Vlastnosti tenkých DLC vrstev

Ing. Vladimír Jech

ČVUT v Praze, FS, Technická 4, 16607 Praha

Abstrakt

Vrstvy DLC nacházejí díky svým jedinečným vlastnostem stále širší oblasti využití. Vyznačují se vysokou tvrdostí, chemickou stálostí, bio-kompatibilitou a nízkým koeficientem tření. Vzhledem k jejich měnící se barvě společně s dobou depozice (tloušťkou) jsou rovněž velmi atraktivní pro dekorativní účely. Povlaky byly vytvořeny na povrchu plechů z nerezové oceli pomocí metody RF PACVD (Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition). Pro zlepšení adheze DLC povlaků k ocelovému substrátu, byl při depozici použit křemík a dusík. Adheze vytvořené vrstvy byla zkoumána scratchtestem a statickou nanoindentací. Dále byla pomocí indentace vyšetřována tvrdost. Chemické složení povlaku bylo rovněž zjišťováno. Vrstvy měly tloušťku 1,3 µm a jejich morfologie odpovídala přibližně morfologii povrchu substrátu. Bylo zjištěno, že přidáním dusíku do procesu depozice povlaku DLC, dochází ke zlepšení adheze k nerezovému substrátu.

Kličová slova: vrstvy a-C:H, RF PACVD, dekorativní povlaky, adheze

1. Úvod

Atraktivním materiálem pro různé dekorativní aplikace jsou rovněž plechy z nerezové oceli. Občas je požadováno pokrytí takovýchto plechů povlakem o určité barvě. Velmi působivou, černou dekorativní barvu nabízí i vrstva a-C:H (amorfní hydrogenovaná směs uhlíku, jedna z druhů DLC vrstev). Barva povlaků a-C:H se mění společně s časem depozice, jinými slovy, s měnící se tloušťkou [1,2].

Tento druh vrstev se připravuje převážně metodou PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) [3]. Vlastnosti povlaků se mění podle podmínek, za kterých vznikaly (během růstu). Například na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti povlaku, bude mít u této metody velký vliv použité předpětí, přivedené na držák substrátu během depozice. U PACVD vzniká povlak obvykle rozkladem atmosféry bohaté na uhlovodík pomocí plazmatu [4].

Jednou z největších výhod depoziční metody PACVD je relativně malá pracovní teplota – pod 300°C [5]. Na druhou stranu, hlavní nevýhodou povlaků a-C:H je často jejich relativně nízká adheze na kovových substrátech, což je zapříčiněno velmi velkým vnitřním tlakovým pnutím v těchto vrstvách. Pro překonání problému špatné adheze tohoto druhu povlaků se zkoušejí různé povlakovací systémy, jako například: depozice tenké mezivrstvy (např. WC, W, Ti), začlenění určitého prvku do uhlíkové vrstvy za účelem snížení pnutí (např. Si, Ti, N), povrchová implantace, gradientní vrstvy nebo vícevrstvé povlaky, změna předpětí na počátku depozice a použití tepelné úpravy povrchu.

U metod PACVD se pro zlepšení adheze povlaku a-C:H se velmi často používá právě křemíková podvrstva, která vzniká z různých křemíkových prekurzorů, jako je $C_6H_{18}Si_2O$ (hexamethyldisiloxane - HMDSO), Si (CH₃)₄ (tetramethylsilane), a SiH₄ (silane) [4,6].

2. Experimentální část

Před depozicí byly plechy z nerezové oceli $(5 \times 5 \text{ cm}^2)$ chemicky čištěny v ultrazvukové vaně nejprve acetonem a poté izopropylalkoholem, pokaždé po dobu 20-ti minut. Povlaky byly vytvořeny metodou RF (Radio Frekvency – 13,56 MHz) PACVD. Vzorky byly vloženy (vždy po jednom) do komory reaktoru a vhodně umístěny na elektrodu (Obr. 1).



Obr. 1. Schéma reaktoru pro depozici povlaků a-C:H.

Poté byly znovu čištěny, tentokrát plazmatem v argonové (0.22 Torr) a dusíkové (0.29 Torr) atmosféře.

Pro zlepšení adheze bylo rozhodnuto začlenit do uhlíkového povlaku jak křemík, tak dusík. Křemík byl získán z prekurzoru HMDSO. Pro depozici uhlíku byl jako prekurzor zvolen metan. Výsledná směs plynů, která byla vpouštěna do reaktoru RF PACVD se tedy skládala z CH₄ (50 sccm), HMDSO (0.5 g/h) a N₂ (30 sccm). Celkový tlak odpovídal hodnotě 0.67 Torr a použitý RF výkon byl nastaven na 300W. Pro dosažení černé dekorativní barvy bylo zapotřebí stanovit dobu depozice na 20 minut.

U takto vzniklých povlaků byla zjišťována drsnost, tloušťka, struktura, složení, adheze, koeficient tření a mikrotvrdost. Pro porovnání drsnosti jak čistého, tak povlakovaného substrátu byl použit AFM (Atomic Force Microscopy). Tloušťka povlaků byla měřena na lomu pomocí SEM (Scanning Electron Microscopy). Struktura byla zjišťována metodou XRD (X-ray Diffraction). Pro zkoumání chemického složení povlaků a-C:H byly zvoleny metody RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) a ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis).

U RBS byla energie protonového svazku 2.18 MeV a při analýze ERDA měly ionty He⁺ energii 2 MeV. Detektor odraženého vodíku byl pokryt 12-ti milimetrovou folií (Mylar), pro zachycení zpětně rozprášených He⁺. Výsledky z ERDA byly vyhodnoceny pomocí softwaru SIMNRA 6.02 [7].

Adheze byla zkoumána scratchtestem a statickou indentací. Pro obě měření byly použity Rockwellovy diamantové indentory s různými poloměry špičky – 0.2 mm, 0.5 mm a 0.8 mm. Během scratchtestu byl zaznamenáván signál akustické emise v závislosti na normálové síle a rovněž tečná (tangenciální) síla pro výpočet koeficientu tření. Pro měření mikrotvrdosti byla použita metoda nanoindentace.

3. Výsledky a diskuze

Barva vzniklých povlaků byla leskle černá, jak bylo požadováno Obr. 2.



Obr. 2. Plech z nerezové oceli bez (vlevo) a s (vpravo) černým dekorativním povlakem.

Naměřená drsnost byla okolo 60 nm a téměř odpovídala drsnosti substrátu bez povlaku. Tloušťka povlaků byla přibližně 1.3 µm. Z XRD vyplývá, že povlaky jsou amorfní. Průměrná koncentrace prvků C, N, H a Si je v Tabulce 1.

Tabulka 1. – Průměrná koncentrace prvků.

Uhlík at. %	Křemík at. %	Dusík at. %	Vodík at. %	Kyslík at. %
43	2	2	51	2

V povlaku byl prokázán velmi vysoký obsah vodíku. Kyslík, přítomný ve vrstvě je důsledkem použití HMDSO jako prekurzoru.

Na Obr. 3 je ukázána závislost signálu akustické emise na normálové síle, při vyšetřování adheze scratchtestem. Signály akustické emise byly získány z jednotlivých měření diamantovými indentory o různých poloměrech špičky – 0.2 mm, 0.5 mm a 0.8 mm. V případě poloměru špičky 0.2 mm, byl signál akustické emise detekován při nejmenší normálové síle. S rostoucím poloměrem špičky normálová síla pro detekci signálu akustické emise rostla. Tento jev je dán poklesem Hertzova kontaktního tlaku při snížení poloměru špičky.



Obr. 3. Signál akustické emise v závislosti na normálové síle, při vyšetřování adheze scratchtestem.

Na záznamu signálu akustické emise při scratchtestu je možné vidět, že k prvnímu porušení povlaku dochází při 5 N pro poloměr 0.2 mm, 7 N pro poloměr 0.5 mm a 11 N pro poloměr 0.8 mm.

Koeficient tření v závislosti na normálové síle je na Obr. 4. Křivky byly zaznamenány během scratchtestu, proto jsou tyto závislosti opět pro diamantové indentory s poloměry 0.2 mm, 0.5 mm a 0.8 mm.



Obr. 4. Koeficient tření v závislosti na normálové síle pro poloměr špičky 0.2 mm, 0.5 mm a 0.8 mm.

Charakter křivek je u poloměrů 0.5 mm a 0.8 mm podobný. Zjištěné koeficienty tření jsou velmi malé, přičemž největší je pro poloměr 0.5 mm, jelikož zde došlo k indentaci do větší hloubky. Křivka pro poloměr 0.2 mm je ovlivněna chybami při scratchtestu.

Na Obr. 5 je ukázána závislost koeficientu tření na normálové síle pro poloměry 0.5 mm a 0.8 mm při dvou různých rychlostech pohybu (v_1 a v_2 , $v_2 > v_1$) vzorku pod indentorem.



Obr. 5. Závislost koeficientu tření na normálové síle pro poloměry 0.5 mm a 0.8 mm, při dvou různých rychlostech pohybu (v₁ a v₂, v₂>v₁) vzorku pod indentorem.

Rozdíly v koeficientech tření v závislosti na rychlosti jsou zřetelné zejména při vyšších zatížení. V případě poloměru 0.5 mm, je za vyšší rychlosti a při zatížení o velikosti 75 N, koeficient tření ovlivněn natržením povlaku.

Na Obr. 6 je ukázána morfologie indentů v závislosti na normálové síle, při zkoumání adheze statickou indentací. Řádky odpovídají popořadě poloměrům indentorů 0.2 mm, 0.5 mm a 0.8 mm a sloupce jsou hodnoty normálové síly – 10 N, 20 N, 30 N, 40 N a 50 N.



Obr. 6. Záznam morfologie indentů v závislosti na normálové síle při vyšetřování adheze statickou indentací. Řádky odpovídají poloměrům indentorů 0.2 mm, 0.5 mm a 0.8 mm a sloupce hodnotám normálové síly 10 N, 20 N, 30 N, 40 N a 50 N.

Při použití indentoru o poloměru špičky 0.2 mm došlo k poškození povlaku již při zatížení 10 N. Při nižších hodnotách normálové síly vidíme v případě hrotu o poloměru 0.5 mm a 0.8 mm plastickou deformaci povlaku, bez jakéhokoli jeho viditelného poškození. K prvnímu poničení dochází u indentoru s poloměrem 0.5 mm při zatížení normálovou silou o hodnotě 30 N a u indentoru s poloměrem 0.8 mm až při hodnotě 50 N.

Obr. 7 ukazuje záznam závislosti hloubky indentace na zatěžování během zkoumání tvrdosti povlaku nanoindentací. V tomto případě bylo použito maximální zatížení 5 g.



Obr. 7. Záznam závislosti indentu na zatížení během vyšetřování tvrdosti povlaku nanoindentací. V tomto případě bylo použito maximální zatížení o hodnotě 5 g.

Vlnitost nanoindentační křivky je dána jemným porušením povlaku během indentace. Mikrotvrdost odpovídající této nanoindentační křivce je přibližně 360 DHV.

Obr. 8 ukazuje záznam závislosti hloubky indentu na zatížení, při maximálním zatížení

2 g.



Obr. 8. Záznam závislosti indentu na zatížení během vyšetřování tvrdosti povlaku nanoindentací. V tomto případě bylo použito maximální zatížení o hodnotě 2 g.

Nanoindentační křivka s maximálním zatížením 2 g je ovlivněna působením křehkých poruch povrchové vrstvy, jejichž vliv se při tomto citlivém měření rovněž projevuje. Měření je také ovlivněno vibracemi. Tenký povlak vykazuje vyšší elastické deformace, než substrát. Mikrotvrdost odpovídající této nanoindentační křivce je okolo 492 DHV.

Obr. 9 ukazuje záznam závislosti hloubky indentu na zatížení pro maximální zatížení 1 g.



Obr. 9. Záznam závislosti indentu na zatížení během vyšetřování tvrdosti povlaku nanoindentací. V tomto případě bylo použito maximální zatížení o hodnotě 1 g.

Mikrotvrdost odpovídající této křivce je okolo 812 DHV. Tato hodnota mikrotvrdosti je v porovnání s předchozími nejvyšší, jelikož je zde minimalizován vliv substrátu.

4. Závěr

Povlaky a-C:H je možné na nerezovém plechu využít i jako černé, velmi efektivní, dekorativní vrstvy. Povlaky o tloušťce okolo 1 µm mají přibližně stejnou morfologii jako substrát. Bylo potvrzeno, že přidáváním křemíku a dusíku do povlaku a-C:H během depozice, dochází ke zlepšení adheze a za určitých podmínek i tvrdosti těchto vrstev.

Seznam použité literatury

[1] M. Andritschky, et al., Surf. Coat. Technol. (2008), doi:10.1016/j.surfcoat.2008.08.046

- [2] R.D. Mansano, R. Ruas, A.P. Mousinho, L.S. Zambom, T.J.A. Pinto, L.H. Amoedo, M. Massi, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2813–2816
- [3] K. Nakanishia, H. Moria, H. Tachikawaa, K. Itoub, M. Fujiokac, Y. Funaki, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 4277 – 4281
- [4] G.F. Yina, J.M. Luoa, C.Q. Zhenga, H.H. Tongb, Y.F. Huob, L.L. Mu, Thin Solid Films 345 (1999) 67±70
- [5] M. Smietana a, J. Szmidt, M.L. Korwin-Pawlowski, N. Miller, A.A. Elmustafa, Diamond & Related Materials 17 (2008) 1655–1659
- [6] L.F. Bonetti, G. Capote, L.V. Santos *, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, Thin Solid Films 515 (2006) 375 – 379
- [7] M. Mayer, SIMNRA version 6.01 user's guide, Max-Planck Inst. für Plasmaphysik, Garching, 2006.