

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИИ
DLC-ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ HiPIMS****Пигаль Роман Владимирович**

*студент магистратуры,
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Беларусь, г. Минск*

Боровиков Сергей Максимович

*канд. техн. наук, доцент,
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Беларусь, г. Минск*

Лагуцкий Илья Александрович

*студент магистратуры,
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Беларусь, г. Минск*

Терещук Олег Игоревич

*аспирант,
Белорусский национальный технический университет,
Беларусь, г. Минск*

**USE OF ION ETCHING OF METAL TO IMPROVE THE ADHESION OF DLC-COATINGS
OBTAINED BY HiPIMS METHOD****Raman Pihal**

*Master student,
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Belarus, Minsk*

Sergey Borovikov

*Candidate of Sciences, Associate Professor,
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Republic of Belarus, Minsk*

Ilya Lagutsky

*Master student,
Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Belarus, Minsk*

Oleg Tereshchuk

*Graduate student,
Belarusian National Technical University,
Belarus, Minsk*

АННОТАЦИЯ

Целью работы являлась оценка влияния предварительного травления стальной подложки на адгезию алмазоподобного покрытия (DLC-покрытия). Исследовалась морфология и микроструктура образцов по фотографиям, получаемым с помощью сканирующего электронного микроскопа. Установлено, что методы магнетронного распыления импульсами высокой мощности (англоязычное сокращение HiPIMS) с предварительным травлением материалами Cr (хром) и Ti (титан) при отрицательном смещении на подложке показывают лучшие результаты, нежели травление ионами Ar (аргон).

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the effect of pre-etching of a steel substrate on the adhesion of a diamond-like coating (DLC-coating). The morphology and microstructure of the samples were studied using photographs taken with a scanning electron microscope. It has been established that the methods of magnetron sputtering with high-power pulses (abbreviated in English as HiPIMS) with preliminary etching with Cr (chromium) and Ti (titanium) materials with a negative bias on the substrate show better results than etching with Ar (argon) ions.

Ключевые слова: алмазоподобное покрытие, углерод, тонкоплёночные технологии, импульсное магнетронное распыление.

Keywords: diamond-like coating (DLC), carbon, thin-film technologies, pulsed magnetron sputtering.

Введение. Алмазоподобные покрытия (DLC-покрытия) широко используются в технике для улучшения трибологических свойств поверхностей, обеспечивая им повышенные эксплуатационные характеристики (высокая твёрдость и износостойкость, низкий коэффициент трения) [1, 2].

В настоящее время нанесение DLC-покрытий на изделия является практически стандартной процедурой во многих отраслях промышленности и сферах деятельности людей (автомобилестроение, машиностроение, авиация, биомедицина и др.) [3-6]. Исключительные трибомеханические свойства DLC-покрытий достигаются с помощью высокоэнергетических методов осаждения материала, таких как катодно-дуговое испарение (английское сокращение – CAE), импульсное лазерное осаждение (английское сокращение – PLD), ионно-лучевое осаждение, плазменное погружное ионное осаждение и магнетронное распыление (английское сокращение – MS) [7].

Актуальность исследований. Отсутствие адгезии является постоянной проблемой не только для DLC-покрытий, но и для многих покрытий, нанесённых с использованием процессов физического осаждения (английское сокращение – PVD) [8]. В дополнение к высоким остаточным механическим напряжениям, наличие загрязнений (оксидов) на границе раздела подложка-покрытие также могут ухудшать адгезию, так как они препятствуют прямому соединению между покрытием и материалом подложки. Естественные оксиды и гидроксиды снижают прочность границы раздела. Данные эффекты особенно очевидны в случаях, когда DLC-покрытие наносится на стальные подложки. Для устранения описанных негативных эффектов был

разработан ряд методов, используемых в качестве этапов предварительной обработки для улучшения адгезии DLC-покрытия к подложке.

Целью исследования являлось улучшение адгезии DLC-покрытий, нанесённых на подложки из быстрорежущей стали HSS с использованием предварительной обработки травлением методом магнетронного распыления импульсами высокой мощности. Сталь HSS обозначает группу быстрорежущих сталей (английский вариант: High Speed Steel – HSS, переводится как сталь для работы на больших скоростях). Метод магнетронного распыления импульсами высокой мощности в зарубежной литературе (английский вариант) записывается как High-power impulse magnetron sputtering – HiPIMS или HiPIMS.

При исследовании основное внимание уделялось потенциалу использования высокоэнергетических ионов металлов Ti (титан) и Cr (хром), которые эффективно удаляют оксиды с поверхности подложки. Во многих источниках профили элементов имплантации в подложку и изменения микроструктуры на границе раздела были проанализированы с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения (СЭМ), обеспечивающего понимание структуры и позволяющего оценить поверхности раздела. В качестве примера приведён рисунок 1, на котором показаны СЭМ-изображения DLC-плёнок [9], полученных DC-магнетронным распылением (современный вариант катодного распыления материалов в вакууме с использованием источника постоянного тока для нанесения проводящих покрытий на изделия) и методом HiPIMS.

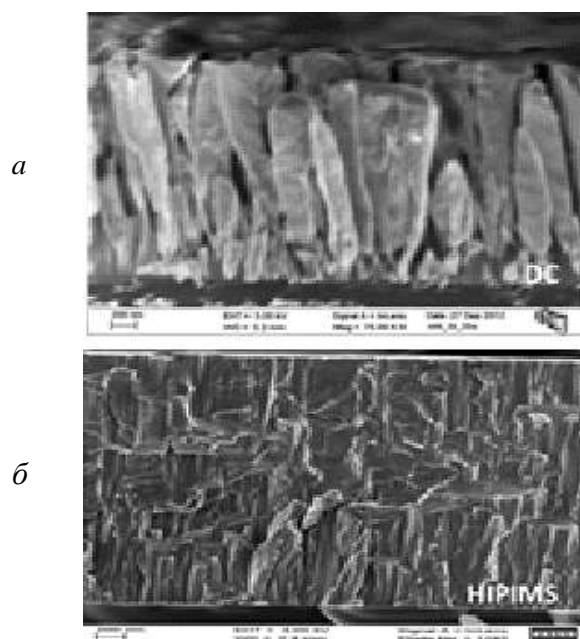


Рисунок 1. СЭМ-изображения DLC-плёнки, полученной DC- магнетронным распылением (а) и методом HiPIMS (б)

Методика проведения экспериментальных исследований. Суть эксперимента заключалась в подборе таких параметров процесса HiPIMS, при которых распыление переходит в состояние травления подложки. После этого выяснялось качество адгезии к травлёной поверхности.

Для оценки степени повышения адгезии, полученной с помощью процесса ионного осаждения методом HiPIMS, были проведены испытания на истирание и скотч-тест. Морфология и микро-

структура образцов была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа – СЭМ.

Изменяя параметры процесса HiPIMS можно перейти от условий чистого осаждения к ионному травлению металлов. В описанном случае разряды Ti и Cr по технологии HiPIMS работали при максимальных пиковых плотностях тока, допустимых в диапазоне низкого давления Ar.

Переход от чистого осаждения к травлению подложки был измерен для материалов Ti и Cr, иллюстрируется рисунком 2.

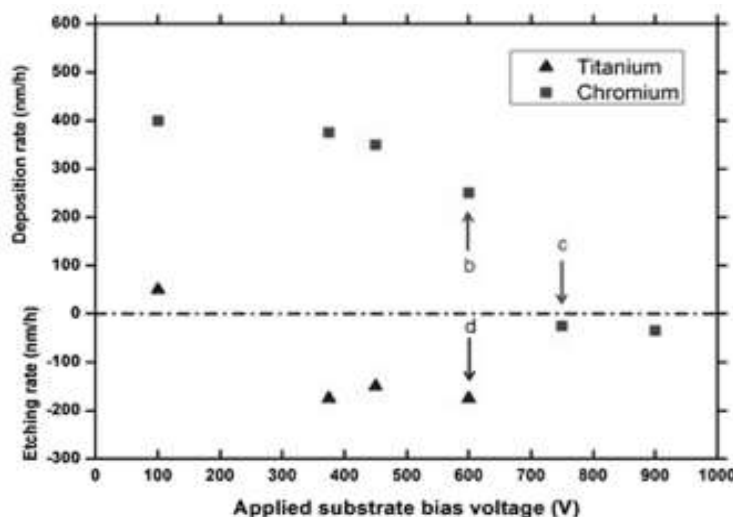


Рисунок 2. Скорости осаждения (deposition rate) и травления (etching rate) в нм/ч для HiPIMS обработки Cr (Chromium) и Ti (Titanium) при различных приложенных напряжениях смещения подложки (в вольтах –V)

С помощью образца из нержавеющей стали, частично закрытого маской, было оценено чистое осаждение или травление подложки в зависимости от отрицательного электрического напряжения смещения на подложке. В случае использования Ti выбиралось более низкое (по модулю) электрическое напряжение смещения подложки, и соответственно, порог для ионного травления (менее 400 В), чем для случая использования Cr, в котором для дости-

жения условий травления требовалось напряжение смещения более 750 В. В обоих случаях наблюдался переход от чистого осаждения к травлению.

Результаты и их анализ. Изображения с поперечным сечением границ раздела покрытие-подложка, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (в англоязычном варианте: Transmission electron microscopy – TEM), показаны на рисунке 3.

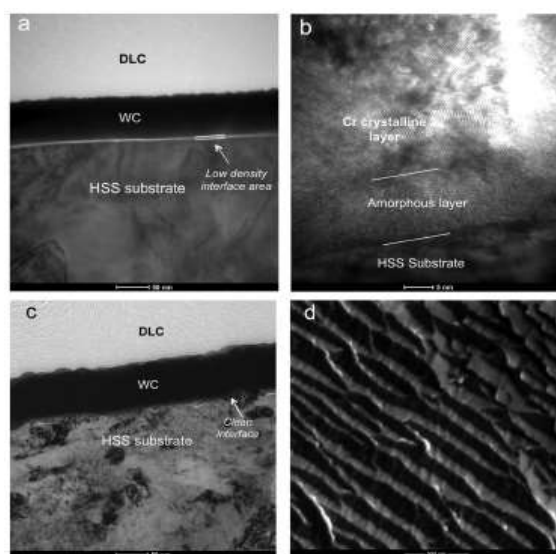


Рисунок 3. TEM-изображения поперечных сечений для различных границ раздела покрытие-подложка

Пояснения фрагментов рисунка 3:

а – область раздела с низкой плотностью для образца DLC/WC (WC – карбид вольфрама) без травления металла методом HiPIMS между покрытием WC и подложкой HSS (HSS – англоязычный вариант High Speed Steel, переводится как сталь для работы на больших скоростях);

б – аморфный переходный слой для предварительной обработки Cr методом HiPIMS с напряжением смещения подложки 600 В (в условиях осаждения);

с – близкий к оптимальному контакт покрытия с подложкой, наблюдаемый для образца, подложка которого была предварительно обработана Cr методом HiPIMS с напряжением смещения на ней 750 В;

д – СЭМ-изображение с видом сверху, показывающее шероховатость, полученную на поверхности стальной подложки, которая была предварительно обработана Ti методом HiPIMS при напряжении смещения на подложке, равном 600 В.

Изображения, представленные на рисунке 3, показывают различия в случае применения предварительной обработки методом HiPIMS в сравнении со случаем, когда предварительная обработка не использовалась.

Установлено, что значительные изменения наблюдаются и при использовании предварительной обработки с различными значениями напряжения смещения подложки. Образец DLC/WC (WC – карбид вольфрама) без травления металла методом HiPIMS показан на рисунке 3, а. Между сталью и покрытием наблюдается область низкой плотности (отмечена стрелкой), которая указывает на наличие примесей, которые не были удалены в случае применения только травления Ar⁺. Присутствие данных примесей приводит к плохому контакту между покрытием и подложкой, создавая область слабой адгезии.

При увеличении напряжения смещения подложки до 600 В во время предварительной обработки Cr методом HiPIMS область низкой плотности исчезает, на поверхности подложки наблюдается аморфный слой толщиной от 5 до 10 нм (смотри рисунок 3, б).

На рисунке 3, с показана морфология образца, подвергнутого совместной обработке тлеющим

разрядом Ar и предварительным ионным травлением Cr методом HiPIMS при напряжении смещения 750 В (англоязычная запись образца: DLC/WC/CrHiPIMS). При таких условиях процесса кинетическая энергия ионов Cr достаточно высока, чтобы способствовать эффективному травлению поверх осаждения. Данные процессы приводят к чистому контакту покрытия с подложкой.

На рисунке 3, d показан случай, когда скорость травления слишком высока (почти 200 нм/ч), как в образце, подвергнутом ионному травлению Ti методом HiPIMS при напряжении смещения 600 В. Ионы Ti достигают подложки с высокой кинетической энергией, что приводит к значительному распылению стальной подложки. Высокая энергия поступления материала вместе с высокой плотностью тока, получаемого во время разряда, создают шероховатую поверхность (среднеквадратичная шероховатость составляет 17,4 нм). Эта ситуация крайне нежелательна с точки зрения обеспечения адгезии, что обосновывается в статье [11].

Получившиеся при исследовании DLC-покрытия можно классифицировать как аморфный углерод (обозначение a-C), имеющий твердость $29,4 \pm 2,6$ ГПа и пониженный модуль упругости 225 ± 17 ГПа. Толщина плёнок составляла примерно 1 мкм, а остаточное механическое напряжение при сжатии – примерно 5 ГПа.

Заключение. Была показана эффективность предварительной обработки стальных подложек ионным травлением металлов (Ti и Cr) методом HiPIMS, рассматриваемой в качестве способа для улучшения адгезии DLC-покрытий с подложкой. Предварительная обработка методом HiPIMS проводилась ионами Ti и Cr в различных технологических условиях, которые были ориентированы на получение высокоплотных поверхностей раздела подложка-покрытие без загрязнений на границе раздела. Все образцы, подложки которых были обработаны потоком ионов металла с использованием метода HiPIMS и предварительно обработаны ионным травлением, показали более высокие значения критической нагрузки на разрушение покрытия при тестировании на царапины в сравнении с предварительной обработкой, выполненной только с использованием тлеющего аргонового разряда.

Список литературы:

1. Боровиков С.М. Свойства и применение DLC-покрытий / С.М. Боровиков, Р.В. Пигаль, О.И. Терещук. // Молодой ученый. – 2021. – № 6 (348). – С. 6-9.
2. Donnet C. Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications / C. Donnet, A. Erdemir. – N. York: Springer, 2007. – 30 p.
3. Tribological Characteristics of Amorphous Hydrogenated (aC: H) and Tetrahedral (ta-C) Diamond-Like Carbon Coating at Different Test Temperatures in the Presence of Commercial Lubricating Oil / Al K, M. Varman, M.A. Kalam [et. al.] // Surf. Coat. Technol. – 2014. – no. 245. – P. 133-147.
4. Bhowmick S. Minimum quantity lubrication drilling of aluminum-silicon alloys in water using diamond-like carbon coated drills / S. Bhowmick, A.T. Alpas, J.M. Int. // Tools Manuf. – 2008. – no. 48. – P. 1429-1443.
5. Miyoshi K. Durability evaluation of selected solid lubricating films / K. Miyoshi. // Wear. – 2001. – no. 251. – P. 1061-1067.
6. Hauert R. A Review of Modified DLC Coatings for Biological Applications / R. Hauert // Diam. Relat. Mater. – 2003. – no. 12. – P. 583-589.

7. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // Mater. Sci. Eng. – 2002. – № Rep. 37. – P. 129-281.
8. Oettel H. Residual Stresses in PVD Hard Coatings / H. Oettel, R. Wiedemann // Surf. Coat. Technol. – 1995. – no. 76-77. – P. 265-273.
9. Fernandez-Martinez I. Industrial Use of HiPIMS up to Now and a Glance into the Future / I. Fernandez-Martinez // Universal Journal of Physics and Application. – 2007. – no. 11(3). – P. 73-79.
10. Andersson J. High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering / J. Andersson, A.P. Ehlasian, A. Anders // Appl. Phys. – 2008. – no. 93. – P. 139-146.
11. Takadom J. Influence of Substrate Roughness and Coating Thickness on Adhesion, Friction and Wear of TiN Films / J. Takadom, Houmid H. // Surf. Coat. Technol. – 1997. – no. 96. – P. 272-282.