

# Twarde powłoki ta-C otrzymane metodą impulsowego katodowego odparowania łukowego

## WPROWADZENIE

Węgiel jest wyjątkowym pierwiastkiem ze względu na występowanie różnorodnych oddziaływań, które tworzą jego atomy ze sobą lub z atomami innych pierwiastków. Możliwe hybrydyzacje to liniowa ( $sp^1$ ), trygonalna ( $sp^2$ ) i tetragonalna ( $sp^3$ ).

W roku 1969 Aisenberg i Chabot [1, 2] otrzymali warstwy diamentopodobne DLC. Miały one wiele cech naturalnego diamentu, ale były przeważnie amorficzne. Różnorodność układów technologicznych i stosowanych technik charakteryzujących powstały materiał prowadzi do niejednoznacznego ich nazewnictwa (DLC, a-DLC, a-C, a-C:H, ta-C, a-D, i-C, twardy węgiel itp.), gdzie ta sama nazwa jest używana dla różnych materiałów lub różnie oznacza się podobne materiały [3]. Prace Aisenberga zapoczątkowały proces udoskonalania metod ich nanoszenia zarówno CVD, jak i PVD.

W ostatnich latach cienkie warstwy diamentopodobne znajdują coraz szersze zastosowanie w różnych dziedzinach techniki. Charakteryzują się one dużą rezystywnością, szerokim pasmem transmisji zarówno w zakresie widzialnym, jak i w podczerwieni, szeroką przerwą energetyczną, dużą twardością i odpornością chemiczną, a także odpornością na zużycie. Właściwości tych warstw różnią się od właściwości naturalnego diamentu, co jest spowodowane ich składem chemicznym. Warstwa DLC jest mieszaniną amorficznego lub drobnokrystalicznego węgla o hybrydyzacji elektronów  $sp^3$ ,  $sp^2$  i  $sp^1$ . W zależności od metody i parametrów nanoszenia właściwości warstw DLC zmieniają się w dość szerokim zakresie. Dobór tych parametrów decyduje o stosunku form krystalicznych węgla w warstwie. Faza  $sp^3$  zapewnia obojętność chemiczną, wysoką twardość i odporność na zużycie, faza  $sp^2$  – niski współczynnik tarcia i dobre przewodnictwo elektryczne. Stosunek  $sp^3/sp^2$  jest jednym z kryteriów klasyfikacji warstw węglowych.

Powłoki ta-C wolne od wodoru otrzymywane są wieloma różnymi metodami, m.in.: z zastosowaniem wzbudzenia w polu wysokiej częstotliwości (RFCVD) [4], impulsowym nanoszeniem laserowym (PLD), rozpylaniem magnetronowym z platerowaniem jonowym, filtrowanym łukiem (FCVA) [5]. Wykazują one lepszą stabilność termiczną w porównaniu z powłokami a:C-H ze względu na nieobecność w nich wodoru. Powłoki ta:C charakteryzują się niezwykle wysokimi właściwościami mechanicznymi: modułem Younga wynoszącym do 900 GPa, wytrzymałością na ścinanie około 340 GPa i twardością 40÷80 GPa. Wynika to z dużej, sięgającej 90% liczby wiązań  $sp^3$ . Charakteryzują się one także wysokimi naprężeniami wewnętrznymi sięgającymi 13 GPa. Optyczna przerwa energetyczna powłok ta-C osiąga 4 eV, a ich niski współczynnik tarcia maleje ze wzrostem wilgotności [5, 6]. Adhezję powłoki do podłoża można poprawić przez nakładanie cienkich warstw metalicznych, zwiększających przyczepność powłoki. Wytwarzanie powłok węglowych o grubości większej niż 1  $\mu\text{m}$ , o dobrej adhezji do podłoża, związane jest z obniżaniem naprężeń między podłożem a powłoką.

Twardość powłok DLC zawiera się w przedziale 10÷30 GPa, a moduł Younga jest 6÷10 razy większy. Naprężenia wewnętrzne mają charakter ściskający i osiągają wartość 0,5÷7 GPa. Wysokie

naprężenia występujące w powłokach węglowych mogą być obniżone na przykład przez wprowadzenie azotu, tlenu, krzemu czy atomów pierwiastków metalicznych, chociaż powoduje to równocześnie obniżenie twardości i modułu sprężystości.

W niniejszej pracy powłoki diamentopodobne ta-C wolne od wodoru otrzymano metodą impulsowego katodowego odparowania łukowego. Metoda ta umożliwia otrzymywanie powłok z większą szybkością nanoszenia oraz zmniejszeniem liczby i wymiarów narostów w postaci kropli charakterystycznych dla metody łukowej. Powłoka taka posiada zatem mniejszą chropowatość, a to powoduje niższe zużycie powłok w wielu zastosowaniach.

Celem pracy jest sprawdzenie powtarzalności procesu technologicznego przez ocenę właściwości powłok otrzymanych w identycznych warunkach technologicznych.

W pracy przedstawiono wyniki badań twardości i współczynnika sprężystości powłok, współczynnika tarcia, adhezji i chropowatości. Testy przeprowadzono na powłokach otrzymanych w trzech procesach technologicznych.

## TECHNOLOGIA I METODY BADAWCZE

Badane powłoki nanoszono w urządzeniu C55 wyprodukowanym przez INOVAP Drezno. Próbkę wykonano ze stali szybko tnącej SW7M, szlifowano i polerowano mechanicznie, myto w płuczce ultradźwiękowej w roztworach alkalicznych. Mocowano je w obracającym się uchwycie, w odległości 190 mm od źródła. Ciśnienie początkowe w komorze wynosiło około 1 mPa. Źródła łukowe wyposażone były w targety grafitowe o czystości 99,9% at., miały średnicę 72 mm i grubość 10 mm.

Powłoki naniesiono na podłoża, stosując metodę impulsowego katodowego odparowania łukowego PulsArc [7]. Łączy ona metodę łuku stałoprądowego z metodą pulsacyjną. Polega na nałożeniu na podkład stałoprądowy o wartości 50 A, wyładowania impulsowego o kształcie sinusoidy o maksymalnej wartości natężenia prądu 1600 A. Częstotliwość powtarzania impulsów wynosiła 100 Hz, a czas ich trwania około 0,3 ms. Moc wyładowania przy maksymalnej wartości prądu w impulsie miała wartość około 30 W. Powoduje to zwiększenie stopnia jonizacji plazmy do około 100%.

Czyszczenie jonowe zachodzi w trakcie trawienia jonami chromu przy napięciu -1000 V. Chrom nakładano także jako podwarstwę dla powłoki węglowej. Nanoszenie powłoki odbywało się w atmosferze argonowej przy ciśnieniu 0,2 Pa.

## Metody badawcze

Powłoki badano z wykorzystaniem spektrometru Ramana T64000 (Yvon-Yobin). Źródłem wzbudzenia w nim było światło lasera argonowego o długości fali 514,5 nm. Uzyskane widma Ramana dopasowano krzywymi rozkładu Gaussa. Morfologię powierzchni oraz grubość powłok określano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (JEOL JSM-5500LV). Adhezję mierzono metodą rysy, stosując urządzenie Revetest® firmy CSEM Szwajcaria z wgłębnikiem diamentowym typu C Rockwella z promieniem krzywizny 0,2 mm. Pomiary wykonano, przemieszczając wgłębnik z prędkością 4 mm/min i zmieniając liniowo siłę nacisku od 0 do

Mgr inż. Adam Gilewicz (adam.gilewicz@tu.koszalin.pl), dr inż. Bogdan Warcholiński – Instytut Mechatroniki, Nanotechnologii i Techniki Próżniowej, Politechnika Koszalińska