield ABS Days“, Sheffield, UK, (2000).
- Creus J., Idrissi H., Mazille H., Charier C., Jacquot P.: *1st Online Corr. Conf. „Intercorr96“*, Houston, USA (1996).
- Avers J. D., Schaefer R. J., Bojar F. D., McCafferty E.: Corrosion 37, 55 (1981).
- Liu C., Leyland A., Lyon S., Matthews A.: Surf. Coat. Technol. 76–77, 623 (1995).
- Liu C., Bi Q., Leyland A., Matthews A.: Corros. Sci. 45, 1243 (2003).
- Liu C., Bi Q., Leyland A., Matthews A.: Corros. Sci. 45, 1257 (2003).
- Liu C., Leyland A., Lyon S., Matthews A.: Surf. Coat. Technol. 76–77, 623 (1995).
- Senna L. F., Achete C. A., Hirsch T., Freire Jr. F. L.: Surf. Coat. Technol. 94–95, 390 (1997).
- Rudnja S., Leygraf C., Pan J., Kulu P., Talimets E., Mikli V.: Surf. Coat. Technol. 114, 129 (1999).
- Zhou Q. G., Bai X. D., Xue X. Y., Chen X. W., Xu J., Wang D. R.: Surf. Coat. Technol. 191, 212 (2005).
- Penttinen I. M., Korhonen A. S., Harju E., Turkia M. A., Forsén O., Ristolainen E. O.: Surf. Coat. Technol. 50, 161 (1992).
- Jenh H. J., Thiergaren F., Ebersbalm E., Fabian D.: Surf. Coat. Technol. 50, 45 (1991).
- Liu C., Bi Q., Matthews A.: Corros. Sci. 43, 1953 (2001).
- Robyr C., Agarwal P., Mettraux P., Landolt D.: Thin Solid Films 310, 87 (1997).
- Tomlinson M., Lyon S. B., Hovsepian P., Munz W.-D.: Vacuum 53, 117 (1999).
- Ahn S. H., Choi Y. S., Kim J. G., Han J. G.: Surf. Coat. Technol. 150, 319 (2002).
- Merl D. K., Panjan P., Čekada M., Maček M.: Electrochim. Acta 49, 1527 (2004).
- Polaská M., Hamelmann T., Moehring A., Lohrengel M. M.: Electrochim. Acta 47, 2127 (2002).
- Chou W. J., Yu G. P., Juany J. H.: Surf. Coat. Technol. 167, 59 (2003).
- Milošev I., Strehblow H. H., Navinšek B.: Thin Solid Films 303, 246 (1997).
- Ürgen M., Çakir A. F., Eryilmaz O. L., Mitterer C.: Surf. Coat. Technol. 71, 60 (1995).
- Schulz U., Schmücker M.: Mat. Sci. Eng. A276, 1

- (2000).
42. Hass D. D., Slifka A. J., Wadley H. N. G.: *Acta Mater.* 49, 973 (2001).
 43. Grill A.: *Diamond Relat. Mater.* 8, 428 (1999).
 44. Vercammen K., Haefke H., Gerbig Y., Van Hulsel A., Pflüger E., Meneve J.: *Surf. Coat. Technol.* 133, 466 (2000).
 45. Zajíčková L., K. Veltruská, Tsud N., Franta D.: *Vacuum* 61, 269 (2001).
 46. Voevodin A. A., Schneider J. M., Caperaa C., Stevenson P., Matthews A.: *Ceram. International* 22, 1 (1996).
 47. Zeng A., Liu E., Zhang S., Tan S. N., Hing P., Annergren I. F., Gao J.: *Thin Solid Films* 426, 258 (2003).
 48. Zeng A., Liu E., Annergren I. F., Tan S. N., Zhang S., Hing P., Gao J.: *Diamond Relat. Mater.* 11, 160 (2002).
 49. Liu Z. H., Lemoine P., Zhao J. F., Zhou D. M., Mailley S., McAdams E. T., Jaguáre P., McLaughlin J.: *Diamond Relat. Mater.* 7, 1059 (1998).
 50. Gahlin R., Larsson M., Hedenqvist P.: *Wear* 249, 302 (2001).
 51. Bielawski M.: *Surf. Coat. Technol.* 179, 10 (2004).
 52. Steyer P., de Araujo P., Millet J.-P., Damond E., Stauder B., Jacquot P., Veysiere G.: *Proc. of Eurocorr 2003, European Corrosion Federation, 28.9.–2.11.2003, Budapest, Budapest* 2003.
 53. Creus J., Idrissi H., Mazille H., Sanchette F., Jacquot P.: *Thin Solid Films* 346, 150 (1999).
 54. Vacandio F., Massiani Y., Gravier P., Rossi S., Bonora P. L., Fedrizzi L.: *Electrochim. Acta* 46, 3827 (2001).
 55. Vacandio F., Massiani Y., Eyraud M., Rossi S., Fedrizzi L.: *Surf. Coat. Technol.* 137, 284 (2001).
 56. Charrier C., Jacquot P., Denisse E., Millet J. P., Mazille H.: *Surf. Coat. Technol.* 90, 29 (1997).
 57. Navinšek B., Panjan P., Milošev I.: *Surf. Coat. Technol.* 116–119, 476 (1999).
 58. Shedden B.A., Samandi M., Windows B.: *Surf. Coat. Technol.* 97, 557 (1997).
 59. Creus J., Billard A., Sanchette F.: *Thin Solid Films* 466, 1 (2004).
 60. Vacandio F., Massiani Y., Gravier P., Rossi S., Bonora P. L., Fedrizzi L.: *Electrochim. Acta* 46, 3827 (2001).
 61. Vacandio F., Massiani Y., Eyraud M., Rossi S., Fedrizzi L.: *Surf. Coat. Technol.* 137, 284 (2001).
 62. Souto R. M., Alanyali H.: *Corros. Sci.* 42, 2201 (2000).
 63. PalDey S., Deevi S. C.: *Mater. Sci. Eng., A* 361, 1 (2003).
 64. Bujak J., Walkowicz J., Kungsiński J.: *Surf. Coat. Technol.* 180, 150 (2004).
 65. Wuhner R., Yeung W. Y.: *Skripta Materialia* 50, 1461 (2004).
 66. Collazo A., Nóvoa X. R., Perez C.: *Electrochim. Acta* 44, 4289 (1999).
 67. Ahn S. H., Yoo J. H., Choi Y. S., Kim J. G., Han J. G.: *Surf. Coat. Technol.* 162, 212 (2003).
 68. Ahn S. H., Yoo J. H., Kim J. G., Han J. G.: *Surf. Coat. Technol.* 163–164, 611 (2003).
 69. Lee J. H., Ahn S. H., Kim J. G.: *Surf. Coat. Technol.* 190, 417 (2005).
 70. Lee M. H., Bae I. Y., Kim K. J., Moon K. M., Oki T.: *Surf. Coat. Technol.* 169–170, 670 (2003).
 71. Arezzo F.: *Eur. Comm. Monograph*, 669.14/ EUR/116658, 83 (1997).
 72. Guilemany J. M., Fernández J., Paco de J. M., Sanchez J.: *Surf. Engineering* 14, 133 (1998).
 73. Roos E., Maile K., Lyntovich A., Lauf S., Kockelmann H., Gusko A.: *Mater. Sci. Eng., A* 271, 503 (1999).
 74. Pazderová M., Macák J., Malý P., Jiříček I., Machníková E., Novotný V., Vošta J.: *Konference AKI, Znojmo, 19–21. října 2004, Sborník přednášek (CD) (Joska L., ed.)*.
- J. Macák^a, M. Pazderová^b, I. Jiříček^a, P. Malý^b, K. Olyšar^c, L. Cvrček^c, and J. Vošta^a** (^a*Institute of Chemical Technology, Prague*, ^b*Research and Test Institute for Aeronautics, Prague*, ^c*HVM Plasma Ltd, Prague*): **Corrosion Properties of Physically Deposited Thin Coatings (PVD coatings)**
- Sputtering, the first invented physical vapour deposition (PVD) coating technology has been known for more than 150 years. Although the PVD and related technologies have been commercialized for over 70 years, their expansion in the last 20 years has become enormous – from decorative and cutting tool to special optical applications and microelectronics. This is due to their excellent properties such as chemical inertness, hardness, tribological, tribochemical and optical properties. In many applications the PVD coatings are exposed to corrosive environments. Moreover, PVD coatings of environment-friendly nature are often considered to be potential successors of cadmium-based anticorrosion coatings. This fact promotes numerous studies of corrosion properties of thin coatings. Hard coatings (including nitrides, carbides and oxides) are usually more corrosion-resistant than the base material. Some of them (e.g. titanium nitride, the most common PVD coating) have columnar microstructure which brings about the possibility of high micropore density. In local defects and/or pores, local corrosion can be promoted by galvanic effects. As a result, this type of hard coatings is useless for anticorrosion purposes. As perspective anticorrosion coatings, PVD-deposited aluminium-based coatings are frequent subjects of studies. Similarly to cadmium coatings, they usually provide sacrificial properties, which can be enhanced by alloying with magnesium. Tribological properties and corrosion resistance can be enhanced by alloying with molybdenum. Given the excellent flexibility, adaptability of PVD technology and its ability to deposit multilayers or graded coatings, new coatings with functional properties comparable with traditional anticorrosion coating systems could be developed.