

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2014-869

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C23C 14/00 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)
C23C 24/04 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **05.12.2014**

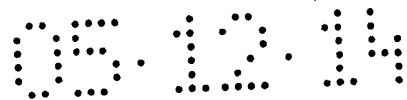
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.06.2016**
(Věstník č. 24/2016)

- (71) Přihlašovatel:
SAFINA, a.s., Jesenice, Vestec, CZ
- (72) Původce:
Ing. Daniel Červený, Světlava, CZ
Ing. Filip Vintiška, Praha 3, CZ
Ing. Pavel Hryzák, Kardašova Řečice, CZ
Ing. David Jirků, Praha 10- Kolovraty, CZ
Dr. Ing. Michael Oechsle, Salach D-73084, DE
- (74) Zástupce:
Rott, Růžička & Guttman
Patentová, známková a advokátní kancelář, Ing.
Václav Krmenčík, Vinohradská 37, 120 00 Praha 2

- (54) Název přihlášky vynálezu:
**Způsob výroby kovového tělesa s
homogenní, jemnozrnnou strukturou
pomocí technologie cold spray, kovové těleso
takto vyrobené, a způsob opravy použitých
kovových odprášených těles**

- (57) Anotace:
Je popsán způsob výroby kovového tělesa s homogenní, jemnozrnnou strukturou vyrobenou pomocí technologie Cold Spray, kovové těleso takto vyrobené, přednostně ve formě naprašovacího targetu, jenž má velikost zrna 50 µm nebo méně. Vynález se také týká způsobu opravy těchto použitých kovových odprášených těles.

CZ 2014 - 869 A3



ZPŮSOB VÝROBY KOVOVÉHO TĚLESA S HOMOGENNÍ, JEMNOZRNNOU STRUKTUROU POMOCÍ TECHNOLOGIE COLD SPRAY, KOVOVÉ TĚLESO TAKTO VYROBENÉ, A ZPŮSOB OPRAVY POUŽITÝCH KOVOVÝCH ODPRÁŠENÝCH TĚLES

5

Oblast techniky

Vynález se obecně týká výroby jemnozrnných kovových těles, nebo výrobků při nízkých teplotách technologií Cold Spray pomocí velmi vysoké kinetické energie. Specificky se vynález týká výroby nebo způsobu opravy jemnozrnných naprašovacích targetů s nízkým obsahem plynů (např. kyslík) pro následný proces depozice kovových filmů metodou PVD (Physical Vapour Deposition) tj. nanášením odpařením z pevné fáze se zlepšenou homogenitou, tedy stejnorodou distribucí velikosti zrn.

10

Dosavadní stav techniky

15 Výroba kovových naprašovacích targetů s jemnozrnnou strukturou a nízkým obsahem plynů (např. kyslík) zpravidla probíhá za použití termo-mechanických procesů (vysoké mechanické síly a vysoké teploty).

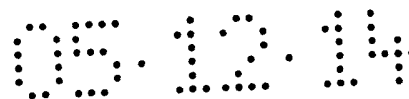
Jeden z takových postupů spočívá v procesu tavení a odlévání kovů s řízenou atmosférou (viz dokumenty DE102012006718, WO2004042104, US20090101496, US 20030052000). Řízení atmosféry během procesu zajišťuje nízký obsah plynu v materiálu. Tavení a odlévání předchází následné mechanickému tváření. Tento proces vede k vytvoření vysoké hustoty vrstevných chyb v kovu, které vedou ke zjemnění struktury materiálu.

20

Pokud je tváření kovu provedeno při teplotě $0,5T_s$ (T_s = teplota tání kovu v K), pak změna velikosti zrna probíhá současně s tvářecím procesem a je řízena teplotou, rychlostí deformace a prodlevou mezi deformačními kroky.

25

V případě, že je deformace provedena za pokojové teploty, musí být překročen kritický stupeň deformace, aby bylo dosaženo jemnějšího zrna. Dále musí být zvolen vhodný žíhací proces (kombinace teploty a času) dle stupně deformace tak, aby vznikla požadovaná velikost zrna.



Typická velikost zrna válcovaných targetů určená dle Lineární průsečíkové metody (ASTM E 112) je pod 100 μm . Vyhodnocení homogenity distribuce velikosti zrn válcovaných targetů za studena vykazuje heterogenní distribuci velikosti zrn, zatímco u targetů válcovaných za tepla je distribuce velikosti zrn více homogenní v celém bloku targetu. Nicméně prakticky dosažitelná nejmenší velikost zrn se pohybuje na hranici 40 μm . V případě, že je potřeba vyrobit target s jemnější strukturou, stává se standardní proces nerentabilním.

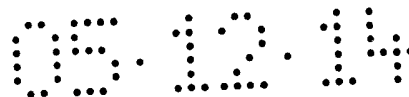
Dalším termo-mechanickým výrobním procesem takovýchto targetů je prášková metalurgie (evropská patentová přihláška EP 2065480). Na rozdíl od procesu tavení a odlévání, který byl popsán výše, je výchozí ingot vyroben lisováním tříděného kovového prášku. Vylisovaný meziprodukt se nazývá „green part”. Následuje proces sintrace, kdy za působení vysoké teploty dochází ke kompaktizaci „green part“, aby bylo dosaženo maximální hustoty produktu. Další zpracování je shodné s tvářením odlévaného ingotu.

Společným problémem v případě výroby targetů s jemnozrnnou strukturou prostřednictvím termomechanických procesů je skutečnost, že takový target nemůže být opraven. Dále je u takovýchto targetů problematické zajistit homogenní strukturu zrna. To je důvodem, proč se velikost zrna mění napříč targetem nebo se liší u každého jednotlivého výrobku (target od targetu). Uvedená nestejnorodost způsobuje, že následné naprašování tenkých vrstev/filmů v magnetronu vykazuje defekty a negativně ovlivňuje funkčnost výsledného produktu.

Je tedy nutné vyvinout způsob výroby kovového výrobku s homogenní strukturou připraveného pomocí technologie Cold Spray, jenž má velmi jemnozrnnou strukturu pro použití v naprašovacích targetech s velmi jemnou strukturou využitelných k zajištění zlepšené homogenity naprašovaných vrstev, a způsob opravy takových kovových těles s velmi jemnou strukturou.

25 Podstata vynálezu

Velikost zrna naprašovacích targetů pro aplikace PVD má rozhodující vliv na funkčnost procesu nanášení vrstev. Aby byla dosažena zlepšená homogenita deponované jemnozrnné vrstvy/filmu, je potřeba minimalizovat jiskření, zajistit vysokou účinnost a rychlost depozice/naprašování.



Hlavním cílem předkládaného vynálezu je poskytnout výrobní proces pomocí technologie Cold Spray, který používá vysoké kinetické energie a nízkých teplot, pro výrobu naprašovacích targetů s homogenní strukturou s průměrnou velikostí zrn menší než 50 μm a obsahem kyslíku menším než 50 ppm a to nezávisle na tvaru (disk, deska, válec), rozměru
5 (délka) a tloušťce polotovaru použitého pro výrobu tenkých jemnozrnných vrstev se zlepšenou homogenitou.

Dále je předmětem tohoto vynálezu možnost opravovat použitý target doplněním spotřebovaného kovu v odprášeném profilu (aktivní oblast targetu) při zachování kvality a vlastností, jako měl původní target.

10

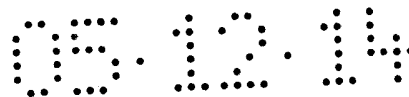
Podrobný popis vynálezu

Hlavním cílem předloženého vynálezu je příprava homogenního kovového tělesa s jemnozrnnou strukturou připraveného pomocí nástřiku kovového prášku prostřednictvím vysoké kinetické energie za nízké teploty (technologie Cold Spray). Finální výrobek
15 disponuje homogenní velikostí zrna menší než 50 μm (měřeno dle normy ASTM E 112).

Dle předloženého vynálezu je cíle dosaženo výrobou homogenního kovového tělesa, přednostně ve formě naprašovacího targetu, prostřednictvím nástřiku kovového prášku, kterému je předána vysoká kinetická energie nosným plynem, a to při teplotách pod teplotou tání kovu.

20 Podle vynálezu je poskytnut způsob výroby kovového tělesa, přednostně ve formě targetu, s homogenní, jemnozrnnou strukturou pomocí technologie Cold Spray, přičemž toto těleso obsahuje homogenní kovovou vrstvu na povrchu kovového substrátu, a je vyznačen tím, že kovový prášek s velikostí částic od asi 10 μm do asi 55 μm , jenž má rychlost 800 m/s a vyšší, a teplotu nižší než 600 $^{\circ}\text{C}$, přednostně nižší než 500 $^{\circ}\text{C}$, se deponuje na povrch kovového
25 substrátu.

Je známo, že homogenita deponované vrstvy závisí na velikosti zrn naprašovacího targetu. Homogenita vrstvy se zvyšuje s klesající průměrnou velikostí zrna. Dostatečně homogenní vrstvy je dosaženo při velikosti zrn targetu pod 50 μm , nejlépe však pod 20 μm .



Jednou z možností, jak dosáhnout požadované mikrostruktury, je použití kovového prášku, jehož částice odpovídají požadované velikosti zrn targetu. V případě průměrné velikosti zrn 50 μm by horní hranice velikosti částic prášku byla pod 50 μm , v případě požadované velikosti zrn targetu 20 μm by velikost částic prášku byla pod 20 μm .

- 5 Kovy použité pro tento způsob výroby homogenního kovového naprášeného tělesa s jemnozrnnou strukturou jsou přednostně vybrány ze skupiny zahrnující tvárné kovy, nejčastěji se jedná o čisté, velmi tvárné kovy, směsi alespoň dvou tvárných kovů případně směsi tvárných kovů a keramiky.

- 10 Dle předloženého vynálezu jsou nejvýhodnější tvárné kovy ze skupiny zahrnující stříbro (Ag) nebo měď (Cu). Je ovšem možné použít i jiné kovy.

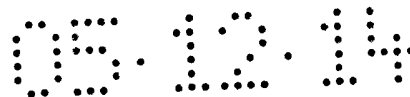
Vedle velikosti zrna hraje důležitou úlohu při výrobě homogenní vrstvy také obsah plynu. To je důvodem, proč musí být obsah plynu v homogenním kovovém naprášeném tělese, následně použitým jako naprašovací target, co nejnižší.

- 15 Dle předkládaného vynálezu a na základě přiložených příkladů, které jsou součástí předloženého vynálezu, je průměrný obsah plynu ve vytvořeném homogenním kovovém naprášeném tělese nižší než 100 ppm, v případě kyslíku dokonce nižší než 50 ppm.

- 20 V případě tohoto vynálezu může být obsah kyslíku v targetu udržován na velmi nízké úrovni, jelikož nanášení kovu probíhá pod teplotou tání a tudíž nedochází k žádné absorpci kyslíku během depozice kovu při výrobě homogenního kovového tělesa. Obsah kyslíku v kovovém tělese je tedy kontrolován obsahem kyslíku v kovovém prášku. Samotný prášek je atomizován v řízené atmosféře tak, aby byl zajištěn minimální obsah plynů, a tudíž co nejnižší obsah kyslíku v prášku.

- 25 Co je však podstatné pro tento vynález, je kinetická energie použitá k nanesení částic prášku na povrch substrátu. Tímto in situ procesem je zajištěno zjemnění zrna targetu do té míry, že jeho struktura je jemnější, než je velikost použitých částic prášku.

Kinetickou energií ve smyslu tohoto vynálezu je rychlost pohybu částic kovu nad 800 m/s, optimálně však nad 1 200 m/s. Zvýšenými teplotami ve smyslu tohoto vynálezu jsou hodnoty pod 600 °C, optimálně však pod 500 °C.



Za podmínek uvedených výše se struktura deponovaného prášku mění v mnohem jemnější podstrukturu a výsledkem vzniká velmi jemná struktura. Proto za použití tohoto vynálezu může být výsledná struktura targetu menší než 10 μm , optimálně i menší než 2 μm .

5 Dle tohoto vynálezu, naprašovací target vyrobený výše popsáním způsobem lze použít pro výrobu funkčních vrstev nebo filmů ke specifickým aplikacím jako jsou dekorativní, reflexní, ochranné, a/nebo vodivé vrstvy na substrátu.

10 Výhodnou je, že homogenita tloušťky takovýchto funkčních vrstev je nižší než 2,5 %, což zajišťuje pro různé aplikace vynikající fyzikální vlastnosti, a tudíž poskytuje velmi dobré ekonomické podmínky naprašovacího procesu.

Použití těchto vrstev nebo filmů je velice široké, lze je například použít v průmyslu výroby plochého nebo dekorativního skla, textilií, nebo pro elektronický či polovodičový průmysl.

15 Proces popsaný v tomto vynálezu má další výhodu. Na rozdíl od tepelně-mechanických výrobních procesů/postupů mohou být použité targety opraveny doplněním chybějícího kovu do odprášeného profilu targetu. Tento doplňovací způsob pomocí technologie Cold Spray se provádí deponováním práškových částic do odprášeného profilu targetů, čímž lze tyto targety opravit, přičemž nově doplněný objem kovu má stejnou strukturu a vlastnosti jako originální
20 target. Kovový prášek a odprášený profil targetů jsou v tomto případě tvořeny stejným materiálem.

Doposud neexistovala možnost opravit použité targety, aby měly stejné vlastnosti, jako před opravou. Tento způsob vede k šetření nákladů, jelikož množství původního materiálu pro tuto opravu je minimální.

25 Velmi důležitým faktorem ve smyslu tohoto vynálezu je vliv na vlastnosti naprašované vrstvy. Homogenita deponované vrstvy je zlepšena díky jemnozrnější struktuře targetů. Ve srovnání s targetem vyrobeným válcováním za studena, kde homogenita deponovaných vrstev činí pouze $\pm 7\%$, u targetů vyrobených dle procesu popsaného v rámci tohoto vynálezu leží homogenita vrstvy v rozmezí $\pm 1\%$.



Obrázky a příklady uvedené dále jsou uvedeny pro účel ilustrace a popisují aplikaci tohoto vynálezu na konkrétních příkladech. Rozsah vynálezu není žádným způsobem omezen na tyto níže zobrazené obrázky a uvedené příklady.

5 Přehled obrázků na výkresech

OBR 1 zobrazuje:

strukturu Ag 99,99 válcovanou za studena (**OBR. A**),

a

10 strukturu Ag 99,99 válcovanou za tepla (**OBR. B**).

OBR 2 zobrazuje:

jemnozrnnou strukturu Ag 99,99 pomocí metody Cold Spray podle tohoto vynálezu (**OBR. A**),

15 a

strukturu Ag 99,99 válcovanou za tepla podle současných postupů (**OBR. B**).

OBR 3 zobrazuje:

20 drsnost povrchu dekorativních vrstev Ag 99,99 naprášených targetem s jemnozrnnou strukturou vytvořenou pomocí metody Cold Spray podle tohoto vynálezu (**OBR. A**),

a

drsnost povrchu dekorativních vrstev Ag 99,99 naprášených targetem vyrobeným dynamickou rekrytalizací podle současných postupů (**OBR. B**).

25 **OBR. 4** zobrazuje schematicky způsob opravy použitého targetu podle vynálezu



Příklady provedení

K vyhodnocení vlivu napětí vyvolaného deformací na velikost vznikajících zrn, byly vybrány kovy s nízkou energií vrstevné chyby. Takové materiály jako stříbro a měď ovlivňují 5 pozitivně proces rekrystalizace. Nicméně stejný efekt lze očekávat u všech kovových materiálů.

Vynález bude demonstrován na následujících příkladech.

Příklad 1 – Cold Spray

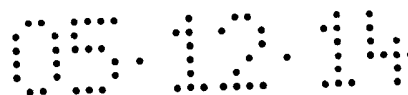
Stříbro o čistotě 99,99% bylo použito pro CGS nástřik. Prášek o velikosti částic $>20 \mu\text{m}$ a <50 10 μm byl dávkován do nástřikové pistole a deponován na podkladovou stříbrnou desku. Měřená průměrná velikost zrn dle ASTM E 112 byla $23 \mu\text{m}$, zatímco obsah kyslíku analyzovaný pomocí přístroje LECO byl 28 ppm. Nástřikovaný target byl opracován na tloušťku 5 mm, průměr 300 mm a byl nainstalován do coateru (zařízení pro nanášení metalických vrstev na sklo ze substrátu). Byla analyzována homogenita deponovaného filmu, která dosahovala 15 rozmezí $\pm 2,5\%$.

Příklad 2 – Cold Spray nástřik s řízenou teplotou

Byly použity procesní parametry z příkladu č. 1 a jako proměnná byla měněna teplota substrátu. Teplota byla nastavena na 0,5 homologické teploty. Procesní parametry byly stejné 20 jako v příkladu 1. Dosažená průměrná velikost zrn dle ASTM E 112 byla $5 \mu\text{m}$, obsah kyslíku byl 38 ppm a homogenita vrstvy deponované z takto vyrobeného targetu byla $\pm 1,5\%$

Příklad 3 – Cold Spray nástřik dle velikosti částic

Podle parametrů v příkladu 2 byly vyrobeny tři targety. K nástřiku bylo použito jemnějšího 25 prášku s distribucí částic $<30 \mu\text{m}$ a $>2 \mu\text{m}$. Ačkoliv obsah kyslíku stoupl na 45 ppm, průměrná velikost zrn byla menší než $2 \mu\text{m}$. Tato klesající velikost zrn se projevila na lepší homogenitě naprášené vrstvy, která byla lepší než 1% u všech tří vyrobených targetů.

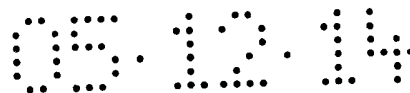


Příklad 4 – oprava targetu pomocí Cold Spray nástřiku

Odprášený profil použitého targetu z obrázku 3 byl opraven/doplněn pomocí parametrů použitých v příkladu 3. Jeden z targetů byl použit k analýze struktury a obsahu kyslíku v materiálu. Bylo velmi obtížné rozeznat rozhraní mezi původním targetem a novým
5 doplněným materiálem na metalografickém výbrusu. Analýza množství kyslíku ukázala v nově dostříkané vrstvě 42 ppm a rozptyl homogenity vrstvy naprášeného z opraveného targetu byla lepší než $\pm 1\%$.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby kovového tělesa, s homogenní, jemnozrnnou strukturou pomocí technologie Cold Spray, obsahující homogenní kovovou vrstvu na povrchu kovového substrátu, vyznačující se tím, že kovový prášek s průměrnou velikostí částic od 10 μm do 55 μm , jenž mají rychlost 800 m/s a vyšší, a teplotu nižší než 600 $^{\circ}\text{C}$, se deponuje na povrch kovového substrátu.
5
2. Způsob výroby kovového tělesa podle nároku 1, vyznačující se tím, že teplota částic kovového prášku je nižší než 500 $^{\circ}\text{C}$.
10
3. Homogenní kovové těleso vyrobené technologií Cold Spray podle nároku 1 nebo 2, vyznačující se velikostí zrn menší než 50 μm .
4. Homogenní kovové těleso vyrobené podle nároku 3, přičemž průměrný obsah plynu v tělese je 100 ppm a méně.
15
5. Homogenní kovové těleso vyrobené podle nároku 4, přičemž plyn je vybrán ze skupiny zahrnující kyslík a jeho obsah v tělese je 50 ppm a méně.
6. Homogenní kovové těleso vyrobené podle nároku 3 až 5, přičemž kovy jsou vybrány ze skupiny tvárných kovů.
20
7. Homogenní kovové těleso vyrobené podle nároku 6, přičemž tvárné kovy se sestávají z čistého tvárného kovu, směsi alespoň dvou tvárných kovů nebo směsi tvárných kovů a keramického materiálu.
25
8. Homogenní kovové těleso vyrobené podle nároku 7, přičemž tvárné kovy jsou vybrány ze skupiny zahrnující stříbro (Ag) nebo měď (Cu).
9. Homogenní kovové těleso podle nároků 3 až 8, jímž je naprašovací target.
30
10. Naprašovací target podle nároku 9 použitý pro výrobu funkčních vrstev nebo filmů,



kteře jsou vybrány ze skupiny zahrnující dekorativní, reflexní, ochranný a/nebo vodivý efekt na substrátu.

- 5 11. Naprašovací target podle nároku 10, přičemž funkční vrstva má homogenitu své tloušťky 2,5 % nebo nižší.
12. Použití funkčních vrstev podle nároku 11, pro výrobu plochého skla, dekorativního skla, textilií, nebo pro elektronický či polovodičový průmysl.
- 10 13. Způsob opravy použitého targetu, jenž má odprašený profil, pomocí technologie Cold Spray, **vyznačující se tím, že** kovové částice mají průměrnou velikost menší než 30 μm , přičemž jejich rychlost je 800 m/s nebo vyšší, teplota pod 600 °C, se deponují na substrátu jako deponovaná vrstva vyplňující tento odprašený profil, přičemž částice a substrát jsou vytvořeny ze stejného kovu.
- 15 14. Opravený použitý target, přičemž uvedený target je opraven způsobem podle nároku 13.

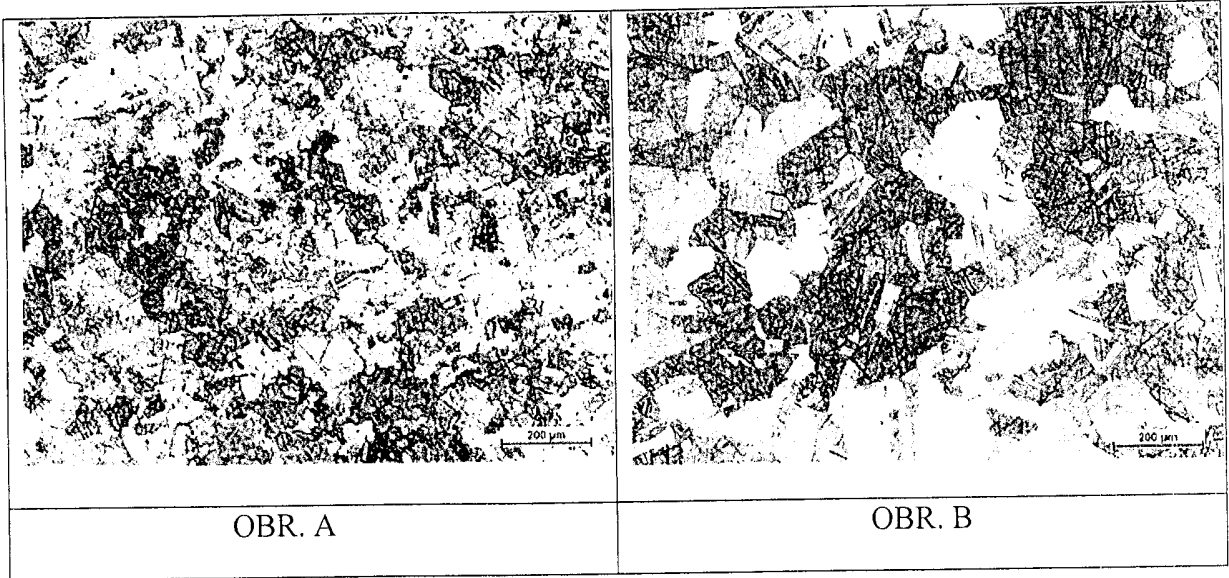
11

00.10.15

1/4

5

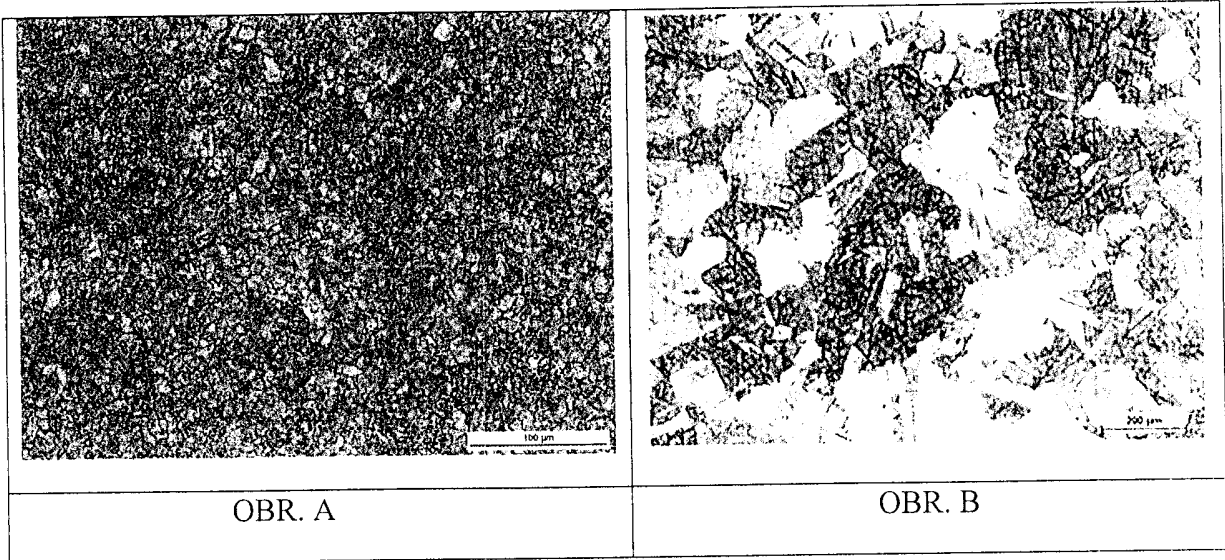
OBR. 1



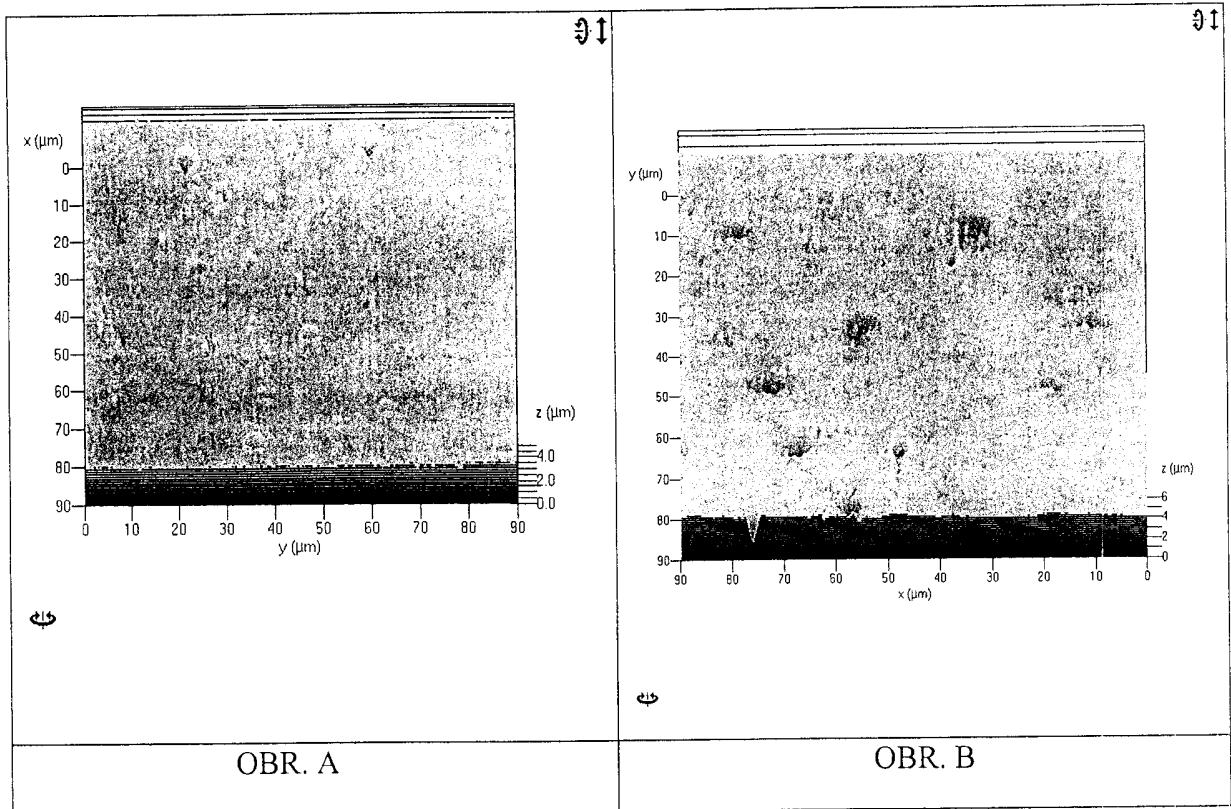
10

5

OBR. 2



OBR. 3



5

OBR. 4

10

