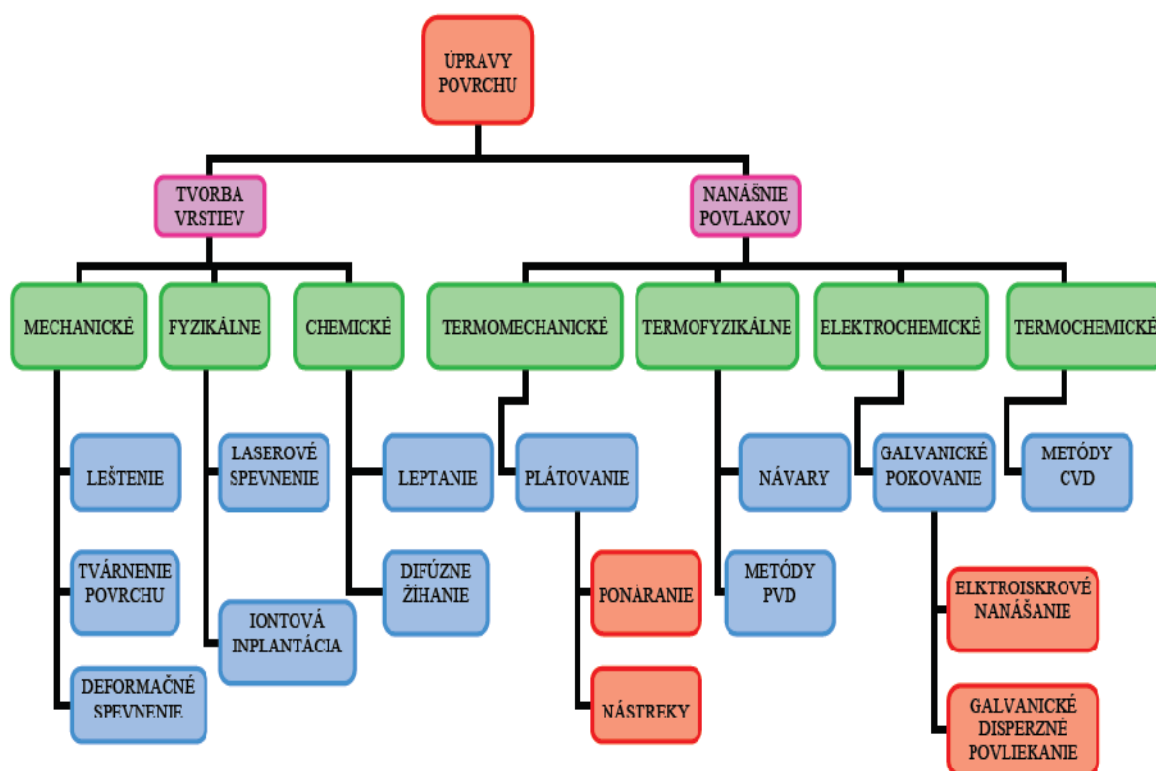


2.6. Analýza povrchových vrstiev

Povrchové vrstvy vo všeobecnosti slúžia na zvýšenie fyzikálno-mechanických vlastností povrchov súčiastok. Vytvárajú sa za účelom zvýšenia odolnosti voči opotrebeniu - oteruvzdornosť, zlepšenie prekaliteľnosti, zvýšenie koróznej odolnosti, zvýšenie tvrdosti a pod. Z technologického hľadiska vzniku, resp. vytvorenia povrchových vrstiev ich môžeme rozdeliť na vrstvy:

- **difúzne** - vrstvy vytvorené postupmi chemicko-tepelného spracovania (cementovanie, nitrocementovanie, nitridovanie, karbonitridovanie, alitovanie a alitosilitovanie);
- **termofyzikálne** - PVD povlaky;
- **termochemické** - CVD povlaky.

Ďalšie spôsoby úpravy povrchu sú uvedené na obr. 15. So základnými postupmi chemicko-tepelného spracovania sme sa oboznámili v predmete Náuka o materiáli I.



Obr. 15. Spôsoby úpravy povrchov

Doteraz spomínané spôsoby chemicko-tepelného spracovania mali za účel zvýšiť tvrdosť povrchovej vrstvy. Postupy alitovania a alitosilitovania sa používajú na zvýšenie žiaruvzdornosti, teda na ochranu súčiastok pracujúcich v agresívnych prostrediach pri zvýšených teplotách. Z tohto dôvodu sa najčastejšie aplikujú na žiarupevné a žiaruvzdorné ocele a napr. niklové a kobaltové superzliatiny. Vlastnosti ochrannej vrstvy a základného materiálu sa nedajú posudzovať zvlášť, ale ako systém a zároveň musia spĺňať komplexné požiadavky. Správanie sa povlaku na jednej zliatine môže byť iné ako správanie sa toho istého povlaku naneseného rovnakým spôsobom na inú zliatinu. Správanie sa ochrannej vrstvy a základného materiálu nie je od seba úplne nezávislé, takže pre optimálne využitie potenciálnych možností

vrstvy musí mať základný materiál pokiaľ možno vysokú odolnosť voči vysokoteplotnej korózii. Ochranná vrstva má byť počas prevádzky taká stabilná, aby sa nestratilo jej ochranné pôsobenie. Na to, aby bola nielen ochranná, ale aj praktická a spoľahlivá pre daný materiál, musí spĺňať tieto základné požiadavky:

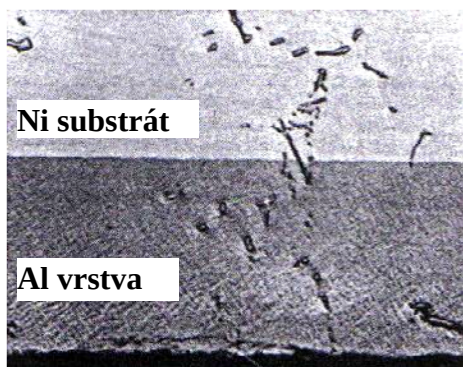
- vysoká žiarupevnosť;
- odolnosť voči agresívnemu prostrediu (korózii);
- odolnosť voči erózii;
- nesmie sa porušiť vplyvom prepadu teploty;
- musí mať predpísanú žiarupevnosť, plasticosť a trvanlivosť;
- nesmie sa odlupovať od matrice chráneného kovu.

Alitovanie - najpoužívanjšie ochranné vrstvy sú založené na intermetalickom zložení NiAl a CoAl (hliníka s povrchom zliatiny niklu alebo kobaltu). Difúzna vrstva sa môže nanášať chemickým naparovaním (CVD - chemical vapor deposition). Je to proces, ktorý sa uskutočňuje pomocou zmesi prášku. Povlakovaný predmet (*podklad*) je do tejto zmesi ponorený alebo uložený. Zmes prášku obsahuje základný prvok (prvky), ktorý sa nanáša (*zdroj*), halovú soľ (*aktivačný člen*) a inertné rozpúšťadlo ako oxid hlinitý Al_2O_3 (*plnivo*). Keď je zmes zahriata, aktivátor reaguje a produkuje atmosféru, ktorá obsahuje halogenidy častíc zdroja, ktoré sa rozptýlia v zmesi a prenášajú sa na povlakovaný povrch, kde sa pomocou difúzie tvorí súvislá ochranná vrstva.

Väčšina difúzných vrstiev sa vyrába spôsobom podobným cementovaniu (nasycovanie povrchu) a je spojená s nanášaním v plynnom prostredí alebo bezkontaktnými procesmi. Difúzne rýchlosti sú extrémne vysoké - prakticky vrstva môže byť dosiahnutá za pár hodín pri 760 °C. Typická mikroštruktúra takejto vrstvy je zobrazená na obr. 16.

Jednoduché alitované vrstvy odolávajú oxidácii pri zvýšených teplotách tvorením ochranných vrstiev oxidu hlinitého Al_2O_3 a môžu byť používané pri teplotách asi do 1150 °C. Vrstvy degradujú kvôli strate hliníka odlupovaním, v dôsledku pôsobenia podmienok tepelného cyklického zaťaženia. Kombinácia reaktívnych elementov, ako sú ytrium a hafnium, nanášaných kodepozíciou v priebehu alitovania, môže významne zlepšiť príľnavosť ochranného oxidu, a tým predĺžiť životnosť ochrannej vrstvy.

Pri teplotách okolo 1000 °C interdifúzia so spodnými vrstvami významne prispieva k degradácii. Životnosť ochranných vrstiev je prakticky obmedzená veľkosťou operačných teplôt v rozmedzí 870 až 980 °C iba s krátkodobými výchyľkami ku najvyšším teplotám.



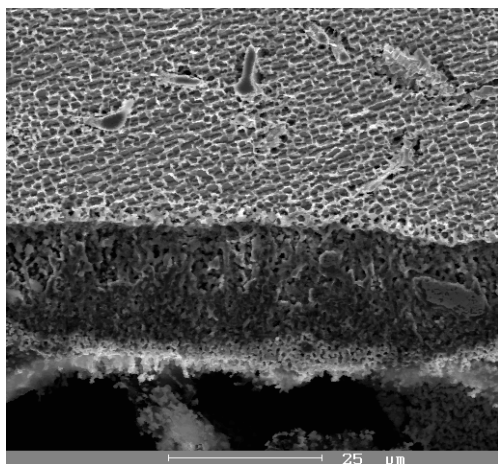
a) Al vrstva



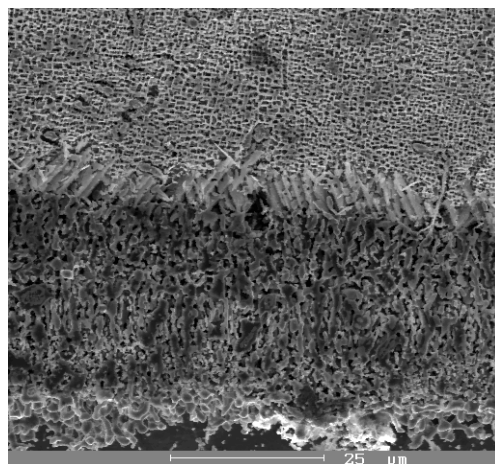
b) Al vrstva s medzivrstvou NiAl po ďalšom spracovaní pri 1080 °C/4 h

Obr. 16. Mikroštruktúra alitovanej vrstvy

Alitosilitovanie. Je proces nasycovania povrchu súčiastky hliníkom a kremíkom, obr. 17, pri ktorom kremík zabezpečí zvýšenú koróznú odolnosť proti morskej vode. Kremík má tiež väčšiu afinitu k O_2 ako k Ni, a preto oxiduje na SiO_2 a funguje potom ako bariéra voči ďalšej korózii.



a) východiskový stav



b) degradácia AlSi vrstvy po záťaži
750 °C/1000 h

Obr. 17. Mikroštruktúra AlSi vrstvy na niklovej superzliatine ŽS6K, lept. Marble

Nanesenie alitosilitačnej zmesi náterom (nástrekom) s následným difúznym žihaním našlo uplatnenie pre získanie hliníkových ochranných vrstiev na presných lopatkách turbín. Pre porovnanie s nasycovaním v zásype (práškovvej zmesi) má tento spôsob viaceré výhody:

- skrátenie cyklu vytvorenia ochrannej vrstvy cestou rýchleho ohrevu a ochladzovania sýtenej súčiastky;
- možnosť vykonať miestne nasycovanie, napr. sýtenie listu lopatky pri zámku vyrobenom na hotovo;
- ľahkosť automatizácie procesu nanášania vrstvy a tým zvýšenie výkonu a tiež hygieny práce.

Suspenzie sa pripravujú z práškov prvkov, ktoré sú určené pre difúziu (Al, Al-Si, Al-Cr a i.). Rozmer častíc musí byť menší ako 40 μm . V procese difúzneho žiňania organické časti suspenzie musia dostatočne (najlepšie úplne) vyhorieť alebo vypáliť sa a nesmú vykazovať negatívny vplyv na zliatinu a vlastnosti tvoriacej sa difúznej vrstvy. Ako spojivo sa používa koloxilín, ktorý má nízku teplotu sušenia (180 - 200 °C) a rozkladá sa pri difúznom žiňaní veľmi rýchlo.

Rovnomernosť difúznej vrstvy odpovedá rovnomernosti nanesenia suspenzie na povrch materiálu. Režim difúzneho žiňania sa volí v zhode s režimom tepelného spracovania nasycovanej zliatiny. Hrúbka získanej vrstvy „ h “ je lineárne priamo závislá od hrúbky „ δ “ nanesenej suspenzie a dá sa orientačne stanoviť podľa vzorca:

$$h = 0,7\delta \quad \text{- pre žiňanie pri } T = 950 \text{ °C/4 až 6 hodín;}$$

$$h = \delta \quad \text{- pre žiňanie pri } T = 1200 \text{ °C/1 až 2 hodiny.}$$

Pri nanesení veľkej hrúbky suspenzie (nad 100 μm) dochádza pri difúznom žiňaní k odlupovaniu vrstvy. Pri zvýšení teploty žiňania zo 700 na 1100 °C sa mení obsah Al vo vonkajšej zóne zo 43 % na 18 %, súčasne klesá tvrdosť vytvorenej vrstvy.

Nitrooxidácia. Ide o nekonvenčnú technológiu chemicko-tepelného spracovania, vyvinutú v súvislosti s fluidnou technikou. Pri nitrooxidácii sa najskôr v nitridačnom prostredí vytvára na povrchu difúzna vrstva obsahujúca dusík, kedy na povrchu vzniká ϵ -fáza s určitým stupňom pórovitosti. Pri tomto procese nasleduje po nitridácii ešte oxidácia v atmosfére vodnej pary (alebo v plazme) pri teplote nitridácie za výrazne vysokého účinku kyslíka, ktorý zabezpečí uchovanie pórov v povrchovej vrstve, ktoré sa potom vyplavujú za tepla kvapalinou, zabezpečujúcou odolnosť proti korózii na úrovni antikorózných ocelí i v tropických podmienkach, i v prostrediach solí, pretože vzniknutá vrstva je už oxidicky neutrálna.

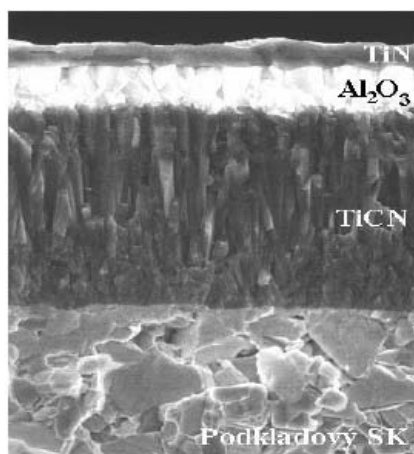
Nitrooxidácia má pozitívny vplyv nielen na koróznou odolnosť materiálov, ale aj na odolnosť proti opotrebovaniu, na zvyšovanie mechanických vlastností materiálov pri zachovaní ich tvárniacich vlastností. Umožňuje pre nelegované nízkouhlíkové ocele pri zachovaní ich tváriteľnosti, získanie pevnosti v kombinácii s koróznou odolnosťou, ktorú možno dosiahnuť len použitím drahších legovaných materiálov s obmedzenou tvárnosťou. Ďalšie výhody nitrooxidácie sú v jednoduchosti a čistote procesu (nedochádza k produkcii nepotrebného odpadu a škodlivých výparov).

Termofyzikálne - PVD (Physical Vapour Deposition) a termochemické - CVD (Chemical Vapour Deposition) povlaky. V súčasnej dobe sa ako rezné nástroje najčastejšie používajú spekané karbidy s tenkou vrstvou nitridu, karbidu, resp. oxidu kovu. Tieto substráty (substrát - podkladový materiál) boli prvými materiálmi, na ktoré sa v šesťdesiatych rokoch začali aplikovať jednoduché tenké vrstvy. Prvenstvo priemyselnej depozície tenkých vrstiev sa delí medzi firmu Sandvik Coromant a rakúsku firmu Plansee Tizit. Akokoľvek, ako prvá vrstva bol nedeponovaný metódou CVD karbid titánu o hrúbke niekoľko mikrometrov. Skoro na to boli podobnou technológiou vytvorené vrstvy TiN a TiCN. Tieto oteruvzdorné vrstvy boli vytvárané na substrátoch zo spekaných karbidov ako jedno alebo viacvrstvé (obr. 18).

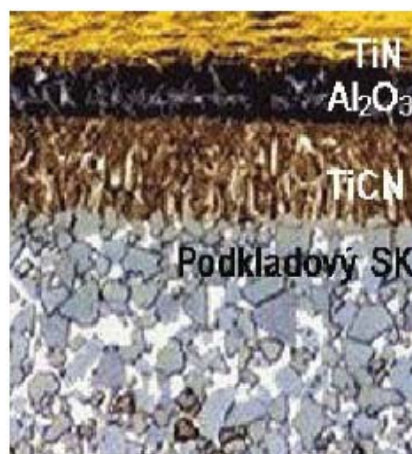
Vrstvy Al_2O_3 prišli na trh v polovici 70-tych rokov. Pre zaistenie dobrej adhézie vyžadovala vrstva Al_2O_3 medzivrstvu z nitridu, resp. karbidu titánu. Metóda CVD (chemické naparovanie z plynnej fázy) svojimi vysokými depozičnými teplotami (1000°C) neumožňovala depozíciu vrstiev na nástrojoch z rýchloreznej ocele. S požiadavkou trhu po nástrojoch z rýchloreznej ocele došlo na začiatku 80-tych rokov k rozvoju depozičnej metódy PVD (fyzikálna depozícia). Binárny nitrid titánu bol v tej dobe najpoužívanjšou PVD vrstvou. Pokiaľ boli v minulosti tieto typy vrstiev používané pri spekaných karbidoch, neskôr aj pri rýchlorezných oceliach, v súčasnej dobe sú tvrdými, oteruvzdornými vrstvami pokryté prakticky všetky materiály (cermety, rezná keramika) určené pre rezné nástroje.

V súčasnosti sú z hľadiska typov tenkých vrstiev jednofázové vrstvy TiC, TiN menej používané. Tak ako tomu bolo v prípade vrstiev Al_2O_3 , dôvodom na vytváranie viacvrstvých aplikácií je potreba spojiť dominantné (pozitívne) vlastnosti jednotlivých vrstiev. Poradie vrstiev zodpovedá ich špecifickým vlastnostiam. Ako prvé sa na substrát zvyčajne deponujú vrstvy s lepšou priľnavosťou k podkladu. Tieto vrstvy majú relatívne nižšiu odolnosť proti opotrebovaniu. Naopak, posledná vrstva je charakteristická svojou tvrdosťou a odolnosťou proti opotrebovaniu. K pôvodným materiálom pre jednotlivé vrstvy (TiC, TiN, TiCN, Al_2O_3) pribúdajú postupne ďalšie nové materiály ako napr. AlTiN, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$, B_4C , CrC, CrN, Cr_3C_2 , HfC, HfN, MgO, SiO_2 , TaC, TaCN, TaN, TiAlN, TiAlSiN, TiCrCN, TiN/NbN, TiN/TaN, TiZrN, Ti_2N , TiO_2 , TiC + TiB_2 , Y_2O_3 , ZrC a ZrN. Niektoré z nich sa ale zatiaľ nedostali do štádia sériovej výroby a praktického použitia.

Fyzikálna metóda depozície povlakov PVD. Technológia je založená na fyzikálnych princípoch, odparení alebo odprašení materiálov obsiahnutých vo vrstve (napr. Ti, Al, Si, Cr atď.) a ich následné nanesenie na substrát.



a) vrstva fy. Mitsubishi



b) vrstva fy. Sandvik - Coromant

Obr. 18. Príklady CVD vrstiev tretej generácie

Ide o ekologicky najšetrnejšiu metódu depozície vrstiev, lebo pri ich vytváraní nie sú použité žiadne nebezpečné materiály a pri procese depozície sa neuvoľňujú žiadne toxické látky. Hrúbka povlaku sa pohybuje v rozsahu od 1,8 μm do 3 μm ; pri viacvrstvých povlakoch môže byť hrúbka jednej vrstvy približne 0,2 až 0,8 μm a pri nanopovlakoch, skladajúcich sa z viacerých vrstiev, môže byť hrúbka vrstvy menej ako 0,2 μm . Ďalšími výhodami PVD depozície sú vysoká odolnosť vrstiev, nízky koeficient trenia, možnosť vytvoriť veľké množstvo rôznych druhov (kombinácií) vrstiev, malá a ľahko reprodukovateľná hrúbka vrstiev, možnosť tvorby presných hrúbok vrstiev.

PVD proces sa uskutočňuje v prostredí vysokého vákuu pri teplotách medzi 150 - 500 $^{\circ}\text{C}$. Vysoká čistota procesu je dosiahnutá tepelným odparovaním materiálu, ktorý je použitý k povlakovaniu (z kovov sú to napr. Ti, Cr alebo Al), a taktiež jeho bombardovaním iónami (naprašovanie). Súčasne je vypustený aktívny plyn (napr. dusík, alebo iný plyn obsahujúci uhlík), ktorý reaguje s kovovými parami, čím sa vytvorí chemická zlúčenina. Táto zlúčenina sa následne deponuje na substrát v podobe tenkej, vysoko príľnavej vrstvy.

Technológie PVD môžu byť použité na vytváranie tenkých vrstiev nielen na nástrojoch z rýchloreznej ocele, súčiastkach z hliníka a plastov, ale dokonca aj na veľmi tenkých, len niekoľko mikrometrov hrubých fóliách z PP, PE a ďalších materiálov, bez ich tepelnej degradácie počas depozície vrstvy.

Povlaky PVD sú charakterizované fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami, ako je napr.:

- oteruvzdornosť - predovšetkým u rezných nástrojov niekoľkonásobne zvyšuje ich životnosť;
- tepelná odolnosť - povlaky na báze Cr a Al odolávajú teplotám až do 800 $^{\circ}\text{C}$, keď tvoria tepelnú bariéru. Táto vlastnosť sa využíva napr. pri vysokorýchlostnom obrábaní;
- korózna odolnosť povlakov, ktorá závisí od celistvosti vrstvy a schopnosti niektorých prvkov obsiahnutých v povlaku pasivovať sa. Patria sem povlaky obsahujúce Ti, napr. TiAlN, príp. uhlíkové povlaky TiCN.

Štruktúra a vlastnosti tenkých povlakov sú dané predovšetkým charakterom a technologickými parametrami depozičného procesu, a to tlakom pracovného plynu, teplotou substrátu, veľkosťou predpätia na substráte a dobou povlakovania. Dôležitá je aj príprava samotného povrchu substrátu pred nanášaním povlaku: jeho čistota, mikrogeometria a tvrdosť.

Chemická metóda depozície vrstiev CVD. Medzi výhody tohto procesu patrí vysoká odolnosť proti opotrebeniu, vysoká tvrdosť a vysoká adhézia k substrátu. CVD proces je ekonomicky najvýhodnejší na vytváranie hrubých vrstiev (hrúbka vrstvy sa pohybuje v rozsahu $2\text{ }\mu\text{m} \div 16\text{ }\mu\text{m}$) a taktiež je vhodný tam, kde je nutné povlakovať neprístupné dutiny a drážky.

Nevýhodou je vysoká teplota pri deponovaní ($700\text{ }^{\circ}\text{C} \div 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$), ktorá môže negatívne ovplyvniť vlastnosti podkladového materiálu - substrátu. Preto sa v poslednej dobe zavádzajú technologické modifikácie s nižšími teplotami - technológie MT-CVD a PACVD. Ďalším problémom je skutočnosť, že pri povlakovaní sa hrany zaoblujú (pretože sa jedná o hrubú vrstvu) a v procese deponovania sa používajú ekologicky problematické toxické chloridy kovov. Tenká vrstva sa na povrchu substrátu vytvára v dôsledku chemických procesov, prebiehajúcich v objeme plazmy a priamo na rozhraní medzi plazmou a povrchom substrátu. Reakčné zložky sú privádzané v plynnej fáze, pri vysokých teplotách sa rozkladajú a vrstva vzniká na povrchu substrátu heterogénnou reakciou.

CVD technológiou je možné pripraviť rôzne vrstvy kovov, polovodičov a rôznych chemických zlúčenín v kryštalickom alebo amorfnom stave, ktoré sú vysoko čisté a majú požadované vlastnosti. Výhodou sú relatívne nízke náklady na zariadenie a riadenie procesu. Z toho vyplýva vhodnosť pre veľkovýrobu a strednú výrobu a zlučiteľnosť s ostatnými výrobnými procesmi.

Vo viacerých prípadoch nie je možné použiť túto metódu, pretože depozičná teplota musí byť nižšia, aby pri depozícii nedošlo k tepelnej degradácii základného materiálu (substrátu). CVD technológia má niekoľko nedostatkov:

- vysoká energetická náročnosť;
- dlhý pracovný cyklus 8 - 10 hodín;
- ekologicky nevyhovujúce pracovné plynné zmesi;
- ťahové pnutia vo vrstve (rozdielny koeficient tepelnej rozťažnosti).

Výhodou tejto depozície sú:

- vysokoteplotná stabilita vytvorených vrstiev;
- možnosť vytvárať zložité vrstvy a to nielen nitridov kovov;
- vysoká adhézia vrstiev a odolnosť proti opotrebeniu;
- rovnomerná hrúbka pri tvarovo zložitých nástrojoch a súčiastkach.

Zásadnú kvalitatívnu zmenu v technológii vytvárania tenkých oteruvzdorných vrstiev priniesla tzv. plazmaticky aktivovaná CVD metóda (označenie PCVD, alebo tiež PACVD - Plasma CVD, PECVD - Plasma Enhanced CVD, MWPCVD - MicroWave Plasma CVD, mikrovlnná plazmatická CVD metóda), ktorá sa od klasickej CVD metódy líšia nízkymi pracovnými teplotami (štandardne $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, podľa niektorých údajov aj menej, napr. $480 - 560\text{ }^{\circ}\text{C}$).

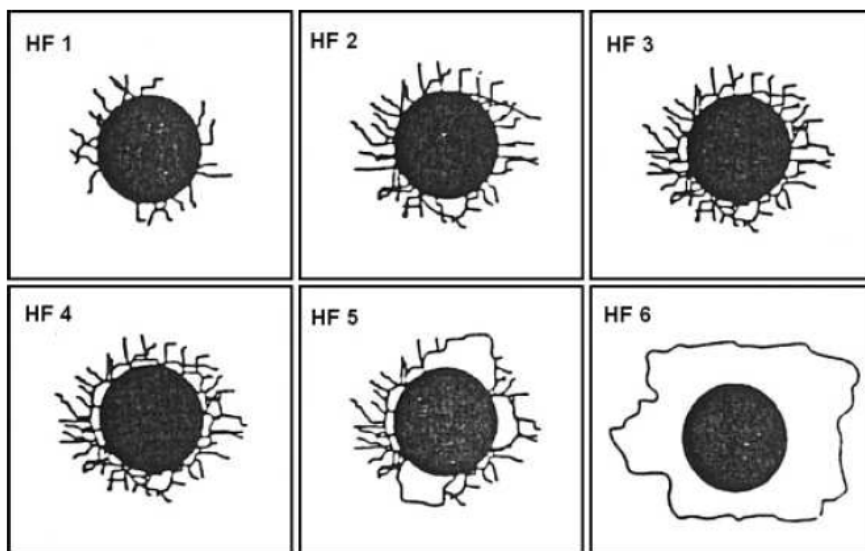
Ďalšia metóda, ktorá je založená na princípe zníženia vysokých pracovných teplôt CVD metódy, je tzv. MTCVD metóda (Middle Temperature Chemical Vapour Deposition - CVD pri stredných teplotách). Na rozdiel od konvenčnej CVD technológie, kde depozičné teploty dosahujú hodnoty až $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, umožňuje technológia MTCVD vytvárať vrstvy z plynnej fázy pri teplotách nižších, $700 - 850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zatiaľ čo pri metóde CVD sa používa plynný metán CH_4 (ako zdroj uhlíka) a čistý dusík, MTCVD metóda využíva ako vstupnú zlúčeninu acetonitril (CH_3CN), alebo tiež vysoko toxický a horľavý metylkyanid. Zdrojom titánu je pri oboch metódach chlorid titaničitý (TiCl_4).

Faktory, ktorými sa líšia techniky PVD a CVD:

1. druh zdroja deponovaných atómov (pevná látka, tavenina, plyn);
2. fyzikálne mechanizmy (odparovanie alebo zrážky), ktorými atómy zo zdroja vstupujú do plynnej fázy;
3. prostredie zníženého tlaku, ktorým sú plynné častice transportované;
4. všeobecná absencia chemických reakcií v plynnej fáze a na povrchu substrátu (výnimkou sú reaktívne PVD procesy).

Hodnotenie vlastností tenkých vrstiev je možné pomocou optickej emisnej spektroskopie GD-OES, vnikacej metódy - tzv. „Mercedes test“, vrypovou skúškou - Scratch test, meraním jej hrúbky - „kalotest“, tribologickou skúškou - metóda „PIN-on-DISC“, meraním mikro-tvrdości alebo skúškou trvanlivosti hrotu nástroja.

Vnikacia metóda - „Mercedes test“. Patrí medzi veľmi rozšírené metódy na zisťovanie kvality spojenia medzi tenkou vrstvou a substrátom. Ide o nenáročnú metódu, pri ktorej je pnutie na rozhraní systému tenká vrstva - substrát spôsobené vtlačkom, pri statickom vtlačaní identoru. Inicialované napätie vyvolá na rozhraní vrstva - substrát vznik trhlín, ktoré sa šíria k povrchu.



Obr. 19. Hodnotenie porušenia okolia vtlačku vytvoreného Rockwellovým indentorom pri zaťažení 1500 N

Vyhodnotenie vtlačkov sa vykonáva priradením vtlačku do jednotlivých kategórií (tried) s adhéznym číslom, ktoré charakterizuje stupeň popraskania či odlúpnutia vrstvy (obr. 19), pričom za vyhovujúce stupne sa považujú stupne HF1 - HF3. Prednosťou vnikacej metódy je rýchlosť skúšky, minimálne nároky na meracie zariadenie a možnosť sledovania správania sa systému priamo na skúmaných rezných nástrojoch alebo vzorkách s rôznym tvarom povrchu bez inak nutnej deštrukcie výrobku.