

Vysoká škola strojní a textilní v Liberci

nositelka řádu práce

Fakulta strojní

Obor 23 - 07 - 8

strojírenská technologie

zaměření

strojírenská metalurgie

Katedra materiálů a strojírenské metalurgie

TEPELNÉ DEGRADACE POVRCHOVÝCH VRSTEV TiN

NA STROJÍRENSKÝCH MATERIÁLECH

KMM - 354

V E L Í K Radek

Vedoucí diplomové práce : Ing. Petr Louda

VŠST LIBEREC

Rozsah práce a příloh :

Počet stran : 70

Počet tabulek : 5

Počet obrázků : 18

Počet příloh : -

Počet výkresů : -

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146076744

Liberec 17. srpna 1990

Vysoká škola: **strojná a textilní v Liberci**

Fakulta: **strojná**

Katedra: **materiálu**

Školní rok: **1989/90**

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DILA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

pro **Radek V B L í K**

obor **strojírenská technologie**

Vedoucí katedry Vám ve smyslu nařízení vlády ČSSR č. 90/1980 Sb., o státních závěrečných zkouškách a státních rigorózních zkouškách, určuje tuto diplomovou práci:

Název tématu: **Tepelná degradace povrchových vrstev TiN na strojírenských materiálech**

Zásady pro vypracování:

1. Proveďte literární rešerši
2. Navrhněte a ověřte vhodnou metodiku měření tloušťky nanosené vrstvy
3. Připravte zkušební vzorky pro zařízení Leybold-Heraeus /NSR/
4. Studujte tepelnou degradaci povrchových vrstev TiN.
Studujte chování vrstev po ohřevu a/ bez vakua
b/ s vakuem
a to v závislosti na různé teploty ohřevu
5. Dosažené výsledky vyhodnoťte a formulujte závěry.

Z bezpečnostních i věcných důvodů spolupracujte s posluchačem Ladislavem Průškem.

Doplnil: Podaný V 94/90S

VYSOKÁ ŠKOLA STROJNÁ A TEXTILNÍ
Ústřední knihovna
LIBEREC 1, STUDENTSKÁ 5
PSČ 461 17

KSM/SM

Rozsah grafických prací: **grafy a schemata**

Rozsah průvodní zprávy: **40 - 60 stran**

Seznam odborné literatury:

- /1/ Moderní technologie ve strojírenství
Sborník přednášek cyklu Stavba stroje 129. Praha 1988.**
- /2/ HRUBÝ, V.: Parametrické rovnice ke zjišťování tvrdosti,
mikrotvrdosti a tloušťky iontově nitrídané vrstvy.
XI. celostátní dny tepelného zpracování. Štrbské pleso 1986.**
- /3/ PERRY, D.J.: Thin Solid Films 111, /1984/, 339**

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Petr Louča**

Datum zadání diplomové práce: **11.9.1989**

Termín odevzdání diplomové práce: **17.8.1990**



Karel Dačourek

Doc. Ing. Karel Dačourek, CSc.
Vedoucí katedry

Zdeněk Kovář

Prof. Ing. Zdeněk Kovář, CSc.
Děkan

V **Liberci** dne **9.7.** 19**90**

Mistopřisežné prohlášení

Mistopřisežně prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval ve spolupráci s Ladislavem Průškem. Můj přínos v této práci byl : navržení vhodné metodiky měření tloušťky vrstvy - metodou KALOTEST. Výsledky RTG analýzy byly dodány z VVZ Liberec. Pro přehlednost, srozumitelnost a konzistenci jsou výsledky měřicích metod prezentovány ve společné práci.

podpis

Miloslav Průšek

Vyjádření katedry:

Výsledky souhlasí se zadáním.

Ing. Petr Louda vedoucí DP

Doc. Ing. Karel Daďourek, CSc. vedoucí katedry

Karel Daďourek

V Liberci dne 17. srpna 1990

OBSAH :

Seznam zkratek.....	4
1. Úvod.....	5
2. Rešeešní část.....	7
2.1. Úvod.....	7
2.2. Typy vrstev.....	8
2.3. Metoda CVD.....	11
2.3.1. Vývoj metody CVD.....	11
2.3.2. Podstata metody CVD.....	12
2.3.3. Požadavky kladené na podkladový materiál při CVD metodě.....	13
2.4. Metoda PVD.....	14
2.4.1. Základní PVD metody.....	14
2.4.2. Podstata metody PVD.....	15
2.4.3. Požadavky kladené na podkladový materiál při PVD metodě.....	19
2.4.4. Technologie čištění substrátu.....	20
2.4.5. Přehled zařízení používaných pro metodu PVD.....	24
2.5. Srovnání technologií CVD a PVD.....	30
2.6. Vrstvy TiN.....	31
2.6.1. Vlastnosti povlaku TiN.....	31
2.6.2. Základní fyzikální vlastnosti.....	32
2.6.3. Mikrotvrdość.....	35
2.6.4. Otěruvzdornost tenkých vrstev TiN_x	35
2.6.5. Chemická odolnost TiN.....	38
2.6.6. Optické vlastnosti.....	39
2.7. Hodnocení parametrů vrstev.....	41

2.7.1. Měření tloušťky vrstvy.....	41
2.7.2. Měření adheze.....	46
2.7.3. RTG analýza.....	49
3. Experimentální část.....	50
3.1. Hmotnostní degradace vrstev.....	51
3.2. Měření tloušťky vrstvy (KALOTEST).....	61
3.3. Měření adheze vrstvy (SCRATCHTEST).....	63
3.4. Určení chemického složení vrstvy (RTG analýza)..	64
4. Diskuse dosažených výsledků.....	67
5. Závěr.....	68
6. Použitá literatura.....	69

Seznam zkratek:

- CVD - (Chemical Vapor Deposition) - chemický způsob
povlakování
- PVD - (Physical Vapor Deposition) - fyzikální způsob
povlakování
- PACVD - (Plasma Assisted CVD) - fyzikálně chemický způsob
povlakování
- RO - rychlořezná ocel
- SK - slinutý karbid
- TiC - karbid titanu
- TiN - nitrid titanu
- TiC,N - karbonitrid titanu
- TiN_x - tenké vrstvy TiN
- HfN - nitrid hafnia
- ZrN - nitrid zirkonu
- Al₂O₃ - oxid hlinitý
- (Al-O-N) - oxinitrid hlinitý
- HCl - kyselina chlorovodíková
- Δm - přírůstek hmotnosti [$\mu\text{m}/\text{cm}^2$]
- R_a - střední hodnota drsnosti povrchu [μm]
- F_c - kritická síla [N]
- (AE) - akustická emise
- s - tloušťka vrstvy povlaku [μm]

1. Úvod :

=====

S rozvojem výrobních sil společnosti bylo nutné hledat nové a vhodnější technologie zpracování materiálu na výrobu strojních součástí a zařízení, řezných a tvářecích nástrojů. Tuto nutnost si také vyžádala okolnost většího zhospodárňování výroby lepším využitím domácích fondů materiálu a surovin.

K posilování konkurenceschopnosti našich výrobků na světových trzích je nezbytné maximální využití výsledků vědy a výzkumu v praxi.

Nové technologické cesty umožňují maximální využití možností zušlechťování povrchů součástí specifickými vrstvami.

V současné době je ve světě využíváno více než padesát technologií povrchového vytvrzování resp. povlakování součástí. Mezi nejmodernější patří metody fyzikální a chemické - CVD / Chemical Vapor Deposition / a PVD /Physical Vapour Deposition/. Dále dochází k velkému rozvoji nových fyzikálních technologií, zejména technologií plazmatického vytváření tenkých vrstev, iontové implantace, laserem stimulované depozice vrstev, povrchové modifikace materiálů plazmatem a laserovými svazky.

Prudký rozvoj těchto technologií zásadním způsobem ovlivňuje vědecký, technický, technologický a hospodářský rozvoj nejvyspělejších států světa. Je to způsobeno tím, že intenzivní výzkum v této oblasti přináší nové základní

poznatky, které umožňují :

1. vytvářet vrstvy a povlaky nových a přesně definovaných vlastností
2. vyvíjet nové a dokonalejší technologické postupy povrchové úpravy materiálu velmi výhodné z energického, surovinového a ekologického hlediska
3. povlakování běžných materiálů vrstvami, které přináší výrazné kvalitativní zlepšení jejich užitných vlastností, a tím i mimořádné úspory deficitních kovů
4. realizovat nové vysoce promyšlené a perspektivní prvky, zařízení a systémy

Neboť spektrum problémů souvisejících s rozvojem jednotlivých technologií je příliš široké, bude se naše práce zabývat jen poměrně úzkou problematikou - studiem tepelné degradace vrstev TiN v závislosti na teplotě a době ohřevu materiálu.

2. Rešeršní část :

2.1. Úvod :

Ve výrobě jsou na součásti a nástroje kladeny vysoké nároky - odolnost proti otěru, tvrdost, houževnatost, chemická stálost....

Technicky a ekonomicky výhodné technologie zajišťující splnění těchto požadavků jsou znázorněny v následující tabulce.

.....
Povrchová úprava součástí, nástrojů
.....

A. Mechanické vytvrzování

- kuličkování
- válečkování
- leštění
- brynýrování

B. Chemicko-tepel. zpracování

- cementování
- karbonitridování
- boridování
- chromování
- vanadiování
- nitridování
- sulfonování

C. Termomechanické zprac.

- stříkání plamenem
- plazmové stříkání
- detonační nanášení

D. Tepelné zpracování

- indukční
- plamenem
- elektronovým paprskem
- elektromag. impulsy
- laserem

E. Fyzikální a chem. metody

- CVD /Chem. Vapor Dep./
 - PVD /Phys. Vapor Dep./
 - PACVD /Plasma Assisted CVD/
 - PECVD /Plasma Enhanced CVD/
 - elektrojiskrové legování
-

2.2. Typy vrstev :

=====

1) Otěruvzdorné povlaky na bázi TiC, TiN a TiC,N

.....

Rezné destičky ze slinutých karbidů s povlakem karbidu titaničitého byly uvedeny na trh v již zmíněném roce 1969. Pro vylučování povlaku TiC se jako reakční látky používají chlorid titaničitý, metan a vodík. Reakční teploty se pohybují v rozmezí 950 - 1050°C, pracovní tlaky v rozmezí 5 - 100 kPa. Při nižších tlacích se údajně dosahuje lepší soudržnosti a vyšší čistoty povlaku. Pracovní tlak v reaktoru má vliv i na rychlost vylučování povlaku. Rychlost růstu povlaku s tlakem vzrůstá. Povlaky TiC bývají obvykle nestechiometrické. Při soustružení vykazují povlaky karbidu titaničitého vysokou odolnost vůči otěru hřbetu, zatímco povlaky nitridu titanitého jsou odolnější, pokud jde o výmol čela. Příčinou toho je nižší tvrdost, ale vyšší termodynamická stabilita nitridu titanitého. Pokusy zkombinovat přednosti obou tvrdých látek

vedly k vývoji povlakovaných slinutých karbidů s povlaky karbonitridu titanu TiC,N , popřípadě vícevrstevných povlaků typu :

$TiC + TiN$, $TiC + TiC,N + TiN$, $TiC,N + TiC + TiC,N + TiN$

Povlak čistého nitridu titanitého na slinutých karbidech pro třískové obrábění má jen velmi malé uplatnění /na rozdíl od nástrojů pro tváření/.

2) Otěruvzdorné povlaky nitridu hafnia a zirkonia HfN a ZrN

Povlak nitridu hafnia je víceméně specialitou USA, v Evropě vyrábí destičky s tímto povlakem licenčně pouze firma Walter. Četnými zkouškami bylo prokázáno, že povlaky HfN nepřinášejí ve srovnání s povlaky TiN žádné přednosti. /12/

Nitrid zirkonia (ZrN) aplikovala nedávno firma Krupp - Widia jako součást vícevrstevného povlaku na destičkách TZ 15.

3) Otěruvzdorné povlaky oxidu hlinitého Al_2O_3

Velmi dobré vlastnosti keramických řezných destiček z oxidu hlinitého, zejména při vysokých řezných rychlostech, jsou dány především vysokou tvrdostí za tepla, vysokou pevností v tlaku při vyšších teplotách a vysokou chemickou odolností hlavní složky - oxidu hlinitého. Aplikací oxidu hlinitého jako součásti povlaků na řezných destičkách ze slinutých karbidů mohly být tyto jeho výhodné vlastnosti kombinovány s výhodnými vlastnostmi slinutých karbidů. Povlaky oxidu hlinitého se běžně nanášejí na mezivrstvy

tvořené karbidem, karbonitridem nebo nitridem titanu. Oxid hlinitý vylučovaný metodou CVD má většinou krystalovou strukturu $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ (korundu).

Po chemické stránce je nanášení povlaku Al_2O_3 založeno na reakci chloridu hlinitého s oxidem uhličitým. Vlastní oxidující látkou je však ve skutečnosti vodní pára, vznikající reakcí mezi oxidem uhličitým a vodíkem.

Přednosti povlaku oxidu hlinitého se uplatňují zejména při obrábění ocelí vyššími řeznými rychlostmi a při obrábění litiny. Trvanlivost povlakovaných destiček obecně vzrůstá se vzrůstající tloušťkou povlaku Al_2O_3 , současně však vzrůstá i křehkost břitů. Při stejné tloušťce má vrstvička oxidu hlinitého dvakrát vyšší účinnost než vrstvičky sloučenin titanu. Stále běžnější jsou destičky ze slinutých karbidů s vícevrstevnými až mnohavrstevnými povlaky obsahujícími oxid hlinitý nebo oxinitrid hlinitý (Al-O-N). Sled vrstev jednotlivých vysokotavitelných sloučenin bývá velmi různý, jako příklad je uveden povlak typu "ACAN", používaný na destičkách Diadur - $\text{TiC,N} + \text{TiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC,N} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN}$

Typickými představiteli destiček s mnohavrstevnými povlaky Al_2O_3 nebo Al-O-N jsou například destičky HK 15 firmy Krupp-Widia nebo destičky Sr 17 firmy Plansee.

Význam povrchové vrstvičky zlatého TiN nanesené na vrstvu oxidu hlinitého je stále diskutován. Proti původním domněnkám, že jde pouze o komerční záležitost (zlatá barva), dnes převládají názory, které přikládají vrstvičce TiN určitý technický význam (snížení koeficientu tření apod.).

2.3. Metoda CVD

=====

2.3.1. Vývoj metody CVD :

První práce v oblasti využití CVD metod provedli van Arkel, De Boer a K. Moerse v letech 1925 - 1931./12/ Pomocí chemických transportních reakcí připravovali řadu čistých vysokotavitelných kovů. V technické praxi nabyla metoda CVD své vážnosti až v padesátých letech, kdy firma Metallgesellschaft v NSR úspěšně aplikovala otěruvzdorné povlaky na ocelích. Maximální přednosti tenkých vrstev ovšem vynikly až ve spojení s podkladem ze slinutých karbidů a rychlořezných ocelí. První patent týkající se povlakování slinutých karbidů vrstvou TiC pochází z roku 1960. Povlakované destičky ze SK již od počátku vynikaly zvýšenou trvanlivostí popř. zvýšenou produktivitou práce při obrábění. Za další léta bylo postupně přecházeno od jednovrstvých k vícevrstevným povlakům na bázi oxidu hlinitého = Al_2O_3 nebo oxinitridu hlinitého = ALON. Ve světě je v současné době téměř sto výrobců vyráběno přes tři sta druhů povlakovaných slinutých karbidů pro různé řezné účely. Rozšiřováno je i povlakování tvářecích nástrojů ze SK /matrič, průvlaků, tažných trnů/.

Základními požadavky kladenými na řezné materiály u SK a RO je tvrdost a houževnatost. V minulosti bylo vyvinuto mnoho

úsilí ve snaze vytvořit houževnaté jádro nástroje s tvrdým, otěruvzdorným povrchem.

Byly to například :

- vrstvené /laminované/ destičky, u kterých na relativně houževnatý podklad byly přislinuty nebo připájeny vrstvy se zvýšenou tvrdostí
- plazmové nebo plamenové nástřiky tvrdých látek na houževnaté podklady
- elektrojiskrové nanášení tvrdých látek na houževnaté podklady

2.3.2. Podstata metody CVD :

Metoda CVD je založena na vylučování vysokotavitelných tvrdých látek z plynné fáze ve formě tenkých otěruvzdorných povlaků na povrch podkladového materiálu. Lze ji charakterizovat jako soubor chemických reakcí probíhajících na rozhraní plynné a pevné fáze za určitého tlaku a teploty, při kterých vedle těkavých produktů vznikají technicky využitelné, pevné látky.

Výhodnost povlakování se ještě více projeví ve spojení s podkladem, který se vyznačuje také zvýšenou schopností odolávat opotřebení. K povlakování se využívá především tvrdých látek na bázi titanu, zirkonia, hafnia, hliníku, popř. dalších prvků.

2.3.3. Požadavky kladené na podklad. materiál při CVD metodě:

Hlavními složkami slinutých karbidů při obrábění materiálů s drobnou třískou (př. litina) je karbid wolframu a kobaltová pojící fáze. Při obrábění materiálů se souvislou třískou (př. ocelí) se užívá karbid titaničitý. Příznivý vliv na trvanlivost SK, zejména v oblasti vysokých řezných teplot má přísada karbidu tantalu, resp. niobu.

Podkladový slinutý karbid musí odolávat mechanickému a tepelnému namáhání při obrábění.

Požaduje se zejména :

- vysoká pevnost v tlaku a odolnost proti plastické deformaci
- vysoká rázová pevnost a pevnost v ohybu
- žáruvzdornost a odolnost proti změnám teploty

Vyjmenované vlastnosti však kladou často protichůdné požadavky, proto je použití SK jakýmsi kompromisem. Užívané karbidy jsou podle použití pořizované ve dvou až pěti vrstvách odstupňovaných podle houževnatosti. Aby povlakování bylo úspěšné musí vyměnitelné břitové destičky určené

k povlakování vyhovovat určitým požadavkům :

- pro zachování rozměrových tolerancí je třeba počítat s tloušťkou povlaku
- broušení, lapování, zaoblování řezných hran a většinou k broušení fazetek nutno dělat před povlakováním
- musí být zabezpečena odpovídající kvalita podkladového materiálu, u slinutých karbidů poduhličení nebo vysoký obsah uhlíku nepříznivě ovlivňuje výsledek povlakování
- obvykle bývá nutné odstranit tzv. "Sinterhaut"-tj. povrchovou vrstvu ovlivněnou slinováním, a to buď pískováním, nebo chemicky
- není žádoucí silné obohacení povrchu pojící fází, ke kterému může docházet při vakuovém slinování

Destičky, splňující všechny uvedené požadavky se pečlivě čistí v ultrazvuku v chemických lázních nebo v organických rozpouštědlech a poté se vkládají na odpovídající rošty nebo síta, se kterými se pak vkládají do reaktoru.

2.4. Metoda PVD

=====

2.4.1. Základní PVD metody

Existují tři průmyslově používané metody pro vytváření tenkých vrstev :

a) Obloukové odpařování za sníženého tlaku.
.....

Jde o velmi perspektivní způsob obloukového mikroodpařování v pohybujících se katodových skvrnách.

b) Magnetronová depozice

Základem magnetronové depozice je rozpracování materiálu v anomálním doutnavém výboji, který je zesílen magnetickým polem.

c) Odpařování elektronovým svazkem

U těchto metod se využívá nízkoenergetický nebo vysokoenergetický elektronový svazek k odpařování titanu z lodičky umístěné ve spodní části komory.

2.4.2. Podstata metody PVD

Metody PVD umožňují povlakování za teplot podstatně nižších než u metody CVD, a to v rozmezí 200 až 500 °C. Princip metody spočívá v tom, že reakční kovová složka je v pevném stavu, na rozdíl od metody CVD, kdy je ve stavu plynném. Kovová složka se v procesu převádí z pevného do plynného skupenství pomocí technologie :

- A) reaktivní vakuové napařování
- B) reaktivní katodové naprašování
- C) reaktivní iontové povlakování

A) reaktivní vakuové napařování (EVAPORATION) :

Tato metoda je založena na transformaci kovového materiálu do plynného skupenství zahřátím na vysokou teplotu pomocí elektronového svazku nebo odporového ohřevu. Odpařené elektrony depozičního materiálu se pohybují přímočaře od zdroje k podkladu , což má za následek značné stínění, které

znesnadňuje stejnoměrné povlakování tvarového dílu. Deponace částic na povrchu základního materiálu probíhá kondenzací. Adheze je při tomto způsobu malá, to je způsobeno nízkou kinetickou energií a reaktivitou atomů.

B) Reaktivní katodové naprašování (SPUTTERING) :

Princip spočívá v urychlení kladně nabitých iontů směrem k deponovanému materiálu, za pomoci využití doutnavého výboje. Dochází k bombardování deponovaného materiálu ionty s vysokou energií. Nevýhodou je nízká rychlost povlakování a zajištění rovnoměrnosti povlaku.

Výhody, které předurčují katodické povlakování k širokému technickému využití :

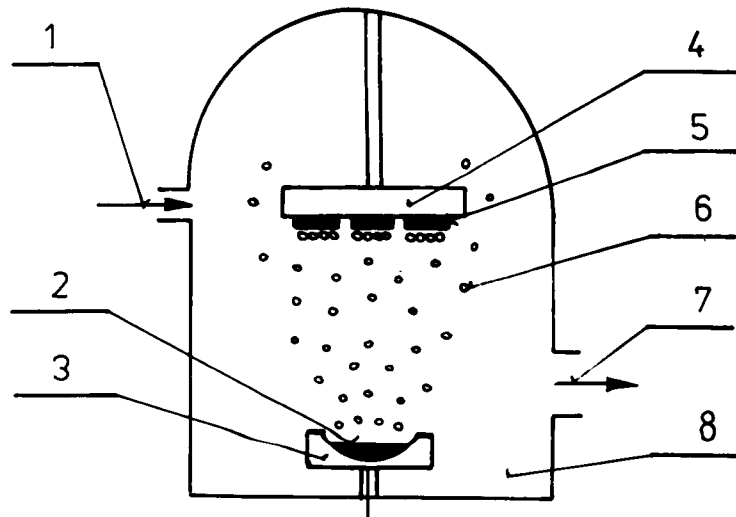
- nízká teplota povlakování
- umožňuje bezproblémové reaktivní rozprašování kovových slitin pro dekorativní účely
- snadné řízení procesu - elektronické, optické
- využití zařízení v běžném provozu

C) Reaktivní iontové povlakování (ION PLATING) :

Povlakovaný povrch je bombardován vysokoenergetickými částicemi. Doutnavý výboj produkuje kladné ionty, které jsou dále urychleny elektrickým polem (katodový spád) . Tyto ionty bombardují povrch substrátu, takže se substrát nebo již rostoucí vrstva neusále čistí. V reaktivní komoře nastává neuspořádaný transport materiálu vlivem neustálých srážek částic depozičního materiálu. Je umožněno tzv. " povlákání kolem rohu ".

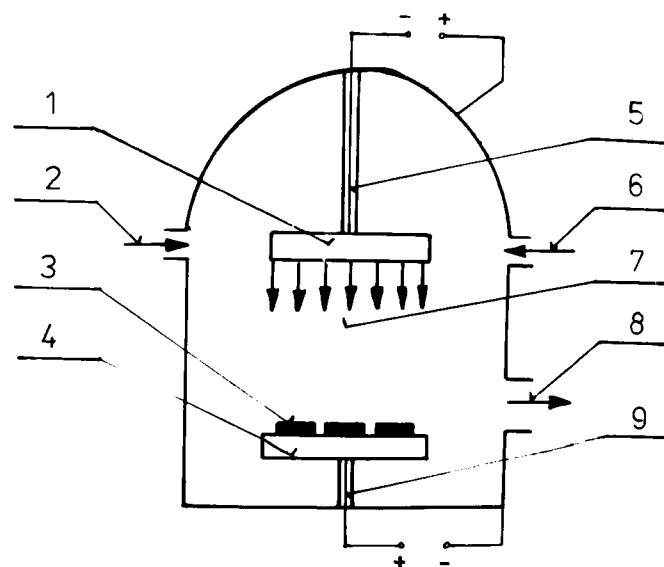
Výhodou tohoto způsobu je dosažení :

- 1) - vysoké adheze vrstev
- 2) - vysoká rovnoměrnost tloušťky povrchu
- 3) - vysoká hustota, celistvost a jemná krystalická struktura



Obr. 1 : Schéma reaktivního vakuového napařování

- | | |
|----------------------|------------------------------|
| 1-neutrální plyn | 5-vzorky |
| 2-depoziční materiál | 6-odpařené částice kovu (Ti) |
| 3-odpařovač | 7-vakuové čerpadlo |
| 4-upínací zařízení | 8-reakční vakuová komora |



Obr. 2 : Schema reaktivního katodového naprašování

- | | |
|---------------------------------|-----------------------|
| 1-rozprašovaný materiál | 6-reaktivní plyn |
| 2-neutrální plyn | 7-rozprášený materiál |
| 3-vzorky | 8-vakuové čerpadlo |
| 4-upínací zařízení vzorků | |
| 5-přívod energie pro odpařování | |

2.4.3. Požadavky na základní materiál (substrát)

=====

pro technologii PVD

=====

Z odborné literatury vyplývá, že všechny způsoby nanášení povlaků metodou PVD jsou náročné na přípravu podkladových materiálů před povlakováním

1) - adheze

-závisí: na složení a struktuře substrátu

na způsobu přípravy podkladového materiálu

na drsnosti povrchu vzorku

na chemické a mechanické čistotě povrchu vzorku

2) - teplota

-teplota povlakování nesmí překročit teplotu popouštění základního materiálu

3) - elektrická vodivost

-musí být u metody PVD vždy zajištěna

4) - nemagnetický stav

-je žádoucí dosáhnout pro lepší odstranění kovového prachu po broušení

5) - jakost povrchu podkladových materiálů

-kovová čistota povrchu na všech plochách je nejnáze dosa-

žitelná broušením, leštěním, otryskáváním jemnými částicemi.

-zaručit neexistenci vyhřátých ploch, vzniklých nevyhovujícím chlazením při broušení

-funkční plochy musí být bez ostřin, protože povlakováním velikost ostřin narůstá a snadno se pak povlak odloupne

-doba mezi přípravou podkladového materiálu před povlakováním a vlastním povlakováním, která výrazně ovlivňuje adhezi - čím je doba delší, tím více je substrát napaden oxidy a ty zhoršují adhezi povlaku

-vzorek nesmí být povrchově upravován - nesmí být nitridován, fosfátován, brynýrován, galvanicky povlakován

6) - tvar vzorků

-důležité je, aby si vzájemně nestínily - stínění lze zabránit rotačním nebo planetovým pohybem. Důležitý je také výběr vzorků stejných rozměrů a tvarů

2.4.4. Technologie čištění substrátů

Všechny způsoby nanášení povlaků metodou PVD jsou náročné na přípravu materiálů před povlakováním. Materiály se čistí v ultrazvukových odmašťovacích linkách.

Technologický postup :

1) hrubé čištění - odmaštění v parách rozpouštědla (kondenzační rozpouštědlo)

čisticí prostředek : Freon TMC

pracovní podmínky : teplota 50 - 80 ° C
čas 1 minuta - odmaštění
ponorem do rozpouštědla

čistící prostředek : Freon TMC

pracovní podmínky : teplota 40 ° C
čas 2 minuty

2) čištění ultrazvukem v alkalickém roztoku :

čistící prostředek : Synalod 350

pracovní podmínky : teplota 80 - 85 ° C
čas 3 minuty
frekvence 20 kHz

3) průtočný oplach jednostupňový : - oplachuje se
několikanásobným ponorem do vody

4) vytěšňování vody : - odstraňují se zbytky vody
z povrchu ponorem do vroucího rozpouštědla, obsahujícího
vhodné povrchově aktivní látky

vytěšňovací přípravek : Freon T-DA 35X

pracovní podmínky : teplota 50 ° C
čas 1 minuta

5) dvoustupňové ponorné čištění v rozpouštědle :

používá se jako závěrečné čištění : odstraňuje zbytky
povrchově aktivních látek z předchozí operace

čistící prostředky : Freon TF

pracovní podmínky : teplota 40 ° C
čas 2 minuty

6) sušení čistých materiálů :

provádí se v chlazené zóně linky, kde materiály zůstanou až

do úplného odpaření zbytků rozpouštědla

7) hodnocení čistoty povrchu vzorku :

čistota povrchu vzorku po odmaštění se hodnotí metodou porušení souvislého vodního filmu podle ČSN 03 82 15. Vzorky považujeme podle této normy za čisté, nezamaštěné, dojde-li k porušení vodního filmu až po době delší než 1 minuta, která se prakticky neliší od standartu. /19/

Navržený technologický postup byl doporučen firmou HAUSER.

Technologický postup čištění firmy Du Pont de Nemours je postup standartní, používaný všemi světovými firmami.

1) alkalická lázeň, s koncentrací 1% vytápěná na 60 ° C spolu s ultrazvukem a ručně řízeným připouštěním vody, kdy dochází k přepadu vodní hladiny, odmašťuje substrát

2) následuje vodní oplachovací lázeň, o teplotě 20 ° C, s injektorovým stíráním hladiny, a spodním injektorem s časovým relé

3) alkalická lázeň o koncentraci 1% , vytápěná na 60 ° C s ručně řízeným připouštěním vody, s přepadem vodní hladiny a ultrazvukem

4) vodní oplachová lázeň, o teplotě 20 ° C, s injektorovým stíráním hladiny, a spodním injektorem s časovým relé

5) vodní oplachová lázeň s destilovanou nebo deionizovanou vodou, o teplotě 20°C s injektorovým stíráním hladiny a spodním injektorem, s oběhovým čerpadlem vybaveným plnoprůtokovou filtrací

6) opakujeme tentýž postup jako Ad. 5)

7) další čistící lázeň je Freon TDA-35X o obsahu 0,33% s látkou vytěsňující vodu, teplotou varu 47°C , injektorové stírání hladiny s oběhovým čerpadlem a filtrací, se zvláštní nádrží na odlučování vody, hlídání spodní hladiny odlučovači, kontrola teploty na kondenzačním potrubí

8) Freon TF o teplotě varu 47°C , injektorové stírání hladiny přepadem

9) Freon TF o teplotě varu 47°C , stírání hladiny přívodem kondenzátu z kondenzačního věnce nad parní zónou po odloučení vody

10) parní zóna Freonu TF

Tento proces čištění je ideální kombinací vodních alkalických roztoků, odstraňujících polární nečistoty fluorových uhlovodíků, působících na nečistoty nepochopitelné.

Kritickým místem celého procesu je lázeň s vytěsňovačem vody, kde musí dojít k vytěsnění tenkého vodního filmu z povrchu součásti tak, aby nemohlo dojít ke koroznímu

napadení povrchu. Vytěšňovač vody má vysokou polaritu, takže absorbuje na kovovém povrchu a nahrazuje tenký povrch sám sebou. Takto vytvořený film vytěšňovače na povrchu substrátu je nutno rozpustit a odstranit. Zpravidla se to děje v látce, ve které pak probíhá další čištění součásti.

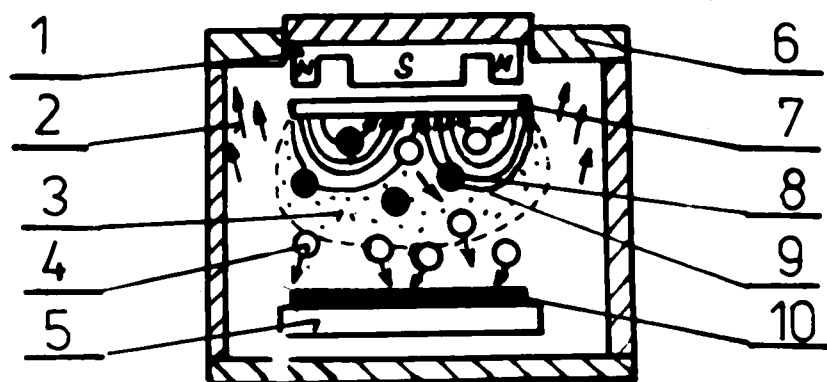
Z hlediska ochrany životního prostředí se hledají látky se stejnými účinky a vlastnostmi jako freony, které jsou nebezpečné při úniku do atmosféry.

2.4.5. Přehled zařízení používaných pro metodu PVD

Planární plazmatron :

Pracuje na principu magnetronu, kde se dosahuje nachýlení elektronů magnetickým polem. Toto zařízení je rozprašovacím zdrojem kovových, polovodiivých a dielektrických terčů, takže vznikají tenké vrstvy využitelné pro mikroelektroniku a polovodičovou techniku, než při iontovém povlakování.

Princip činnosti : do vakuové komory při vádíme vzácný plyn (argon), který se ionizuje. Ionty argonu bombardují terč (target), který se odprašuje a částice se usazují na předmět.



Obr. 3 : Schema planárního plazmatronu

1 -magnet

2 -elektrony

3 -plazma

4 -odprášené atomy

5 -stůl pro uložení předmětů

6 -uzávěr komory

7 -katoda

8 -ionty argonu

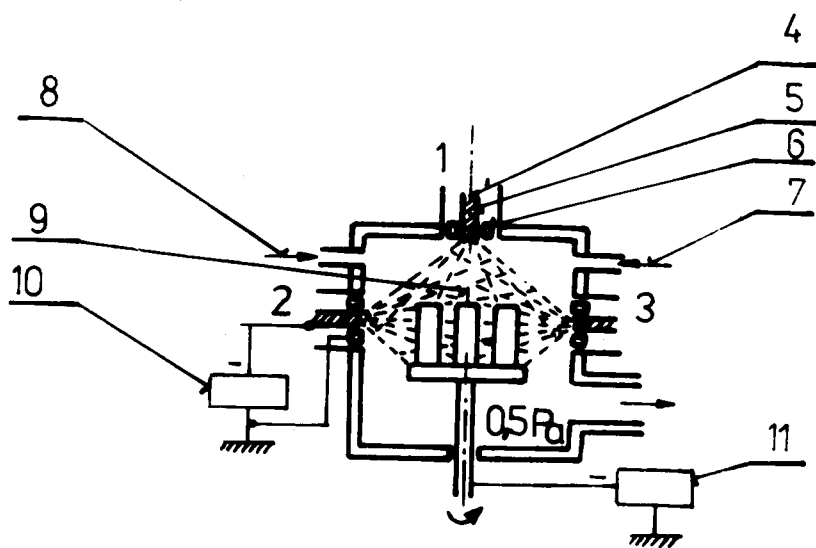
9 -magn. siločáry

10 -substrát

Zařízení Bulat (SSSR) - nízkonapěťový oblouk

Ve vakuové komoře je držák připojen na katodu. Po vyčerpání vakuové komory se prostor napouští dusíkem, který provede před samotným povlakováním spolu s depozičním materiálem iontové čištění povrchu předmětů určených k povlakování.

Následuje zapálení elektrického oblouku mezi elektrodami, který se na povrchu kovové elektrody stává zdrojem kovových par. V prostoru vakuové komory tak dochází k ionizaci par titanu a dusíku, které dopadají se značnou kinetickou energií na katodu (povlakované předměty). Zařízení se používá pro PVD způsob iontového povlakování.



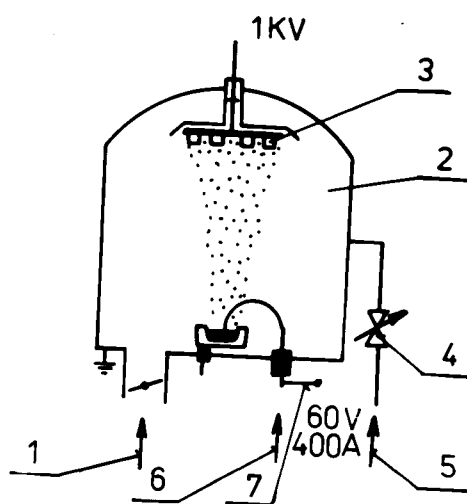
Obr. 4 : Schema nízkonapěťového oblouku BULAT

- | | |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| 1,2,3, - obloukový odpařovač | 7 - reaktivní plyn |
| 4 - obloukový výboj 25 V / 70 A | 8 - inertní plyn |
| 5 - katoda | 9 - plazma |
| 6 - anoda | 10 - zdroj 25 V / 70 A |
| | 11 - iontové plátování
0 až 250 V |

Zařízení TiNa (NDR)

Zařízení TiNa 900 - A1 H pracuje na principu urychlování elektronů v duté katodě ve vysokém vakuu.

Jde vlastně o speciální způsob iontového povlakování.



Obr. 5 : Schéma principu (podle firemní literatury)

- 1 -vakuové čerpadlo
- 2 -vakuová komora
- 3 -vzorky
- 4 -ventil pro regulaci přívodu plynu
- 5 -přívod dusíku
- 6 -přívod argonu
- 7 -přívod energie

Zařízení firmy HAUSER

Depozitní zařízení SURO HTC 1500 umožňuje zpracovávat velké vsázky. Systém je řízen mikroprocesorem a je plně automatizován. Firma zaručuje zvýšení životnosti při dodržení technologického postupu minimálně 3x.

Jde o speciální metodu iontového plátování.

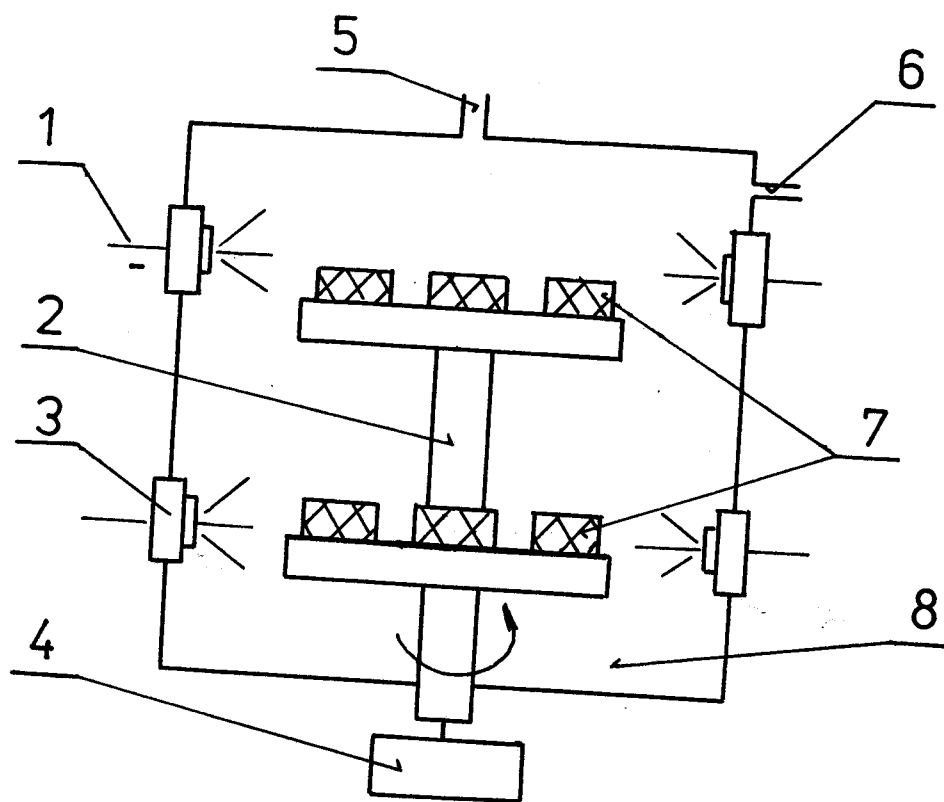
Zařízení firmy Balzers (Lichtenštejnsko)

Vyrábí zařízení pro vysoké až velmi vysoké vakuum, pro jeho regulaci a měření, zařízení pro iontové plátování. Spolu se zařízením firma dodává tzv. "komplexní centrum":

- 1 - hardware (ultrazvuková čistička, vlastní zařízení a pomocné zařízení)
- 2 - software (technologie vlastního procesu povlakování a čištění, garance nabízených parametrů)
- 3 - servis (školení, instalace, uvedení do provozu a další technická pomoc)

Zařízení Leybold Heraeus (SRN)

Zařízení Z 700 firmy Leybold - Heraeus v UNITERM Liberec - pobočka VVZ ZEZ Liberec pracuje na principu magnetronového naprašování.



Obr. 6 : Schéma principu zařízení (dle firemní literatury)

- | | |
|--------------------------------|----------------------|
| 1 - zdroj energie | 5 - přívod plynu |
| 2 - upínací stůl s plan. zař. | 6 - vakuové čerpadlo |
| 3 - deponiční materiál | 7 - vzorky |
| 4 - pohon planetového zařízení | 8 - vakuová komora |

2.5. Srovnání technologií CVD a PVD

Technologie CVD :

- 1) rovnoměrná vrstva s vysokou schopností průniku
- 2) vytvoření vrstev i v dutinách a dírách s větší hloubkou
- 3) možnost vzniku povlaků s relativně libovolným složením
- 4) vysoká adheze vrstvy, díky samočisticí schopnosti tohoto procesu
- 5) teplota procesu 900-1100°C, pro RO je metoda nepřijatelná

Technologie PVD :

- 1) jemná krystalická struktura povlaků, vyznačujících se dobrou houževnatostí a nepřítomností křehké fáze (typické pro technologii CVD, při povlakování SK)
- 2) tloušťka povlaků menší než 5 μm
- 3) nedochází ke změně tvaru (zaoblování hran a ostří)
- 4) vznik povlaků při teplotě 500°C a menší
- 5) použití i pro nástroje s přerušovaným řezem
- 6) povlakování RO i SK
- 7) nedochází k reakcím mezi základním materiálem a povlakem

Přilnavost kovových vrstev nebo chemických sloučen závisí

na : - kovové čistotě povrchu substrátu

- teplotě povlakování

- kinetické energii odpařovaných nebo naprašovaných částic dopadajících na povrch předmětu

Při naprašování dopadající částice na povrch materiálu s energií 0,1eV, při katodovém naprašování s energií 5-10eV.

Katodovým naprašováním vytvořené povlaky budou mít za jinak stejných podmínek větší adhezi se základním materiálem než povlaky vytvořené napařením Kinetickou energií kladných iontů lze zvýšit připojením povlakovaného předmětu na katodu. Toho využívá reaktivní iontové povlakování.

2.6. Vrstvy TiN

=====

2.6.1. Vlastnosti povlaku TiN

Povlak nitridu titanu má následující vlastnosti:

- a) vysokou mikrotvrdotost - více než 2000 jednotek HV
- b) nízký koeficient tření - v aplikaci na řezné i tvářecí nástroje znamenají tyto vlastnosti vysokou odolnost proti opotřebení otěrem (abrazí), potlačení tvorby nárůstu na břitu, odolnost proti zadírání vlivem tzv. studených svarů.
- c) rovnoměrná vrstva (2 - 5 μm), která kopíruje tvar nástroje
- d) výborná přílnavost (adheze) vrstvy k nástroji
- e) nižší tepelná vodivost vrtev, čímž je zaručena vyšší stabilita tvrdosti základního materiálu

Souhrn uvedených vlastností ovlivňuje výkonnost nástrojů následovně:

- zvýšení trvanlivosti (životnosti) nástrojů v závislosti na druhu nástroje, obráběného (tvářeného) materiálu a řezných podmínkách

- řezné rychlosti mohou být zvýšeny až o 25-50% (někdy i více) proti nepovlakovaným nástrojům - zvýšení produktivity práce
- snížení třecích a řezných sil (krouticího momentu)
- záruka stálosti rozměrů, tvar nástroje zůstává po nanesení vrstvy zachován
- vyšší kvalita obrobené plochy v důsledku zamezení tvorby nářůstků a nalepování obráběného materiálu
- prodlužuje se doba mezi výměnou nástrojů, snižuje se přípravný čas (prostoje)

2.6.2. Základní fyzikální vlastnosti TiN

Nitrid titanu patří mezi tvrdé materiály s chemickou vazbou kovové povahy. Fázové diagramy, publikované v literatuře, byly sestaveny pro objemový nitrid titanu a jeho vlastnosti jsou do určité míry závislé na způsobu přípravy.

Proto se jednotlivé údaje ne vždy zcela shodují. Podle fázového diagramu na obr. (5) se TiN vyskytuje ve čtyřech rovnovážných fázích, jejichž krystalové struktury jsou schematicky znázorněny v příslušných úsecích diagramu. Fáze beta, která je stabilní jen za vyšších teplot, má centrovanou kubickou mřížku. Stechiometrický poměr x v TiN_x ve vrstvách může nabývat hodnot z intervalu $x \in (0; 1.16)$, přičemž podle [12]. má velikost x značný vliv na strukturu, a tím i na fyzikální vlastnosti povlaků. Způsob přípravy vrstev rozhoduje mimo jiné o hodnotě stechiometrického poměru,

a proto se také vlastnosti vrstev poněkud liší podle použité technologie povlakování. Rovněž je třeba brát v úvahu, že složení se může měnit i v profilu vrstvy, a že na hranici vrstvy může dojít k difúzi materiálu podložky do vrstvy.

Struktura vrstev je obvykle sloupcovitá, protože teplota podložky při depozici obvykle nepřekračuje třetinu teploty tání TiN, a proto podle teorie nukleace tenkých vrstev nedochází při dopadu iontů na povrch součástí k jejich migraci, a tím k zaujetí energeticky nejvýhodnějších poloh a k vytvoření rovnovážné struktury.

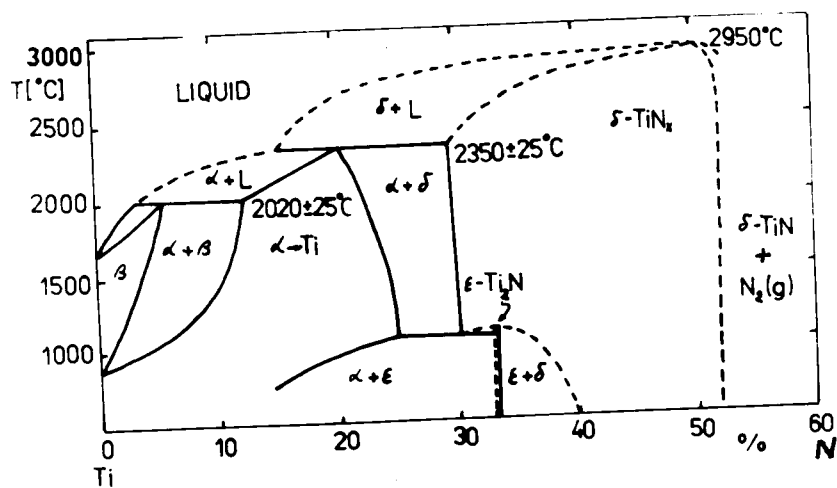
Hodnoty některých fyzikálních parametrů TiN

hustota		5 400 kg.m ⁻³
tvrdost v mineralogické stupnici		9 až 10
mez pevnosti (odpovídající protažení 3.4 %)		1.3 GPa
modul pružnosti v tahu (dle zpus.přípravy)		250 až 616 GPa
součinitel teplotní roztažnosti TiN _x	x	α [K ⁻¹].10 ⁻⁶
	0,78	3,02
	0,85	3,58
	0,92	4,48
	0,98	4,76
tepelná vodivost		29,1 [W . m ⁻² . K ⁻¹]
teplota tání		2 950 [°C]
měrný elektrický odpor	x	ρ [μΩ.cm]
	0,79	85
	0,87	70
	0,97	40
	1,00	25
	monokrystal	18

dielektrická konstanta
fotoelektrická výstupní práce

7,0
3,75 [eV]

Fázový diagram



2.6.3. Mikrotvrdomost

Tloušťky vrstev nitridu titanu užívané ve strojírenství se ve velké většině případů pohybují v rozmezí 1 až 12 μm . Z toho vyplývá, že tvrdost vrstev musí být nutně určována mikrotvrdoměry, přičemž zejména u tenkých vrstev je naměřená mikrotvrdomost částečně závislá na tloušťce vrstvy i na tvrdosti podložky.

Mikrotvrdomost závisí rovněž na stechiometrickém poměru x vrstvy i na způsobu depozice povlaku. Představu o této závislosti a o možném rozptylu hodnot dává lit. /3/.

Závislost mikrotvrdomosti na teplotě pro vrstvy TiN a TiAlN (stechiometrické poměry nejsou uvedeny) je v /3/.

Rovněž výsledky škrabacího testu, i když jsou funkcí jak mikrotvrdomosti vrstvy, tak její adheze, vykazují nezanedbatelnou závislost na tvrdosti podložky.

2.6.4. Otěruvzdornost tenkých vrstev TiN_x

=====

Tenké vrstvy nitridu titanu vynikají vysokou otěruvzdorností. Výzkum však ukazuje, že ne všechny TiN_x vrstvy mají stejnou otěruvzdornost. To je způsobeno tím, že odolnost proti otěru závisí na několika hlavních fyzikálních vlastnostech TiN_x vrstev a pravděpodobně na optimální kombinaci těchto vlastností. Dosud bylo zjištěno, že otěruvzdornost TiN_x vrstev silně závisí zejména na :

1. stechiometrii $x = \text{N} / \text{Ti}$,
2. preferenční orientaci (textuře),

3. fázovém složení,

4. kontaminaci vrstvy.

Rezné zkoušky břitových destiček ze slinutých karbidů (SK) povlakovaných tenkou (cca 4 μm) vrstvou TiN_x reaktivní magnetronovou depozicí a břitových destiček z RO povlakovaných tenkou (cca 3 μm) vrstvou TiN_x reaktivním iontovým plátováním jednoznačně prokázaly, že největší životnost mají destičky povlakované substechiometrickým nitridem titanu ($x < 1$), který má těžko rozlišitelnou bezporézní mikrostrukturu odpovídající zóně T strukturního modelu Thorntona. Tyto vrstvy mají typickou stříbrošedou barvu s mírným nádechem do žluta. Výsledky řezných zkoušek destiček z RO povlečených TiN_x vrstvami různé stechiometrie metodou reaktivního triodového plátování jsou uvedeny v /1/. Zde vidíme, že zatímco stechiometrické povlaky $x = 1$, (tj. 50 at % N) zvyšují životnost cca trojnásobně, substechiometrické povlaky s $x = 0,56$ až $0,72$ (tj. 36 až 42 at % N) zvyšují životnost devitinásobně. Tyto substechiometrické povlaky byly dvoufázové $\alpha\text{-Ti}$ a $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ s výraznou preferenční orientací Ti_2N (002). Substechiometrické TiN_x povlaky reaktivně naprášené magnetronem na břitové SK destičky s depoziční rychlostí $a_p = 0,1 \mu\text{m}/\text{min}$ byly jednofázové $\delta\text{-TiN}_x$ a měly neregistrovatelnou difrakční čáru TiN (111) a velmi rozšířenou čáru TiN (200). Tyto povlaky zvyšovaly životnost destiček pouze třikrát. Zatím zůstává otevřeným problémem, zda za nižší (trojnásobné) zvýšení životnosti je odpovědná chybějící fáze $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ nebo

nedokonalá optimalizace stechiometrie povlaku. /12/

Vliv textury a fázového složení TiN_x vrstev na jejich otěruvzdornost byl podrobněji studován v práci / 6, 7 /. Zde bylo ukázáno, že

1. vícefázové vrstvy obsahující $\epsilon-Ti_2N$ fázi mají lepší odolnost proti otěru než stejně tvrdé jednofázové $\delta-TiN_x$ vrstvy,

2. jednofázové $\delta-TiN_x$ vrstvy s preferenční orientací (200) mají vyšší odolnost proti otěru než stejně tvrdé vrstvy s preferenční orientací (111),

3. přítomnost Ti (110) a (nebo) TiN_x (220) ve vrstvě přispívá ke zlepšení odolnosti proti otěru.

Závěry tohoto studia /7/ dobře souhlasí s výsledky experimentů /1/ a /9/.

Vytvoření vícefázové vrstvy s fází $\epsilon-Ti_2N$ nebo jednofázové vrstvy s předepsanou preferenční orientací TiN_x (200) je zatím složitý problém. Nejsou totiž přesně známy depoziční parametry, které umožňují kontrolovat fázové složení a texturu vytvářené vrstvy. Proto TiN_x vrstvy vytvořené v různých zařízeních se vzájemně liší složením a texturou. Detailní výzkum korelace vlastností vrstev s podmínkami depozičního procesu však naznačuje, že

1. texturu vytvářených vrstev lze výrazně ovlivňovat předpětím substrátu a pro dosažení preferenční orientace (200) v jednofázových $\delta-TiN_x$ vrstvách je třeba na substrát přikládat vyšší záporné předpětí /9/.

2. Vytváření vícefázových vrstev obsahujících $\epsilon-Ti_2N$ fázi vyžaduje snížit depoziční rychlost pod hodnotu

0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$ a zvýšit proudové zatížení substrátu na hodnoty větší než $1\text{mA}/\text{cm}^2$; v případě vytváření TiN_x vrstev reaktivním triodovým iontovým plátováním s $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ fází se používaly proudové hustoty 1,7 až $1,9\text{ mA}/\text{cm}^2$ a rychlost depozice se pohybovala v rozmezí 0,05 až $0,08\ \mu\text{m}/\text{min}$./1/

Jednoznačné prokázání vlivu záporného předpětí substrátu na texturu vytvářené vrstvy, depoziční rychlosti a proudového zatížení substrátu na vznik $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ fáze ve vícefázových TiN_x vrstvách bude však ještě vyžadovat další výzkum.

Rezné vlastnosti nástrojů s tenkou vrstvou nitridu titanu lze výrazně zlepšit i přidáním hliníku do titanového terče, tj. vytvářením povlaku titanaluminium nitridu /8/.

Přítomnost hliníku ve vrstvě přináší cca dvojnásobné zvýšení životnosti proti povlaku TiN_x . Kromě zvýšené životnosti nástroje přítomnost Al ve vrstvě se příznivě projevuje ve zvýšení teploty oxidace vrstvy z 550°C pro TiN_x vrstvy na hodnotu cca 800°C pro $(\text{TiAl})\text{N}_x$ vrstvy. /8/.

2.6.5. Chemická odolnost TiN

=====

Užití povlaků z TiN ve strojírenství i v dalších oborech je omezeno chemickými vlastnostmi TiN, a to především oxidací při vyšších teplotách. Obr.... zachycuje výsledky korozních zkoušek /2/ - rychlost oxidace se určuje na základě přírůstku hmotnosti Δm vzorků způsobeného oxidací vrstev, resp. povrchu rychlořezné oceli. K podobným výsledkům dospěli i autoři dalších prací, a lze proto konstatovat, že obor pracovních teplot součástí s povlakem

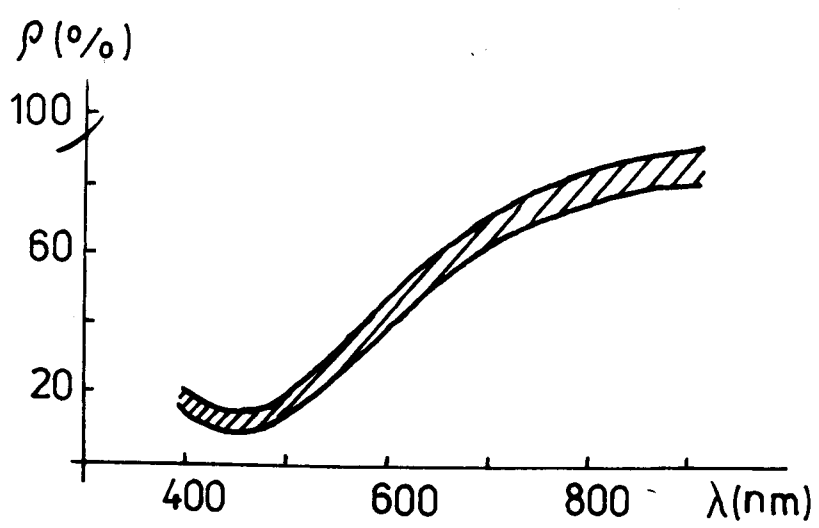
TiN je třeba shora omezit teplotou cca 550°C.

K poškození povlaků TiN dále dochází v parách HCl, ale rovněž při teplotách nad 500°C. Obecně je však při normálních teplotách chemická odolnost TiN vysoká.

TiN nesmáčí taveniny kovů - železa, cínu, olova, zinku, kadmia, niklu - ale je smáčen taveninami slitin Ni + Cr, což vysvětluje někdy horší výsledky nástrojů s povlakem TiN při obrábění nerezových ocelí. Povrch TiN je narušován taveninami hliníku, oxidu křemičitého a skla $\sqrt{3}$. Smáčivost obecně odráží vazby mezi atomy povrchu TiN a atomy druhé látky, kterou předpokládáme v kapalně fázi. S určitými výhradami však lze toto pojetí rozšířit i na styk povrchů v pevném skupenství. Malá smáčivost je tedy odůvodněna slabou přitažlivou složkou a silnější odpudivou složkou meziatomových sil, což se projevuje i slabou adhezí mezi povrchy. Snižování adheze tím vede ke snižování pracovních sil a k opotřebení nástroje.

2.6.6. Optické vlastnosti =====

Povlaky TiN se často používají v dekorační technice, např. na brýlových obrubách, na hodinkových pouzdrech, v bižuterii. Je to dáno jednak vysokou tvrdostí a odolností proti otěru, jednak širokou škálou barev od šedožluté do zlatožluté, kterou povlaky mají v závislosti na hodnotě stechiometrického poměru x . Toto zbarvení vysvětluje průběh spektrální odrazivosti TiN pro $x = 1$, který je znázorněn na obr. 7.

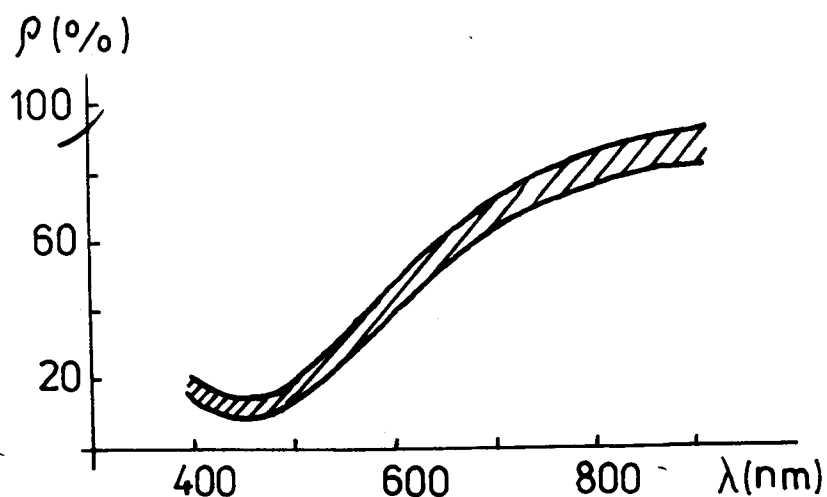


Obr. 7 Závislost odrazivosti TiN na vlnové délce

Závislost barvy povlaku na hodnotě stechiometrického poměru x je přibližně takováto :

Barva

x



Obr. 7 Závislost odrazivosti TiN na vlnové délce
 Závislost barvy povlaku na hodnotě stechiometrického poměru
 x je přibližně takováto :

Barva	x
šedá (stříbrná)	0,0 - 0,5
nažloutlá	0,5 - 0,7
světle žlutá	0,7 - 0,9
zlatožlutá	0,9 - 1,0
tmavě žlutá až hnědá	1,0 - 1,2

Z barvy povlaku je tedy také možno odhadovat hodnotu stechiometrického poměru. Je však třeba přitom brát v úvahu, že barvu do určité míry ovlivňuje i způsob depozice.

U tenčích vrstev (asi do 1 μm) lze pozorovat i změny barev interferencí, tj. v závislosti na úhlu pozorování.

Výsledky podrobných kolometrických měření povlaků TiN v závislosti na složení a na způsobu depozice publikoval např. Perry /4/.

2.7. Hodnocení parametrů vrstev =====

2.7.1. Měření tloušťky vrstev

Metody měření tloušťky lze rozdělit na metody použitelné přímo v procesu vytváření vrstvy a metody použitelné po skončení depozičního procesu. Většina uváděných údajů je převzata z /10/.

Měření tloušťky v průběhu depozice

Měření tloušťky z elektrického odporu vrstvy nebo kapacitní měření jsou použitelná pouze pro elektricky nevodivé substráty, a proto jsou při přípravě vrstev pro strojírenské účely využívány poměrně zřídka.

U průmyslových aparatur se často užívá nepřímé měření tloušťky pomocí ionizačního snímače: proud částic z odpařovače nebo naprašovacího terče prochází oblastí prostorového proudu elektronů emitovaných ze žhaveného vlákna a část těchto částic je ionizována. Speciálním snímačem je měřen iontový proud, který je úměrný depoziční rychlosti. Ve spojení s měřením času lze určovat tloušťku vrstvy. Metoda předpokládá tlak v pracovní komoře pod 0,1 Pa, to je nevhodné pro některé plazmové technologie.

Důležitou skupinu metod představují metody měření tloušťek na základě měření změny hmotnosti. Pro přímé měření změn hmotnosti jsou konstruovány speciální druhy torzních mikrovah, např. s magnetickou podporou a elektrickými či optickými způsoby měření výchylky. Dosahovaná citlivost pro kovové vrstvy je u přístrojů špičkové úrovně až 0,0001 μm .

Nejrozšířenější metodou je nepřímé vážení pomocí piezoelektrického krystalu. Současně s depozicí na substrát je deponována vrstva na kmitající krystal, u něhož je měřena rezonanční frekvence. Změna této frekvence je úměrná hustotě a tloušťce nanesené vrstvy. Špičková zařízení dosahují citlivosti $10^{-12} \text{g.cm}^{-2}$, tj. např. pro chrom či železo $0,001 \mu\text{m}$.

Měření tloušťky po depozici

Nejrozšířenějším způsobem měření tloušťky po skončení depozičního procesu je měření profilometrem : po povrchu vrstvy je tažen hrot, jehož vertikální pohyb je převáděn na elektrický signál. Pro měření tloušťky je ovšem třeba na vrstvě vytvořit tzv. schod, tj. zakrýt alespoň část povrchu substrátu před depozicí tak, aby zůstala nepokrytá. Běžně dostupné přístroje dosahují rozlišovací schopnost až $0,001 \mu\text{m}$. Nedostatkem této metody je uvedený požadavek na vytvoření schodu na vrstvě a dále požadavek na vysokou kvalitu povrchu substrátu.

Optické metody jsou vhodné pro měření transparentních nebo dielektrických vrstev, a proto jsou ve strojírenství užívány spíše výjimečně.

Pro tenké kovové i nekovové vrstvy je vhodná metoda využívající absorpce a odrazu záření β pro různé materiály a s využitím moderní elektroniky se běžně vyrábějí přístroje, které jsou většinou vhodné pro srovnávací měření. Podle druhu přístroje a materiálu vrstvy lze měřit tloušťky v rozsahu $0,01 \mu\text{m}$ až $1000 \mu\text{m}$.

V případě nemagnetických vrstev na magnetických podložkách lze tloušťku vrstvy určovat pomocí magnetického obvodu, v němž vrstva představuje nemagnetickou mezeru. Přístroje využívající tohoto principu jsou rovněž komerčně dostupné a používají se zejména pro srovnávací měření.

Poslední z obvyklých měřicích metod jsou metody využívající rozptylu záření X. V současné době se rozvíjejí především metody využívající charakteristického záření podložky. Na měřenou vrstvu dopadá svazek elektronů či jiných částic s dostatečnou energií, které pronikají vrstvou a jsou absorbovány v materiálu podložky, přičemž vyvolávají mj. vznik charakteristického záření X, tj. záření, jehož vlnová délka je jednoznačně přiřazena k jednotlivým složkám materiálu podložky. Tloušťka se určuje na základě zeslabení tohoto záření po průchodu měřenou vrstvou. Rozsah měřitelných tlouštěk je 1 - 1000 μm , dosažitelná přesnost asi 5%.

Rutinní kontrolní metody

Vizuální kontrola

Vizuální kontrola patří mezi základní, zdánlivě samozřejmé způsoby kontroly. Vyžaduje však bohaté zkušenosti a nezbytným předpokladem odpovědného odhalení a kvalifikovaného hodnocení vad je i kvalitní osvětlení, např. pozorování v intenzivním světle halogenové výbojky o barevné teplotě 5500 K.

Tímto způsobem je možno odhalit nejen vady typu odlupování, stopy po výbojích, změny vybarvení, ale s přihlédnutím

k výsledkům ostatních fyzikálních metod lze usoudit i na rozdíly stechiometrie, změny tloušťek, vlivy ohřevu apod.

Měření tloušťky vrstvy - KALOTEST

Relativně jednoduchým, rychlým a spolehlivým způsobem měření tloušťky tenkých vrstev v rozmezí 1 až 1000 μm je metoda KALOTEST. Princip měření spočívá v tom, že na vzorku nebo na nástroji se provede výbrus tvaru kulového vrchlíku tak, aby výbrus pronikl vrstvou až do materiálu podložky. Při mikroskopickém pozorování se z rozměrů vzniklého mezikruží vypočítá tloušťka vrstvy. Hloubka vybroušeného kulového vrchlíku (kaloty) v základním materiálu se volí přibližně rovna tloušťce vrstvy, průměr výbrusu činí asi 1 mm. Přesnost metody pro daný obor tloušťek činí \pm (2 až 4 %). Výbrus se provádí rotující ocelovou kuličkou \varnothing 15-25 mm, brusným mediem je diamantová pasta zrnitosti 1 μm . Sestava přístroje je na obr. 8 . Z uspořádání vyplývají i určitá geometrická omezení metody. Přístrojem lze měřit na rovinných vzorcích i nástrojích s vnějšími rovinnými, válcovými zakřivenými plochami. Není možno měřit na vnitřních nebo jinak geometricky nedostupných plochách.

Přístroj umožňuje kontinuálně měnit rychlost otáčení kuličky a nastavení požadované doby výbrusu. Zařízení bylo vyrobeno ve VUSTE Praha.

Následné mikroskopické vyhodnocení vyžaduje kvalitní povrch základního materiálu - střední aritmetická úchylna profilu $R_a - 0,2 \mu\text{m}$. V případě vyšších drsností se snižuje přesnost

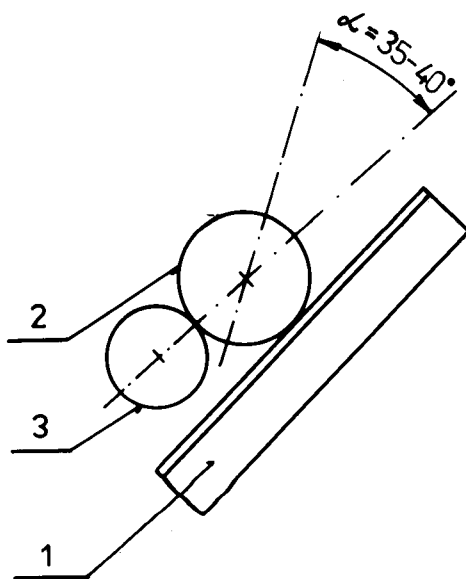
metody nebo je dokonce měření zcela znemožněno. V praxi je možno v takových případech předem připravit na nástroji plošku s potřebnou kvalitou povrchu ještě před depozicí. Schéma výbrusu s uvedením veličin potřebných pro mikroskopické vyhodnocení tloušťky je na obr. 9.

Výpočet tloušťky s se provádí podle zjednodušeného vzorce

$$s = \frac{x \cdot y}{2 R} \cdot 10^8,$$

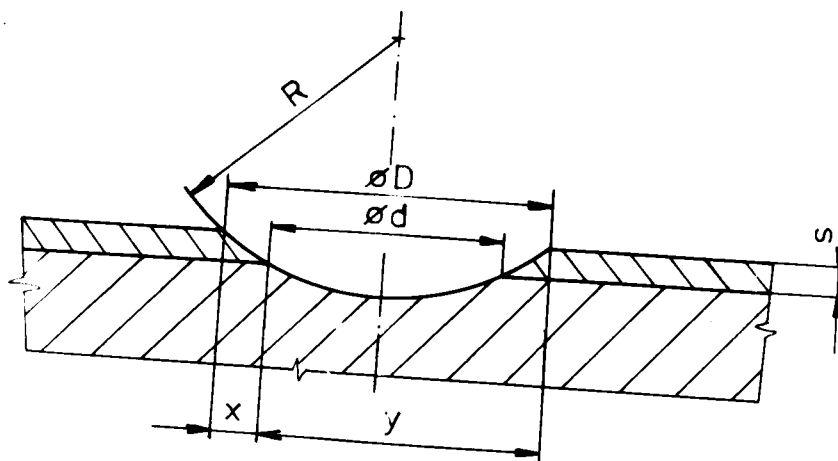
kde R, x a y jsou v mm, s je v μm .

Metodu KALOTEST je možné použít i pro měření tlouštěk jednotlivých složek multivrstev (sendvičových vrstevnatých struktur). Při mikroskopickém pozorování kaloty lze při určité zkušenosti usuzovat z kvality hraničních ploch i na adhezi vrstvy.



Obr. 8 Princip metody KALOTEST

1 - vzorek, 2 - kulička s brusivem, 3 - hnací kladka



Obr. 9 Výbrus vrstvy a jeho vyhodnocení

2.7.2. Měření přilnavosti vrstvy

Měření adheze vrstvy - SCRATCHTEST TEST

Pod pojmem adheze chápeme takovou vlastnost a schopnost vrstvy nebo přechodové mezifáze, která při působení vnějších tahových nebo střížných sil umožní zachovat spojení vrstvy se substrátem v celé jeho ploše. U PVD povlaků, kde jde o pseudodifuzní spojení, charakterizuje tedy adheze mechanické vlastnosti přenosové zóny - mezivrstvy - mezi povlakem a substrátem.

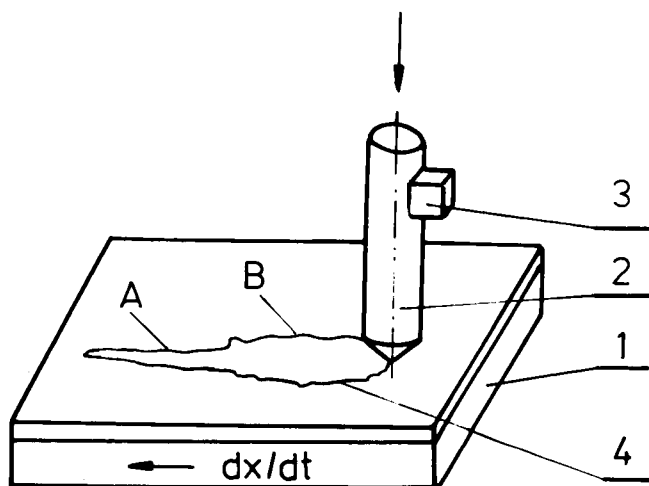
Princip zkoušky spočívá v tom, že diamantový hrot definované geometrie, na který působí síla kolmá k ploše povlaku, se pohybuje konstantní rychlostí po povrchu vzorku. Zatížení hrotu se podle vybavení přístroje buď plynule, nebo skokově zvyšuje. Nejmenší síla, při které dojde k protržení nebo vylomení vrstvy, je kritická síla F_c . Tato hodnota F_c je kriteriem ztráty adheze, resp. ztráty mechanické pevnosti přenosové mezivrstvy. Pro tvrdé vrstvy je tato hodnota dobře definována - reprodukovatelnost je lepší než 10 % ./11/

Z analýzy mechanismu vzájemného působení vyplývá, že diamantový hrot vždy vyvolá plastickou deformaci, která je v přímé závislosti na výskytu střížných napětí v mezivrstvě. V šedesátých letech byl vyvinut matematický model závislosti hlavních veličin - působící síly, tvrdosti vrstvy a poloměru diamantového hrotu /5/. V praxi však tento model nevyhovoval, navíc bylo prokázáno komplexní působení dalších veličin - tloušťky a struktury povlaku, drsnosti povrchu, rychlosti pohybu hrotu dx/dt a rychlosti změny zatížení dF/dx . Vyhodnocování vychází tedy z empirických závislostí a je metodou relativní. Schéma zařízení je na obr. 10 .

Pro stanovení kritické síly F_c tedy okamžiku porušení vrstvy, se využívá různých metod - zobrazování (optické, SEM, rtg) nebo indikace akustickou emisí (AE).

Zařízení pro měření adheze vrstev metodou Scratchtest bylo vyrobeno ve VUSTE. Přístroj umožňuje skokovou změnu zatížení a kontinuální volbu rychlosti posuvu. Typické hodnoty jsou : posuv $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, diamantový hrot s vrcholovým úhlem 120° a poloměrem $R = 0,2 \text{ mm}$. Zařízení používá indikace akustickou

emisi.



Obr. 10 Princip metody SCRATCHTEST

- 1 - vzorek, 2 - diamantový hrot, 3 - snímač AE,
- 4 - stopa vrypu

2.7.3. RENTGENOVÁ DIFRAKCE

Popis metodiky :

Studium povlaků z nitridu a karbonitridu titanu na ocelích nebo slinutých karbidech rentgenovou difrakcí poskytuje celou řadu důležitých údajů.

Z jediného rentgenogramu ve vhodně zvoleném úhlovém oboru můžeme získat všechny potřebné informace pro posouzení vhodnosti či dokonalosti povlaku.

Ze zmíněných informací je to především parametr mřížky povlaku. Získáme jej přesným změřením Braggova úhlu θ čar (111) a (200). Použití těchto čar je možné i přes malou hodnotu reflexních úhlů, poněvadž dosažená přesnost $\pm 0,001 \cdot 10^{-10}$ m je pro tyto účely dostatečná. Musíme však pamatovat na to, že povlak je většinou v napjatém stavu a že naměřenou hodnotu musíme korigovat. [korekce-lit./14/]

Stanovení chemického složení povlaku :

Ze znalosti hodnoty parametru mřížky lze na základě literárních údajů [20,21/ zjistit hodnotu měrné hmotnosti fáze povlaku, koeficient x ve vzorci TiN_x ($x = N/Ti$ at.) za předpokladu čisté vrstvy TiN bez obsahu C a O nebo atomární podíl N a C ve vzorci $Ti(NC)$, ovšem za předpokladu stechiometričnosti sloučeniny a nepřítomnosti kyslíku v ní. Závislost koeficientu x sloučeniny TiN_x na parametru a je od $x = 0,5$ do $x = 1$ téměř lineární a má stoupající úroveň, což značí, že se zaplňují vakance na dusíkových místech. Mezi $x = 1$ a $x = 1,1$ průběh lineárně klesá, což je způsobeno vytvářením vakancí na místech atomů Ti.

3. Experimentální část :

=====

Okol :

Proveďte ověření tepelné degradace povrchových vrstev TiN na dodaných vzorcích. Dodané vzorky byly destičky se zlatým povrchem (TiN) o rozměrech 12 x 12 x 5 mm. Vzorky byly označeny čísly 1 až 80.

První polovina s čísly 1 až 40, byla povlakována na podkladový materiál SK - H1 metodou magnetronového naprašování na zařízení Z 700 (viz.2.4.5.).

Podmínky procesu :

$$I_m = 9 \text{ A}$$

$$U_m = 500 \text{ V}$$

$$T_s = 500^\circ \text{ C (předpoklad)}$$

$$U_b = -150 \text{ V}$$

$$s = \text{cca } 5 \text{ } \mu\text{m}$$

$$p = 1,1 \text{ Pa}$$

Druhá polovina vzorků s čísly 41 až 80 byla povlakována na podkladový materiál SK - H1 metodou nízkonapěťového oblouku (viz.2.4.5.).

Podmínky procesu :

$$I_{\text{odp}} = 3 \times 140 \text{ A}$$

$$U_s = -200 \text{ V}$$

$$T_s = 375^\circ \text{ C}$$

$$s = \text{cca } 5 \text{ } \mu\text{m}$$

$$p = 1,8 \text{ Pa}$$

$$l_{\text{odp}} = 320 \text{ mm}$$

3.1 Hmotnostní degradace vrstev

Vzorky byly tepelně namáhány v peci SOLO typ 221 - 35 / 50, po dobu 1, 2, 4, a 32 hodin, při teplotách 300, 500 a 650 ° C, část vzorků při atmosferickém tlaku a část při podtlaku.

Podtlak, který byl dosažen po 30 min. odsávání vývěvou měl hodnotu 300 Pa. Pro stanovení netěsnosti pece jsme po určitých časových intervalech měřili tlak v nádobě - viz. tab. č. 1

Tabulka č. 1

τ [min]	p [Pa]	$\Delta p / \Delta \tau$ [Pa . min ⁻¹]
0	300	--
1	350	50
2	390	45
3	415	38
5	550	50
10	780	48
20	1100	40
30	1800	50
60	2800	42
120	3500	27
180	4200	22

Daná netěsnost se blíží $20 \text{ Pa} \cdot \text{min}^{-1}$.

$$1 \text{ torr} = 133,3 \text{ Pa}$$

$$20 \text{ Pa} = 0,15 \text{ torr}$$

Vakuová komora měla objem 44 litrů.

$$\text{Počáteční tlak } 300 \text{ Pa} = 2,25 \text{ torr}$$

$$44 \cdot 2,25 = 99 \text{ torr} \cdot \text{l}$$

Počáteční stav - v nádobě je $3,237 \cdot 10^{24}$ molekul vzduchu.

Každou sekundu přiteče další vzduch a tlak se zvýší o $0,33 \text{ Pa} \cdot \text{s}^{-1} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ torr} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 44 \text{ l} = 0,11 \text{ torr} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$.

Obsah kyslíku ve vzduchu je 21 hm. % .

V nádobě je na počátku $6,7977 \cdot 10^{20}$ molekul O_2 .

Plocha destičky $S = 468 \text{ mm}^2$, průměrná tloušťka vrstvy povlaku z měření metodou KALOTEST je $5 \mu\text{m}$.

$$V = S \cdot h = 468 \cdot 5 \cdot 10^{-9} = 2,34 \text{ mm}^3$$

hustota TiN je $5400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, což je $5,4 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-3}$,

na každé destičce je $2,34 \cdot 5,4 \cdot 10^{-9} = 12,6 \cdot 10^{-9} \text{ g TiN}$.

Hmotnost jedné molekuly TiN je $1,028 \cdot 10^{-22} \text{ g}$, ve $12,6 \text{ mg TiN}$ je obsaženo $1,225681 \cdot 10^{20}$ atomů Ti.

Porovnáme-li množství molekul kyslíku O_2 v nádobě na počátku tepelného namáhání a množství přítomných atomů Ti, zjistíme, že obsah kyslíku postačí k oxidaci všech atomů Ti.

Vzorky byly zváženy před a po teplotním cyklu. Naměřené výsledky jsou shrnuty do tabulky č. 2

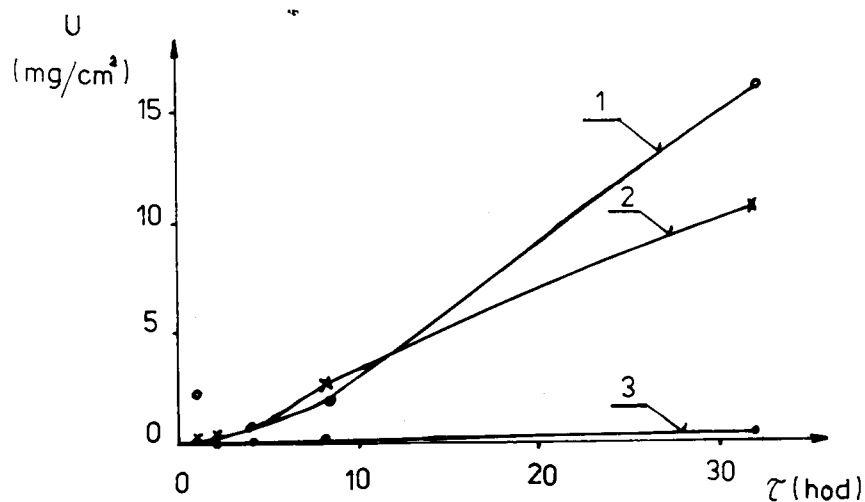
Tabulka č. 2

číslo vzorku	čas/teplota namáhání τ [hod]/T[°C]	podtlak	m_{pod} [g]	m_{kon} [g]	U [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
1	1/300	NE	10,9788	10,9786	-62,7
2	2/300	NE	10,9982	10,9983	21,4
3	4/300	NE	11,0102	11,0101	-21,4
4	8/300	NE	11,0175	11,0175	0,0
5	1/300	NE	10,9970	10,9973	64,1
6	1/500	NE	10,9950	10,9951	21,4
7	2/500	NE	10,9535	10,9535	0,0
8	4/500	NE	10,9506	10,9507	21,4
9	8/500	NE	10,9871	10,9873	42,2
10	32/500	NE	10,9806	10,9813	149,5
11	1/650	NE	10,9610	10,9713	2200,8
12	2/650	NE	10,9626	10,9645	405,9
13	4/650	NE	10,9893	10,9926	705,1
14	8/650	NE	10,9943	11,0032	1901,7
15	32/650	NE	10,9756	11,0511	16132,5
16	1/300	NE	11,0165	11,0162	-64,1
17	2/300	NE	10,9965	10,9963	-42,7
18	4/300	NE	11,0044	11,0043	-21,7
19	8/650	ANO	10,9981	10,9983	42,7
20	32/300	NE	10,9346	10,9346	0,0
21	1/500	ANO	10,9885	10,9885	0,0
22	2/500	ANO	10,9952	10,9952	0,0
23	4/500	ANO	11,0044	11,0049	106,8

číslo vzorku	čas/teplota namáhání τ [hod]/T [°C]	podtlak	m_{pod} [g]	m_{kon} [g]	U [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]
24	8/500	AND	11,0076	11,0077	21,4
25	32/500	AND	10,9697	10,9697	0,0
26	1/650	AND	11,0097	11,0105	170,9
27	2/650	AND	10,9513	10,9515	42,7
28	4/650	AND	10,9674	10,9674	0,0
29	8/650	AND	11,0293	11,0294	21,4
30	3/650	AND	11,0066	11,0073	149,6
31	1/300	NE	11,0060	11,0060	0,0
32	2/300	NE	11,0207	11,0206	-21,4
33	4/300	NE	11,0185	11,0184	-21,4
34	8/300	NE	11,0106	11,0060	-982,0
35	32/300	NE	10,9709	10,9709	0,0
36	1/500	AND	10,9810	10,9810	0,0
37	2/500	AND	10,9858	10,9858	0,0
38	4/500	AND	10,9880	10,9880	0,0
39	8/500	AND	10,9851	10,9852	21,4
40	32/500	AND	11,0106	11,0108	42,7
41	1/300	NE	11,0001	11,0012	64,1
42	2/300	NE	11,0092	11,0095	64,1
43	4/300	NE	10,9955	10,9953	235,0
44	8/300	NE	11,0157	11,0157	0,0
45	32/300	NE	11,0049	11,0051	42,7
46	1/500	NE	10,9962	10,9963	21,4
47	2/500	NE	10,9902	10,9900	-42,7

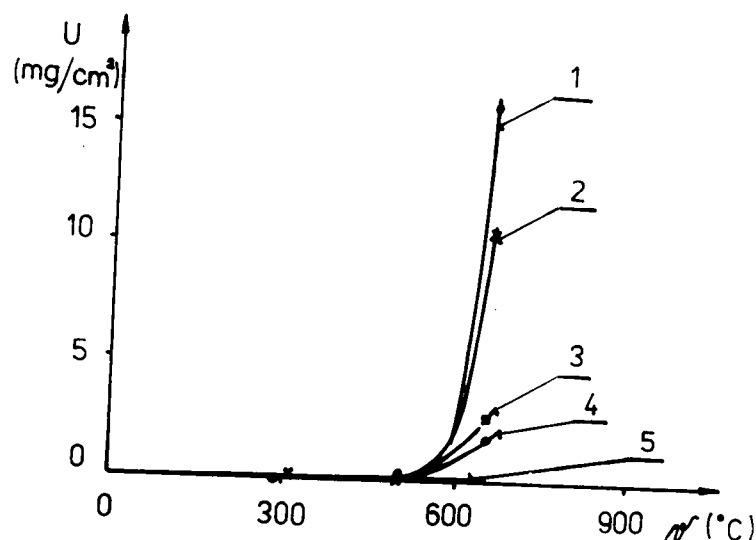
číslo vzorku	čas/teplota namáhání τ [hod]/T[°C]	podtlak	m_{pod} [g]	m_{kon} [g]	U [$\mu\text{g}/\text{cm}^{-2}$]
48	4/500	NE	10,9818	10,9822	85,5
49	8/500	NE	10,9731	10,9727	-85,5
50	32/500	NE	10,9573	10,9582	192,3
51	1/650	NE	10,9822	10,9829	149,6
52	2/650	NE	11,0022	11,0042	422,4
53	4/650	NE	10,9850	10,9887	790,6
54	8/650	NE	10,9949	11,0077	2735,0
55	32/650	NE	10,9879	11,0380	10705,1
56	1/300	AND	9,4761	9,4763	42,7
57	2/300	AND	10,9787	10,9786	-21,4
58	4/300	AND	10,9933	10,9934	21,4
59	8/300	AND	10,9967	10,9965	-42,7
60	32/300	AND	10,9984	10,9984	0,0
61	1/500	AND	9,5159	9,5160	21,4
62	2/500	AND	10,9730	10,9730	0,0
63	4/500	AND	11,0017	11,0020	64,1
64	8/500	AND	10,9880	10,9883	64,1
65	32/500	AND	9,5742	9,5743	21,4
66	1/650	AND	10,9646	10,9648	42,7
67	2/650	AND	10,9686	10,9689	64,1
68	32/650	AND	10,9666	10,9668	42,7
69	4/650	AND	10,9395	10,9511	2478,6
70	----	---	11,0019	11,0019	0,0
71	1/300	AND	10,9795	10,9790	-106,8

číslo vzorku	čas/teplota namáhání τ [hod]/T[°C]	podtlak	m_{poc} [g]	m_{kon} [g]	U [$\mu\text{g}/\text{cm}^{-2}$]
72	2/300	ANO	10,9527	10,9530	64,1
73	4/300	ANO	10,9715	10,9717	42,7
74	8/300	ANO	10,9448	10,9451	64,1
75	32/300	ANO	10,9825	10,9825	0,0
76	1/500	ANO	11,0300	11,0300	0,0
77	2/500	ANO	10,9663	10,9665	42,7
78	4/500	ANO	10,9931	10,9928	-64,1
79	8/500	ANO	10,9928	10,9929	21,4
80	32/500	ANO	10,9743	10,9739	-85,5



Obr. 11 Diagram závislosti U [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$] na τ [hod] při teplotě 650°C

- 1 - 650°C atmosféra - pro vzorky s vrstvou TiN nanesenou na SK - H1 metodou magnetronového naprašování
- 2 - 650°C atmosféra - vrstva nanesena metodou nízkonapěťového oblouku
- 3 - 650°C podtlak - pro vrstvy nanesené oběma metodami



Obr. 12 Diagram závislosti U [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$] na T [$^{\circ}\text{C}$] pro časy ohřevu 32 a 8 hodin.

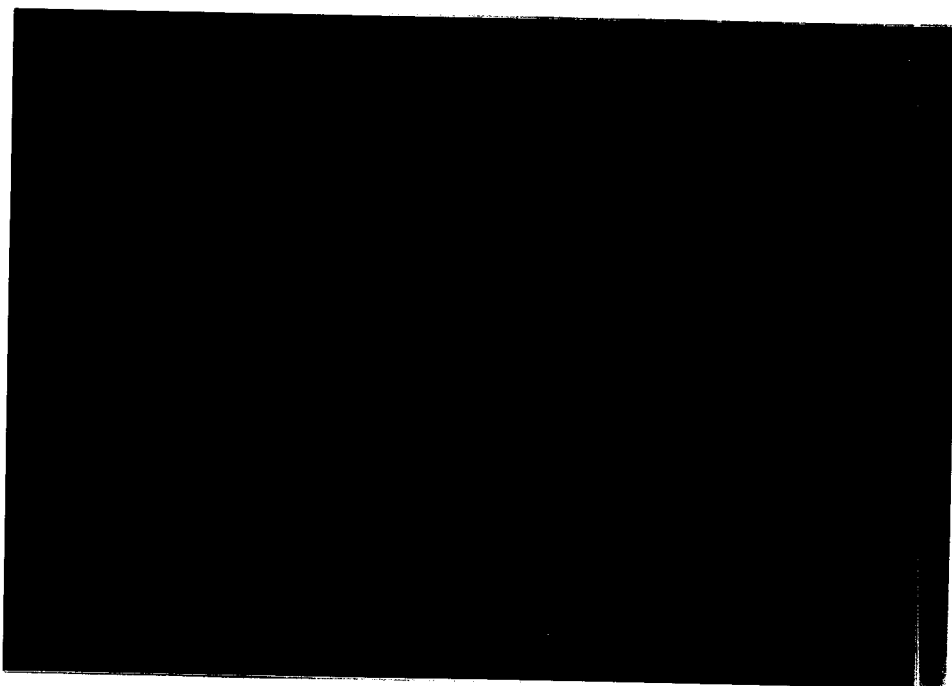
- 1 - 32 hodin - povlakováno magnetronem
- 2 - 32 hodin - povlakováno nízkonapěťovým obloukem
- 3 - 8 hodin - povlakováno nízkonapěťovým obloukem
- 4 - 8 hodin - povlakováno magnetronem
- 5 - 32 hodin - v podtlaku

Pro teploty 300 a 500 $^{\circ}\text{C}$ byly přírůstky hmotnosti ve srovnání s teplotou 650 $^{\circ}\text{C}$ o řád až dva řády menší. Výraznější odchylky hmotnosti jsou pro teplotu 650 $^{\circ}\text{C}$ a atmosferický tlak. Přestože jsme dosáhli podtlaku pouze 300 Pa a pec měla velkou netěsnost, je z grafu zřetelně vidět, že při sníženém tlaku (nižší parciální tlak O_2) dosáhneme mnohem lepších výsledků než při tlaku atmosferickém.

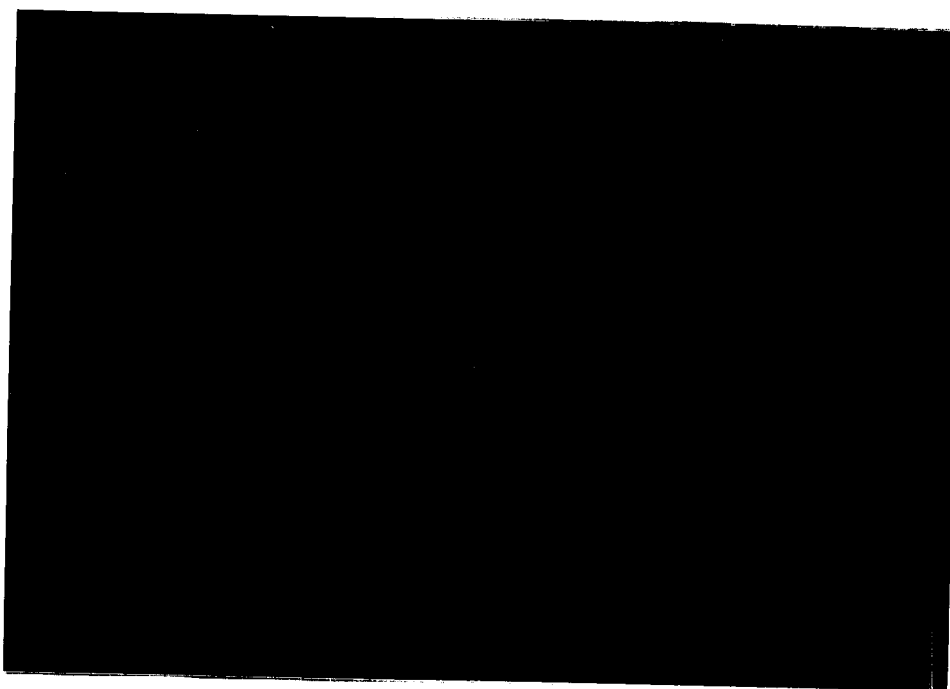
Vrstvy nanášené metodou nízkonapěťového oblouku mají

přirůstky hmotnosti menší, než vrstvy nanášené metodou magnetronového naprašování.

Vzorky měly po vyndání z pece různou barvu pro různé časy a teploty ohřevu viz obr. 13, 14.

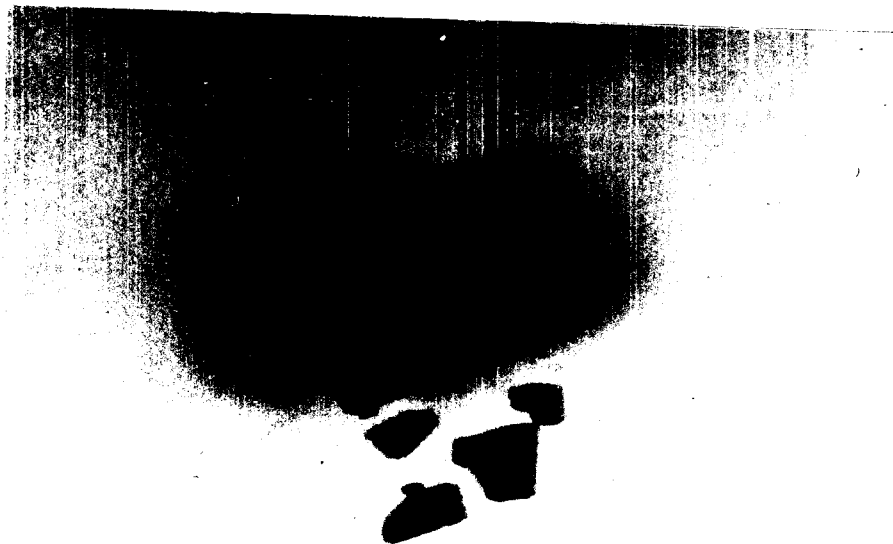


Obr. 13. Barevné spektrum (zahřívání při atmosf. tlaku)



Obr. 14. Barevné spektrum (zahřívání při podtlaku)

Všechny vzorky po vyjmutí z pece byly na první pohled neporušeny. Při další manipulaci s nimi byly zjištěny praskliny v povrchu vzorků č.14 (8/650 atm.) a u č.15 (32/650 atm.). Popraskaná vrstva se snadno odlupovala od podkladu obr.15.



Obr. 15. Oloupaný vzorek

Pro krátké časy a nižší teploty jsou odchylky hmotnosti Δm malé a jsou pod mezí přesnosti použitých vah. Přestože jsme dosáhli pouze hrubého vakua (300°C) a také netěsnost pece je velká (20 Pa/min), jsou naměřené výsledky pro podtlak a atmosf. tlak velmi rozdílné. Velmi zřetelný je tento rozdíl při teplotě 650°C a delší časy z obr. 11,12.

3.2. Měření tloušťky vrstvy KALOTEST

Jednou z metod hodnocení tloušťky vrstvy je KALOTEST. Popis a schema této metody je v 2.7.1 obr. 8. U části vzorků byl KALOTEST proveden před i po zahřátí. Naměřené výsledky jsou v tabulce č. 3.

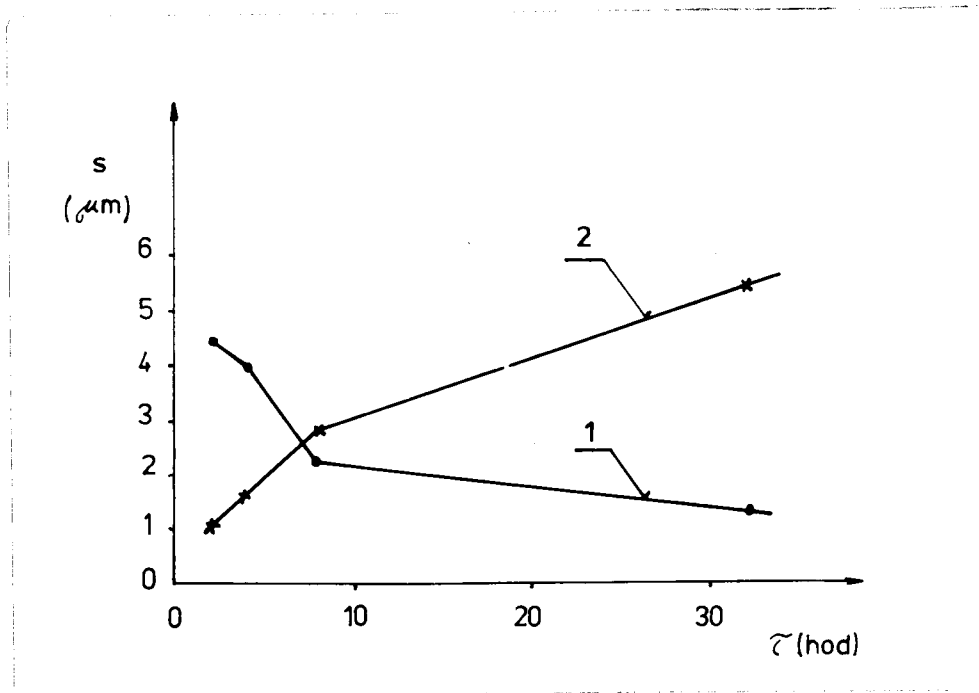
Tabulka č. 3

číslo vzorku	čas/teplota namáhání τ [hod]/ T [°C]	tloušťka povlaku TiN s_{pod} [μ m]	tloušťka povlaku TiN s_{kon} [μ m]	rozdíl Δs [μ m]
1	1/300	6,51	6,39	-0,12
2	2/300	5,83	6,33	0,5
4	8/300	6,50	6,73	0,23
13	4/650	4,40	5,78	1,38
14	8/650	3,99	5,60	1,61
24	8/500	3,91	3,23	-0,68
25	32/500	6,27	6,85	0,58
32	2/300	6,21	6,64	0,43
40	32/500	6,48	6,17	-0,31

Při měření tloušťky povlaku vzorků po tepelném namáhání byly u některých z nich zjištěny dvě vrstvy. Tloušťka těchto vrstev se mění v závislosti na čase obr.16. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce č.4.

Tabulka č. 4

číslo vzorku	čas/teplota namáhání τ [hod]/T [°C]	s_1 [μm]	s_2 [μm]
12	2/650	4,50	1,10
13	4/650	4,00	1,66
14	8/650	2,27	2,88
15	32/650	1,33	5,59



Obr. 16 Závislost tl. vrstev na čase při $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$

Z tabulky č. 3 je patrný značný nárůst tloušťky vrstvy při teplotě $650\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.3. SCRATCHTEST, měření adheze vrstvy.

Jednou z možností je metoda SCRATCHTEST. Popis a schema této metody viz 2.7.2. Hodnoty naměřené touto metodou jsou v tabulce č. 5.:

Tabulka č. 5 :

číslo vzorku	čas/teplota namáhání τ [hod]/T [$^{\circ}$ C]	podtlak	F_c poč [N]	F_c konec [N]
9	8/500	NE	10	9
15	32/650	NE	9	0,5
19	8/650	AND	10	0,5
28	4/650	AND	10	6
30	32/650	AND	10	7
39	8/500	AND	10	9
49	8/500	NE	3	8
53	4/650	NE	4	8
55	32/650	NE	3	0.5
64	8/500	AND	2	7
68	4/650	AND	3	7
69	8/650	AND	5	9

Měření adheze metodou SCRATCHTEST pro naše vzorky není vhodné. Nekvalitní povrch nedovolí dosáhnout lepších výsledků. Přesto lze alespoň orientačně říci že u vzorků

s vrstvou nanesenou metodou magnetronového naprašování se adheze zhoršuje, pro 650°C téměř na nulu. V případě sníženého tlaku není snížení adheze tak velké.

U vzorků s vrstvou nanesenou metodou nízkonapěťového oblouku se adheze většinou zlepšila, pouze pro nejvyšší teploty a čas namáhání a pro atmosf. tlak se adheze zhoršila.

3.4. RTG analýza

U vybraného souboru vzorků byla z důvodu zjištění chemického složení vrstev prováděna rentgenová difrakce. Měření probíhalo na zařízení RTG analýzy v UNITERM Praha VVZ pobočka Liberec.

Ze zjištěných rentgenogramů byly odečítány údaje intenzit čar, potřebné pro stanovení chemického složení vrstvy. Hodnoty byly srovnávány s hodnotami uvedenými v literárních pramenech.

Naměřené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce, je však nutné si uvědomit, že byly získány ručním odměřováním z rentgenogramu a jsou tudíž ovlivněny přesností měření.

Tabulka č. 6 :

číslo vzorku	šířka úseku	výška úseku	Braggův úhel	plocha úseku	složení
9	50	25	39,896	1250	TiN ₂₂₀
	23	2,5	30,887	57,5	WC ₁₀₁
	30	13	27,019	390	TiN ₂₀₀
13	35	9	23,075	315	TiN ₁₁₁
	30	9	30,924	270	WC ₁₀₁
	16	10	40,849	160	TiN ₂₂₀
15	18	18	22,887	324	TiN ₁₁₁
	16,5	36	40,858	594	TiN ₂₂₀
	15	6,5	35,0	97,5	xxx
	15,5	30	30,887	465	WC ₁₀₁
	22	7	34,924	154	xxx
	32	17,5	22,736	560	WC ₁₀₀
	28	16	11	23,245	176
28	35	13	27,047	445	TiN ₂₀₀
	42	9	40,150	378	TiN ₂₂₀
	30	21	27,132	336	TiN ₂₀₀
30	14,5	10	23,170	145	TiN ₁₁₁
	13	9	39,321	117	TiN ₂₂₀
	50	37	40,075	1850	xxx
	39	20	30,962	260	WC ₁₀₁
39	23	9	27,057	207	TiN ₂₀₀
	24	23	23,283	552	TiN
	21	8	22,679	168	TiN

číslo vzorku	šířka úseku	výška úseku	Braggův úhel	plocha úseku	složení
31	16	11	23,245	176	TiN ₁₁₁
	35	13	27,047	445	TiN ₂₂₀
	42	9	40,15	378	TiN ₂₂₀
49	22,5	40	23,245	900	TiN ₁₁₁
	19	23	22,623	437	TiN ₁₁₁
	18	33	30,906	594	WC ₁₀₁
	14	8	41,755	112	WC ₁₀₁
53	19	105	23,245	1995	TiN ₁₁₁
	9	10	30,981	90	WC ₁₀₁
	14	7,5	41,736	105	xxx
55	16	62	22,85	998	TiN ₁₁₁
	16,5	6,5	24,887	107,25	TiN ₁₁₁
	19	7,5	30,925	142,5	WC ₁₀₁
56	17	20	22,641	340	TiN ₁₁₁
	22	37	23,189	814	TiN ₁₁₁
	14	8,5	26,481	119	TiN ₂₀₀
	20	9	27,057	180	TiN ₂₀₀
	17	27	30,906	459	WC ₁₀₁
	16	7	41,717	112	xxx
	16	17	22,609	272	WC ₁₁₁
64	20,5	91,5	23,207	1875,75	WC ₁₁₁
	22,5	5	27,104	112,5	TiN ₂₀₀
	18,5	30	30,906	555	WC ₁₀₁
	19	9,5	41,726	180,5	xxx
	15	12,5	30,915	187,5	WC ₁₀₁
68	19	178	23,189	3382	TiN ₁₁₁

číslo vzorku	šířka úseku	výška úseku	Braggův úhel	plocha úseku	složení
69	15	6	30,868	90	WC ₁₀₁
	19	7	27,132	133	TiN ₂₀₀
	17	127	23,103	2159	TiN ₁₁₁

4. Diskuse dosažených výsledků

V diplomové práci bylo provedeno :

1) Měření hmotností před a po tepelném namáhání. Zde je možno konstatovat : pro teploty 300 a 500°C byly přírůstky hmotnosti ve srovnání s teplotou 650°C o jeden až dva řády menší. Dosti výrazné odchylky jsou pro atmosférický tlak a pro teplotu 650°C. Při sníženém tlaku jsme dosáhli mnohem lepších výsledků než při tlaku atmosférickém viz obr. : 11,12. Různé zbarvení destiček je možno pozorovat na obr. : 13,14.

2) Měření tloušťky vrstvy metodou KALOTEST. Zde byl zjištěn značný nárůst tloušťky vrstvy při teplotě 650°C viz obr.č.3. U některých vzorků byly po tepelném namáhání zjištěny touto metodou dvě vrstvy. Tloušťka těchto vrstev se mění v závislosti na čase viz obr. 16.

3) Měření adheze metodou SCRATCHTEST. Měření adheze touto metodou se nám příliš neosvědčilo. Dosti nekvalitní povrch vzorků znemožňoval přesnější vyhodnocení F₀.

Přesto lze alespoň orientačně říci, že u vzorků s vrstvou nanesenou metodou magnetronového naprašování, se adheze zhoršuje, pro 650°C téměř na nulu. Při použití nižšího tlaku není snížení adheze tak velké. U vzorků s vrstvou nanesenou metodou nízkonapětového oblouku se adheze většinou zlepšila, pouze pro dobu 32 hodin při 650°C a atmosférický tlak se adheze snížila. Údaje jsou v tab. č.5.

4) Rtg. analýzou bylo zjištěno že vrstvy neobsahují oxidy titanu, pouze oxinitridy titanu a karbidy wolframu. Mimo uvedené složení se nepodařilo identifikovat další složky vrstvy (v tab. č. 6 označené xxx).

5. Závěr :

=====

V diplomové práci jsme navrhli a provedli KALOTEST, vypracovali metodiku pro přípravu vzorků pro zařízení Leybold-Heraeus. Provedli jsme tepelnou degradaci vzorků s TiN vrstvou při teplotě 300, 500, 650°Ca pro časy 1, 2, 4, 8, 32 hodin, pro tlak atmosférický a snížený. Dále byl u vzorků proveden SCRETSCHEST a RTG analýza.

6. Použitá literatura :

-
- /1/ KORHONEN, A.S.- SIRVID, E.H.- SULONEN, M.S. : Thin solid films, 107, 1983, 387.
- /2/ HOFMANN, D. : Härtereit. tech. mat., 41, 1986, 152.
- /3/ ZAMAROVSKÝ, P. In: Sborník semináře Povrchové technologie III. Karlovy Vary 1988, s.170.
- /4/ PERRY, A.J. : Thin solids films, 111, 1984, 339.
- /5/ Sborník VERSCHLEISSCHUTZSCHICHTEN UNTER ANWENDUNG DER CVD/PVD VERFAHREN, SINDELFINGEN, 1985.
- /6/ MATHEVS, A.-LEFKOV, A.R. : Thin solid films 126, 1985, 283.
- /7/ MATHEVS, A.-SUNDQUIST, H.A. : Proc. Inter. Ion Engineering Congress, Kyoto, Sept.1983, Institute of Electrical Engineers, Tokyo, 1983, pp. 1325-1330.
- /8/ MÜNZ, W.D. : INVITED PAPER, INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALLURGICAL COATINGS, SAN DIEGO, APRIL 7-11, 1986.
- /9/ MUSIL, J.-BARDOS, L., -RAJSKÝ, A., -VYSKOČIL, J., -DOLEŽAL, B., -LONČAR, G., -DAĐOUREK, K.: Thin Solid Films, 136, 1986, 229
- /10/ CHOPRA, K.L., : Thin Films Phenomena, McGraw Hill Comp., New York, 1969, USA
- /11/ NOVÁK, R. -SLÁR, I. -KOTRBATÝ, F.: Diagnostické metody tenkých vrstev, Stroj. výroba, sv.37, 1980, SNTL
- /12/ NOVÁK, R. : Fyzikální vlastnosti vrstev TiN, Moderní technologie ve strojírenství I, Stavba strojů 129, Dům techniky ČVTS, Praha.

- /13/ MUSIL, J. -VYSKOČIL, J. : Tenké vrstvy TiN, Studie ČSAV 1989, Academia Praha.
- /14/ ČERMÁK, M. -DAĐOUREK, K. : Studium povlaků z TiN a Ti(NC) rentgenovou difrakcí, Strojirenství, leden 1988, 44, SNTL Praha.
- /15/ VOJTOVIČOVÁ, R. F., PUGAČEVOVÁ, Z. A. : Okyslenie tugoplavkích sojediněnij, Spravočnik, Metallurgia, Moskva.
- /16/ MÜNZ, W. D. : Reactive Sputtering of Nitrides and Carbides, Special publication 11 - SO 7.2.1985
- /17/ BILL, M. : Oxidation verhalten von harten verschleißfesten titan stickstoff schichten, Hergestellt mittels reaktiver kathodenzerstäußbüñ , diplomarbeit, Juni 1987, Fachhochschule Wiesbaden.
- № /18/ NETIKOVÁ, J. : Způsoby výroby a nejdůležitější vlastnosti povlaků TiN na nástrojích, Diplomová práce, Liberec 1988, 53 s., VŠST, Fakulta strojní
- /19/ Standartní technologický postup čištění nástrojů před povlakováním doporučený firmou HAUSER
- /20/ PEARSON, W. B. , : A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals Carbides and Nitrides, Acad.Press, New York 1971

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji p. Ing. Petru Loudovi za odborné vedení při řešení dané problematiky. Dále děkuji všem ostatním pracovníkům KMM, kteří mi pomohli při řešení úkolů práce.

Velik Radek

Velik Radek

V Liberci 17. srpna 1990