

NGHIÊN CỨU SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA ÁP SUẤT PHÚN XẠ TỚI ĐỘ CỨNG VÀ HÌNH THÁI BỀ MẶT CỦA LỚP PHỦ CACBON GIẢM KIM CƯƠNG TRÊN NỀN THÉP AISI 316L

STUDYING THE EFFECT OF SPUTTERING PRESSURE ON HARDNESS AND SURFACE MORPHOLOGY OF DIAMOND-REDUCED CARBON COATING ON AISI 316L STEEL

Đỗ Ngọc Tú^{1,2*}, Đinh Văn Hải^{2*}, Nguyễn Trọng Giảng², Phạm Văn Liệu³

¹Khoa Cơ khí, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Viện Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

³Khoa Cơ khí, Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

TÓM TẮT

Màng cacbon giống kim cương (DLC) đã được phủ trên thép AISI 316L theo điều kiện áp suất khác nhau bằng phương pháp phun xạ magnetron. Hình thái học bề mặt, đặc tính cấu trúc màng và độ cứng của mẫu phủ DLC đã được đánh giá. Khi giảm áp suất, tỷ lệ liên kết sp^3 , độ bóng và độ cứng của màng tăng lên. Tuy nhiên, xu hướng này không thể tiếp tục duy trì khi áp suất giảm xuống 3×10^{-3} mbar. Độ cứng lớn nhất của màng đạt 2640 HV, tại điều kiện áp suất 4×10^{-3} mbar. Độ bóng thấp nhất $R_z = 9,7$ nm ứng với trường hợp áp suất $5,5 \times 10^{-3}$ mbar.

Từ khóa: Thép không gỉ AISI 316L; Màng cacbon giống kim cương; Phổ Raman; Nhám bề mặt.

ABSTRACT

Magnetron sputtering has coated diamond-like carbon (DLC) films on AISI 316L steel under different pressure conditions. Surface morphology, film structural properties and hardness of DLC coated samples were evaluated. When the pressure is reduced, the sp^3 bond ratio decreases, the surface roughness decreases and the hardness of the DLC film increases. However, this trend cannot continue when the pressure drops to 3×10^{-3} mbar. The maximum hardness of the film reaches 2640 HV at the pressure condition of 4×10^{-3} mbar. The highest roughness is 9,7 nm for the case of pressure $5,5 \times 10^{-3}$ mbar.

Keywords: AISI 316L stainless steel; Diamond-like carbon (DLC) film; Raman spectroscopy; Surface roughnesses.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Thép không gỉ AISI 316L là một trong những vật liệu được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực phẫu thuật chấn thương chỉnh hình [1]. Tuy nhiên, do thép có cơ tính thấp và tính chất ma sát kém đã hạn chế tuổi thọ và độ bền của loại vật liệu này [2]. Đồng thời, thép còn có thể gây nhiễm độc đối với cơ thể người [3]. Để khắc phục hiện tượng này, giải pháp là sử dụng lớp phủ bảo vệ làm từ các vật liệu DLC, TiCN, TiC, CrN, ZrN, polyme và hydroxyapatite đã mang lại những hiệu quả hết sức tuyệt vời [4]. Trong đó, giải pháp tạo lớp màng DLC có nhiều tính năng vượt trội như: Độ cứng cao, hệ số ma sát thấp, chịu mài mòn và chống ăn mòn tốt, tương thích sinh học cao [5]. Các thông số công nghệ trong quá trình phun xạ tạo lớp màng DLC bao gồm: Áp suất khí, công suất nguồn, điện áp phân cực trên đế, khoảng cách giữa bia và đế. Trong đó, áp suất khí có ảnh hưởng trực tiếp đến sự phân bố năng lượng của nguyên tử và ion trong vùng plasma, làm thay đổi động năng của các nguyên tử cacbon khi đi tới lắng đọng trên đế, do đó tác động đến hình dạng liên kết C-C và cấu trúc màng DLC.

Đã có những nghiên cứu về sự ảnh hưởng của điều kiện áp suất phun xạ tới hằng số điện môi, tới đặc tính quang hay tới đặc tính ma sát của màng DLC [6-8]. Tuy nhiên, những tác động của điều kiện áp suất phun xạ tới cấu trúc và độ cứng của màng DLC vẫn chưa được đề cập tới một cách cụ thể. Trong bài báo này sẽ trình bày kết quả nghiên cứu về sự ảnh hưởng của áp suất phun xạ tới hình thái bề mặt, cấu trúc và độ cứng của màng DLC khi phủ lên thép AISI 316L.

2. VẬT LIỆU, THIẾT BỊ VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu thí nghiệm

Vật liệu nền là thép AISI 316L có kích thước 16 mm x 16 mm x 6 mm.

Vật liệu phủ là bia graphit có độ sạch 99,999 %, đường kính 50,8 mm, dày 3,2 mm cung cấp bởi hãng Kurt J. Lesker - Mỹ.

2.2. Thiết bị thí nghiệm

Quá trình tạo màng DLC trên nền thép AISI 316L được thực hiện trên hệ thống phun xạ Univex 400 của hãng LEYBOLD – Đức, như hình 1.



Hình 1. Hệ thống phun xạ Univex 400 phủ cacbon lên nền thép AISI 316L

Buồng được hút chân không đến áp suất 5×10^{-6} mbar. Thiết lập nhiệt độ đế ở 200 °C và quay với tốc độ 10 vòng/phút. Mẫu AISI 316L đặt trên bề mặt của tấm đế và cách bia một khoảng 80 mm.

2.3. Phương pháp tiến hành

Trước khi phủ, mẫu được mài phẳng, đánh bóng bề mặt và làm sạch bằng cách ngâm tẩy dầu mỡ trong dung dịch NaOH, loại bỏ tạp chất ion trong dung dịch HNO_3 , rửa bằng nước và dung môi axeton, sau đó sấy khô nhẹ, cuối cùng là làm sạch bằng plasma trong môi trường khí Ar. Điều kiện làm sạch là: Áp suất tổng 0,3 mbar, lưu lượng khí Ar 100 sccm, công suất nguồn DC 50 W, thời gian 15 phút.

Để tăng độ bám dính giữa màng và nền, lớp lót Ti sẽ được lựa chọn. Điều kiện tiến hành phủ lớp lót: Lưu lượng khí Ar cấp vào là 10 sccm, dòng phún xạ 1 A, thời gian phủ 10 phút. Quá trình phủ tạo màng DLC cho mỗi loại mẫu AISI 316L được tiến hành ở các điều kiện áp suất khác nhau, trong khi các thông số như: Công suất nguồn, lưu lượng khí Ar, nhiệt độ đế và thời gian phủ sẽ được giữ cố định như bảng 1.

Bảng 1. Điều kiện công nghệ tiến hành phủ lớp DLC trên nền AISI 316L:

Mẫu	Áp suất, (mbar) $\times 10^{-3}$	Công suất (W)	Lưu lượng Ar, sccm	Nhiệt độ đế, $^{\circ}\text{C}$	Thời gian phủ, phút
P1	5.5	200	20	200	90
P2	5.0	200	20	200	90
P3	4.5	200	20	200	90
P4	4.0	200	20	200	90
P5	3.0	200	20	200	90

Đặc điểm cấu trúc màng DLC phân tích bằng phổ Raman sử dụng chùm laser hồng ngoại bước sóng 632,8 nm trên thiết bị quang phổ micron Raman inVia sản xuất từ Cộng hòa Liên bang Đức.

Độ nhám và hình thái học bề mặt lớp phủ được đánh giá bằng phương pháp hiển vi lực nguyên tử (AFM) trên hệ thống thiết bị Park XE-100 AFM.

Độ cứng mẫu phủ được kiểm tra trên thiết bị đo độ cứng Mico-Vicker ISOSCAN HV2 AC do hãng LTF của Đức sản xuất.

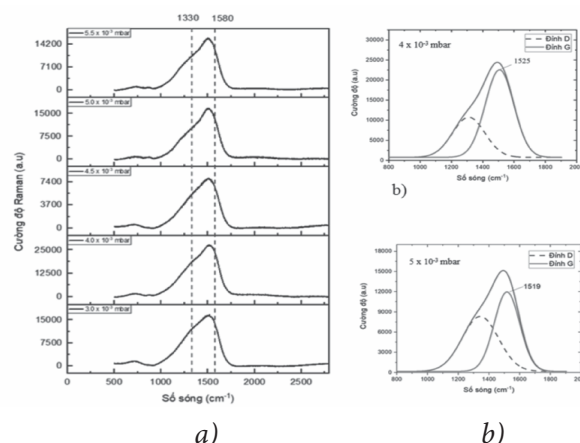
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích phổ Raman

Phổ Raman là một phương pháp phân

tích không phá hủy đối với các mẫu vật liệu cacbon vô định hình và thường được dùng để phân tích cấu trúc liên kết nguyên tử C-C bên trong các loại màng DLC. Nhìn chung, phổ Raman của các màng DLC thường được phân tách thành hai đỉnh, đỉnh D và đỉnh G. Trong đó, đỉnh G (vị trí 1580 cm^{-1}) đặc trưng cho liên kết C=C dạng lai hóa sp^2 giống graphite, còn đỉnh D (vị trí 1330 cm^{-1}) đại diện cho cụm sp^3 giống như của kim cương. Mặt khác, tỷ lệ sp^3/sp^2 càng nhỏ, lượng sp^3 có trong các loại màng DLC càng lớn, tính chất của DLC hướng tới giống kim cương hơn.

Hình 2a là kết quả phổ Raman của các màng DLC theo các điều kiện áp suất phún xạ khác nhau. Ở đây, hình dạng và cường độ tán xạ Raman của các màng DLC thay đổi trong phạm vi số sóng 1100 cm^{-1} đến 1700 cm^{-1} . Theo Ferrari [9], tỷ lệ sp^3 trong các màng DLC phụ thuộc vào vị trí đỉnh G và tỷ lệ cường độ tán xạ $I(\text{D})/I(\text{G})$. Để xác định vị trí đỉnh G và tỷ lệ $I(\text{D})/I(\text{G})$ cho các loại màng này, một phân bố Gaussian đã được áp dụng cho từng trường hợp cụ thể. Hình 2b và 2c thể hiện đỉnh D và G tương ứng với hai điều kiện áp suất 4×10^{-3} mbar và 5×10^{-3} mbar. Kết quả xác định vị trí đỉnh G và tỷ lệ $I(\text{D})/I(\text{G})$ cho các màng DLC như ở bảng 2.



Hình 2. Phổ tán xạ Raman của các màng DLC phủ trên đế AISI 316L chế tạo theo điều kiện áp suất khác nhau

Bảng 2. Tỷ lệ sp^3 trong các màng DLC theo vào điều kiện áp suất phun xạ:

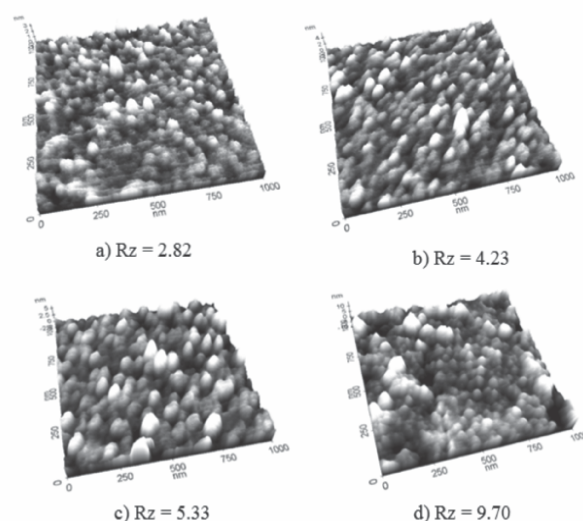
Mẫu	Áp suất, $\times 10^{-3}$ (mbar)	Vị trí đỉnh G (cm^{-1})	ID/IG	Tỷ lệ sp^3 (%)
P1	5.5	1516	0.35	18.5
P2	5.0	1519	0.28	30.5
P3	4.5	1521	0.24	33.6
P4	4.0	1525	0.19	38.2
P5	3.0	1517	0.31	22.4

Như vậy, khi áp suất giảm từ $5,5 \times 10^{-3}$ mbar xuống 4×10^{-3} mbar, vị trí đỉnh G dịch chuyển từ số sóng Raman 1516 cm^{-1} tới 1525 cm^{-1} , $I(D)/I(G)$ giảm từ 0,35 đến 0,19. Điều này thể hiện lượng sp^3 tăng lên khi áp suất giảm. Ở đây tỷ lệ sp^3 trong mẫu P4 là lớn nhất và đạt 38,2%.

Theo J.Robertson [10], lý do chính dẫn tới hiện tượng sp^3 tăng lên khi áp suất giảm liên quan đến động năng các nguyên tử cacbon đi tới lắng đọng trên bề mặt đế. Áp suất giảm, sự va chạm giữa các nguyên tử cacbon sau khi thoát khỏi bề mặt bia với các phần tử khí giảm, sự tổn thất năng lượng sẽ nhỏ hơn và do đó năng lượng va chạm với các nguyên tử bề mặt màng đang phát triển sẽ lớn hơn, góp phần tạo ra xung động bề gãy liên kết π và thúc đẩy hình thành liên kết σ , bởi vậy lượng sp^3 tăng lên. Tuy nhiên, khi áp suất giảm quá 4×10^{-3} mbar và xuống tới 3×10^{-3} mbar, hàm lượng sp^3 trong màng DLC lại giảm đi. Trong trường hợp này, mật độ khí argon trong buồng phun xạ thấp, các ion Ar^+ sinh ra nhằm thực hiện bắn phá bề mặt bia sẽ ít hơn, do đó làm hiệu suất phun xạ giảm, kết hợp với quá trình tán xạ trong môi trường plasma, số lượng nguyên tử cacbon đi tới lắng đọng trên đế rất ít, điều này khó hình thành các màng DLC có mật độ cao.

3.2. Độ nhám và hình thái học bề mặt lớp phủ

Ở điều kiện áp suất cao, sự va chạm giữa các hạt trong buồng tăng lên, bởi vậy các nguyên tử cacbon bị mất năng lượng trước khi đi tới đế. Với động năng nhỏ, các nguyên tử cacbon không thể thâm nhập vào sâu bên trong bề mặt lớp màng đang phát triển, trong trường hợp năng lượng này nhỏ hơn ngưỡng năng lượng dịch chuyển nguyên tử bề mặt, các nguyên tử cacbon chỉ có thể khuếch tán bề mặt. Kết quả là hình thành lên các cụm liên kết C-C mang cấu trúc sp^2 . Chính các cụm cấu trúc sp^2 xuất hiện ở bề mặt này đã góp phần làm tăng độ nhám của màng.



Hình 3. Hình thái bề mặt của các màng DLC:

a) 4×10^{-3} mbar; b) $4,5 \times 10^{-3}$ mbar;
c) 5×10^{-3} mbar; d) $5,5 \times 10^{-3}$ mbar

Kết quả hình ảnh bề mặt lớp phủ DLC quan sát trên kính hiển vi lực nguyên tử thể hiện như ở hình 3. Hình thái học bề mặt và độ bóng là một hàm phụ thuộc vào điều kiện áp suất. Giá trị độ nhám R_z tăng từ 2,82 nm đến 9,7 nm khi tăng áp suất. Màng đạt độ bóng cao nhất ứng với trường hợp áp suất $p = 4 \times 10^{-3}$ mbar.

3.3. Độ cứng mẫu thép AISI 316L phủ DLC

Độ cứng của các màng DLC là một hàm phụ thuộc vào áp suất và được thể hiện như ở bảng 3. Độ cứng của các mẫu phủ tăng dần khi giảm áp suất phun xạ. Độ cứng đạt giá trị lớn nhất 2640 HV ứng với trường hợp $p = 4 \times 10^{-3}$ mbar. Tuy nhiên, khi áp suất giảm xuống tới 3×10^{-3} mbar, độ cứng của mẫu lại bị giảm đi. Những hành vi này có thể được giải thích bằng sự thay đổi vị trí đỉnh G và tỷ lệ cường độ $I(D)/I(G)$ trong phổ Raman như đã trình bày ở mục trước. Ở đây, giá trị độ cứng thay đổi tùy thuộc vào tỷ lệ liên kết sp^3 có trong các màng DLC. Qua so sánh số liệu bảng 2 và bảng 3 có thể thấy rằng, độ cứng của các màng DLC tạo ra có độ cứng gấp 25 đến 30 lần so với thép AISI 316L.

Bảng 3. Giá trị độ cứng trung bình của màng DLC theo điều kiện áp suất:

Mẫu	Áp suất, (mbar) $\times 10^{-3}$	Tải trọng (g)	Thời gian thử tải, giây	Độ cứng HV
P1	5.5	25	10	1632
P2	5.0	25	10	2123
P3	4.5	25	10	2370
P4	4.0	25	10	2640
P5	3.0	25	10	1974

4. KẾT LUẬN

Màng DLC phủ trên thép AISI 316L theo những điều kiện áp suất phun xạ khác nhau. Hình thái học bề mặt và độ cứng của màng là một hàm phụ thuộc vào áp suất. Áp suất phun xạ tác động đến quá trình plasma và quãng đường va chạm giữa các nguyên tử, do đó ảnh hưởng đến hiệu suất phun xạ và chất lượng màng. Trong dải áp suất khảo sát từ 3×10^{-3} mbar đến 5.5×10^{-3} mbar, màng có độ cứng

cao nhất là 2640 HV ở điều kiện $p = 4 \times 10^{-3}$ mbar, độ nhám đạt $R_z = 2.82$ nm.

DLC là loại vật liệu cacbon nên hệ số ma sát của chúng rất thấp, kết hợp với độ bóng và độ cứng cao. Màng DLC hứa hẹn trở thành lớp phủ bảo vệ góp phần nâng cao tính chịu mài mòn cho thép không gỉ AISI 316L. ❖

Ngày nhận bài: 05/5/2022

Ngày phản biện: 10/5/2022

Tài liệu tham khảo:

- [1]. A. Amanov, S. W. Lee, and Y. S. Pyun, Low friction and high strength of 316L stainless steel tubing for biomedical applications, Materials Science and Engineering, vol. 71, 2017, p. 176–185.
- [2]. Dogan H., Findik F., and Morgul O. Friction and wear behaviour of implanted AISI SS 316L and comparison with a substrate. Mater Des 2002;23(7):605–10.
- [3]. M.B. González, S.B. Saidman, Electrodeposition of polypyrrole on 316L stainless steel for corrosion prevention, Corros. Sci. 53 (1) (2011) 276–282.
- [4]. F.A.N.F. Xin, C.H.E.N. Jian, J.P. Zou, W.A.N. Qian, Z.C. Zhou, J.M. Ruan, Bone-like apatite formation on HA/316L stainless steel composite surface in simulated body fluid, Trans. Nonferrous Metals Soc. China 19 (2) (2009) 347–352.
- [5]. Dearnaley G, Arps JH. Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: a review, Surf Coat Technol., 2005, 200:2518–24.
- [6]. Meifu Jiang, Zhaoyuan Ning. Influence of deposition pressure on the structure and properties of fluorinated diamond-like carbon films prepared by RF reactive magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology, Volume 200, Issues 12–13, 31 March 2006, Pages 3682–3686.
- [7]. Özlem Duyar Coşkun, Taner Zerrin. Optical, structural and bonding properties of diamond-like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering, Diamond and Related Materials, Volume 56, June 2015, Pages 29–35.
- [8]. J.Q. Liu, L.J. Li, B. Wei, F. Wen, H.T. Cao, Y.T. Pei. Effect of sputtering pressure on the surface topography, structure, wettability and tribological performance of DLC films coated on rubber by magnetron sputtering, Surface & Coatings Technology, 365 (2019) 33–40.
- [9]. A. C. Ferrari and J. Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Physical Review B, Volume 61, 15 (2000), Pages 95–107.
- [10]. J. Robertson. Diamond-like amorphous carbon, Mater. Sci. Eng., R 37 (2002) 129.