

Ảnh hưởng của tấm chắn hạt macro đến hình thái của lớp phủ CrN bằng phương pháp bốc bay hồ quang ca-tôt

The Effect of Macro-Particle Blocking Plate on the Morphology of Coated CrN Film by Arc Cathodic Evaporation Method

Trịnh Văn Trung

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam
Email: trung.trinhvan@hust.edu.vn

Tóm tắt

Các hạt macro thường ảnh hưởng không tốt đến tính chất của các lớp phủ chế tạo bằng phương pháp bốc bay hồ quang ca-tôt. Để hạn chế các hạt này hình thành trên các lớp phủ có thể dùng các tấm chắn để lọc chặn bớt chúng. Các tấm chắn hình đĩa có đường kính D_f khác nhau sẽ ảnh hưởng đến số lượng các hạt macro và tốc độ phủ màng. Cấu trúc, hình thái của các hạt macro và màng phủ được khảo sát bằng các thiết bị hiển vi quang học, hiển vi quang học soi nổi, hiển vi điện tử, phổ tán sắc năng lượng EDS và nhiễu xạ XRD. Kết quả khảo sát cho thấy việc sử dụng các tấm chắn với kích thước càng lớn giúp làm giảm mật độ các hạt macro nhưng cũng làm suy giảm chiều dày màng phủ và tốc độ phủ lớp màng CrN.

Từ khóa: Bốc bay hồ quang ca-tôt, CrN, hạt macro, tấm chắn, SUS420

Abstract

Macro-particles often have a negatively affect on the properties of the coatings fabricated by arc cathodic evaporation. To prevent these macro-particles forming on the coating, a blocking plate can be used to filter out them. Disc-shaped blocking plates with different diameters of D_f influence the number of macro-particles and the deposition rate of the coating film. The structure and morphology of macro-particles and coatings were investigated by optical microscope, stereoscopic optical microscope, electron microscope, energy dispersive spectrum (EDS), and XRD spectrum. The results show that the use of a larger diameter of the blocking plate reduces the density of macro-particles but also reduces the thickness of the coating as well as deposition rate of CrN film.

Keywords: Arc cathodic evaporation, CrN, macro-particle, blocking plate, SUS420

1. Giới thiệu

Thép không gỉ họ martensite như SUS420 thường được sử dụng làm một số dụng cụ như dao, kéo, khuôn ép nhựa,... nhờ đặc tính có tính chống ăn mòn tương đối tốt và có khả năng hóa bền bằng nhiệt luyện. Một số nghiên cứu đã áp dụng thêm các lớp phủ nitơ nhằm nâng cao đặc tính bề mặt và khả năng bảo vệ cũng như tuổi thọ cho chi tiết làm từ thép không gỉ loại này [1-4]. Một trong các phương pháp thông dụng đó là sử dụng phương pháp hồ quang ca-tôt để tạo ra môi trường plasma có nhiệt độ cao làm hóa hơi bia vật liệu kim loại như Cr, Ti hoặc Zr và ion hóa các kim loại trên cũng như các khí phản ứng đưa vào như nitơ để tạo ra các màng phủ hệ nitơ có độ cứng cao cho các bề mặt được phủ bảo vệ [1]. Tuy nhiên, một trong các nhược điểm chính của phương pháp này đó là vì hồ quang tạo ra nhiệt độ quá cao nên có thể làm bốc bay cả “cụm” vật liệu kim loại trên bề mặt bia và các cụm này thường có kích thước lớn và bốc bay đến bề mặt cần phủ để tạo ra các hạt lớn được gọi là hạt macro hoặc micro-droplet ở lớp

phủ. Các hạt này thường có kích thước lớn và dễ bong tróc làm ảnh hưởng xấu đến đặc tính bề mặt của lớp phủ như độ cứng, tính bám dính và khả năng chống ăn mòn của lớp phủ [5]. Một số nghiên cứu đã sử dụng các thiết bị phủ có cơ chế lọc bằng từ trường để hạn chế các hạt macro này tạo thành trên lớp phủ tuy nhiên thường thiết bị có giá thành cao [6-7].

Nghiên cứu này tập trung vào việc sử dụng các tấm chắn đặt giữa “đường đi” của hơi vật liệu bốc bay từ bề mặt bia vật liệu phủ đến bề mặt mẫu hay chi tiết cần phủ trong các thiết bị bốc bay hồ quang ca-tôt truyền thống có giá thành rẻ hơn vì không có cơ chế lọc từ tính như các thiết bị cao cấp khác. Việc thay đổi kích thước của tấm chắn lọc (với các tỷ lệ đường kính của tấm chắn so với đường kính của bia Cr là D_f/D_i khác nhau) làm ảnh hưởng đến mật độ và tốc độ tạo màng phủ nói chung của phương pháp nên sẽ được khảo sát trong nghiên cứu này.

2. Thực nghiệm

Thép martensite SUS420 có thành phần hóa học như trong bảng 1 được gia công cắt thành các mẫu kích thước $\varnothing 20 \times 10$ mm. Sau đó được nhiệt luyện: ủ với nhiệt độ 880 °C và giữ nhiệt trong 1 giờ, tôi ở nhiệt độ 1030 °C trong 1 giờ bằng lò chân không và

làm nguội bằng khí động (khí nitơ), cuối cùng được ram ở 550 °C trong 2 giờ. Độ cứng sau khi nhiệt luyện theo quy trình trên đạt trung bình khoảng 46 HRC thích hợp với một số ứng dụng khuôn mẫu trong ngành ép nhựa.

Bảng 1. Thành phần hóa học của thép SUS420

Nguyên tố	C	Si	Cr	Mo	Ni	Mn	N	P	S
% khối lượng	0,36	0,46	12,84	0,28	0,17	0,78	0,17	0,02	0,01

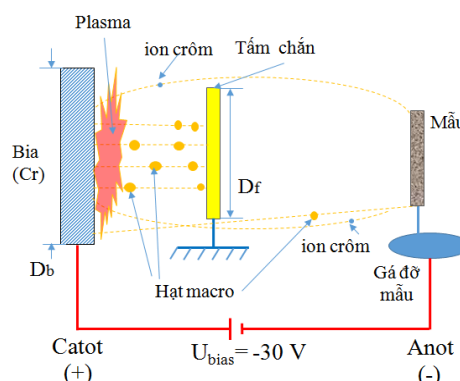
Các mẫu sau nhiệt luyện được đem đi mài bằng giấy ráp từ thô tới mịn (#100, #240, #600, #800, #1000 và #1500), sau đó được đánh bóng bằng máy đánh bóng cơ học dạng đĩa có tốc độ quay tối đa 600 vòng/phút sử dụng dung dịch mài Al₂O₃. Các mẫu sau đánh bóng được làm sạch bằng nước và máy rung siêu âm với acetone rồi sấy khô bằng khí Ar.

Mẫu sau đó được đem đi phủ CrN bằng thiết bị phủ PVD hệ hồ quang ca-tốt (Dreva Arc 400, Đức). Khi hoạt động thì hệ thống sẽ tạo ra môi trường plasma có nhiệt độ rất cao làm bốc bay, hóa hơi và ion hóa bia vật liệu kim loại cũng như ion hóa các khí phản ứng như nitơ được đưa vào buồng bốc bay. Đồng thời cũng có thể tạo ra các cụm vật liệu lớn gọi là các hạt macro. Các ion kim loại và ion nitơ có thể kết hợp hay lắng đọng lên bề mặt mẫu đặt ở trong buồng bốc bay để tạo thành lớp phủ. Nếu không có cơ chế ngăn chặn thì các hạt macro cũng có thể bay tới bề mặt mẫu cần phủ và ảnh hưởng đến chất lượng lớp phủ.

Sơ đồ bố trí tấm chắn được mô tả trên hình 1. Tấm chắn bằng thép C45, dạng đĩa, dày 5 mm, có đường kính D_f được bố trí đặt giữa “đường đi” của hơi vật liệu bốc bay từ bề mặt bia vật liệu phủ là crom (Cr) và bề mặt mẫu thép SUS420 trong buồng phản ứng của thiết bị bốc bay hồ quang ca-tốt. Các hạt macro thường trung hòa về điện hoặc có khối lượng lớn nên quỹ đạo chuyển động sau khi thoát ra từ bề mặt bia vật liệu thường đi thẳng nên có thể bị chặn lại bởi tấm chắn có thể không đến được bề mặt mẫu phủ tùy thuộc vào tương quan tỷ lệ đường kính tấm chắn D_f so với đường kính bia D_b . Ngược lại, các ion crom mang điện tích dương có thể “chạy vòng” qua tấm chắn dưới tác dụng của điện trường gây ra bởi thiên áp $U_{bias} = -30$ V để đến bề mặt mẫu phủ. Giá trị âm trong thiên áp để thể hiện để mẫu vật liệu SUS420 được phân cực với điện thế âm (a-nốt) so với bia vật liệu Cr được phân cực dương (ca-tốt). Trong nghiên cứu này sẽ tiến hành khảo sát ảnh hưởng của việc sử dụng tấm chắn có các đường kính khác nhau với các giá trị $D_f/D_b = 0, 50, 70$ và 100%.

Quá trình phủ trải qua các bước cơ bản gồm làm sạch bề mặt mẫu bằng chế độ hollow cathode của máy và sau đó phủ CrN với các thông số chính thể hiện trong bảng 2.

Các mẫu sau khi phủ được đem đi phân tích XRD bằng thiết bị X pert PRO, chụp ảnh FE-SEM hình thái lớp phủ với các hạt macro và vi phân tích EDS thành phần hóa học bằng thiết bị JSM-7001FA, chụp ảnh và phân tích độ nhám bề mặt bằng thiết bị kính hiển vi quang học kỹ thuật số (kính hiển vi soi nổi) Keyence VHX – 6000.



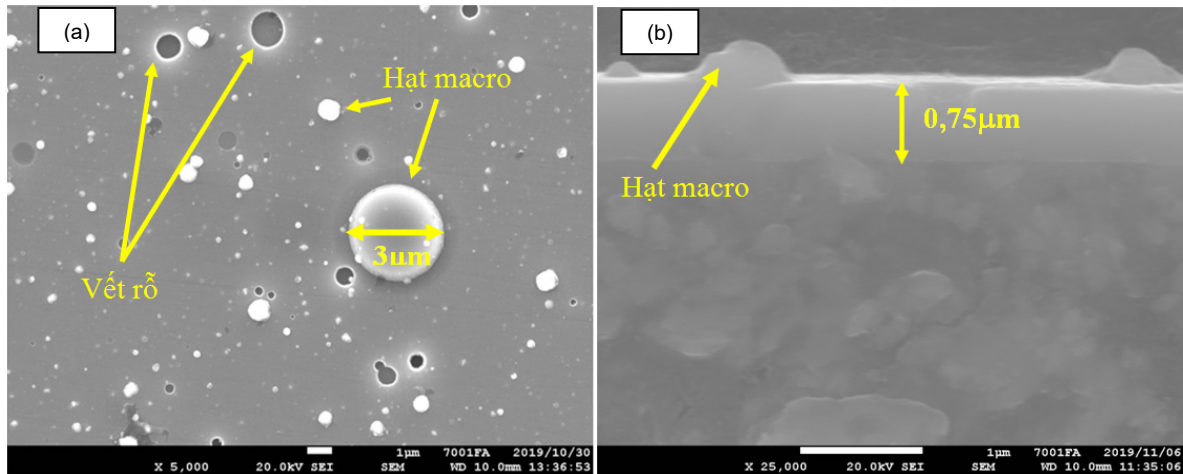
Hình 1. Sơ đồ bố trí tấm chắn giữa bia và mẫu.

Bảng 2. Các thông số chính của quá trình làm sạch bề mặt và phủ CrN lên bề mặt mẫu

Quá trình làm sạch	
Tên thông số	Giá trị
Lưu lượng khí Ar	60 sccm
Dòng hollow cathode	120 A
Thiên áp (BIAS)	-22 V
Thời gian gia nhiệt	15 phút
Quá trình phủ	
Loại bia sử dụng	Cr (99,95%)
Thời gian gia nhiệt	15 phút
Nhiệt độ buồng phủ	300 °C
Thời gian phủ	30 phút
Thiên áp (BIAS)	-30 V
Lưu lượng khí N ₂	350 sccm
Lưu lượng khí Ar	10 sccm
Dòng của nguồn hồ quang	80 A

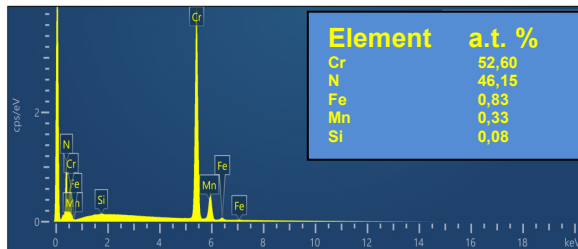
3. Kết quả và thảo luận

Hình 2 thể hiện ảnh FE-SEM chụp bề mặt và mặt cắt ngang của mẫu phủ không sử dụng tấm chắn ($D_f/D_b = 0\%$) cho thấy đã tạo được lớp phủ có chiều dày khoảng 0,75 μm , tuy nhiên bề mặt mẫu có rất nhiều hạt macro có kích thước lớn (lên tới $\sim 3 \mu m$). Các hạt này thường có độ cứng thấp và có thể bong tróc rất dễ dàng, để lại các vết rỗ có thể làm ảnh hưởng rất xấu đến độ cứng, độ bám dính và khả năng bảo vệ của màng.



Hình 2. Ảnh hiển vi FE-SEM của (a) bề mặt và (b) mặt cắt ngang của lớp phủ CrN tạo thành trên nền thép SUS420 khi không dùng tấm chắn.

Kết quả vi phân tích thành phần hóa học trung bình toàn vùng bề mặt tương ứng trong hình 2.a bằng EDS trên hình 3 của mẫu không sử dụng tấm chắn cho thấy tỷ phần phần trăm nguyên tử của Crom và Nitơ xấp xỉ nhau chứng tỏ pha nitorit tạo thành trên bề mặt mẫu chủ yếu là CrN phù hợp với các kết quả phân tích XRD trong hình 4. Ngoài ra, còn có một lượng nhỏ các nguyên tố như Fe, Mn và Si có thể là do lớp phủ mỏng nên tín hiệu nhận được một phần nhỏ bị ảnh hưởng của nền thép SUS420.



Hình 3. Kết quả phân tích phổ tán sắc năng lượng EDS trên bề mặt lớp phủ CrN khi không dùng tấm chắn.

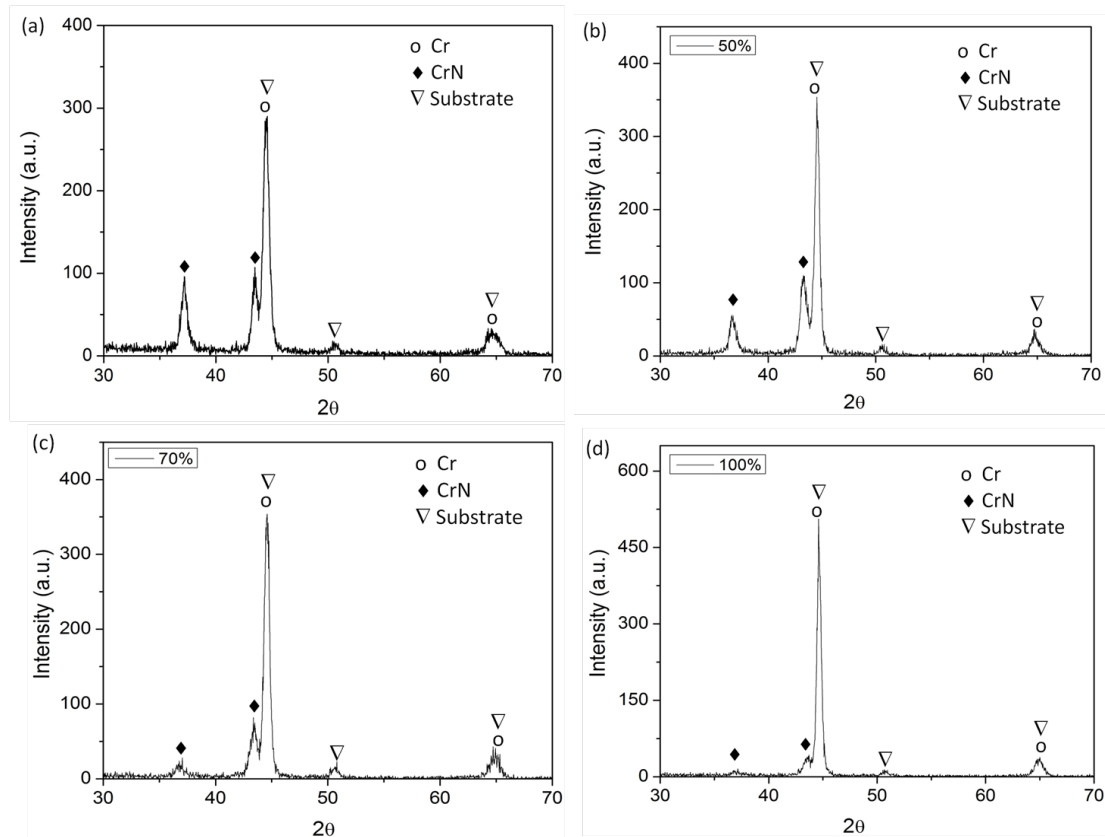
Hình 4 thể hiện các kết quả phân tích XRD của các mẫu phủ ở các chế độ dùng tấm chắn có đường kính khác nhau cho thấy các mẫu phủ đều có các đỉnh nhiễu xạ ứng với pha CrN. Tuy nhiên cường độ các đỉnh nhiễu xạ này giảm dần trên các mẫu phủ với đường kính tấm chắn càng tăng. Điều này cũng chứng tỏ khi tăng đường kính tấm chắn (tăng tỷ lệ D_f/D_b) thì màng càng mỏng hơn hay tốc độ phủ màng CrN càng giảm đi.

Hình 5 là các ảnh chụp bằng hiển vi Keyence bề mặt các mẫu cho thấy có sự thay đổi về mật độ các hạt macro ở các chế độ $D_f/D_b = 0, 50, 70$ và 100% . Ở chế độ $D_f/D_b = 0\%$ (không sử dụng tấm chắn), các

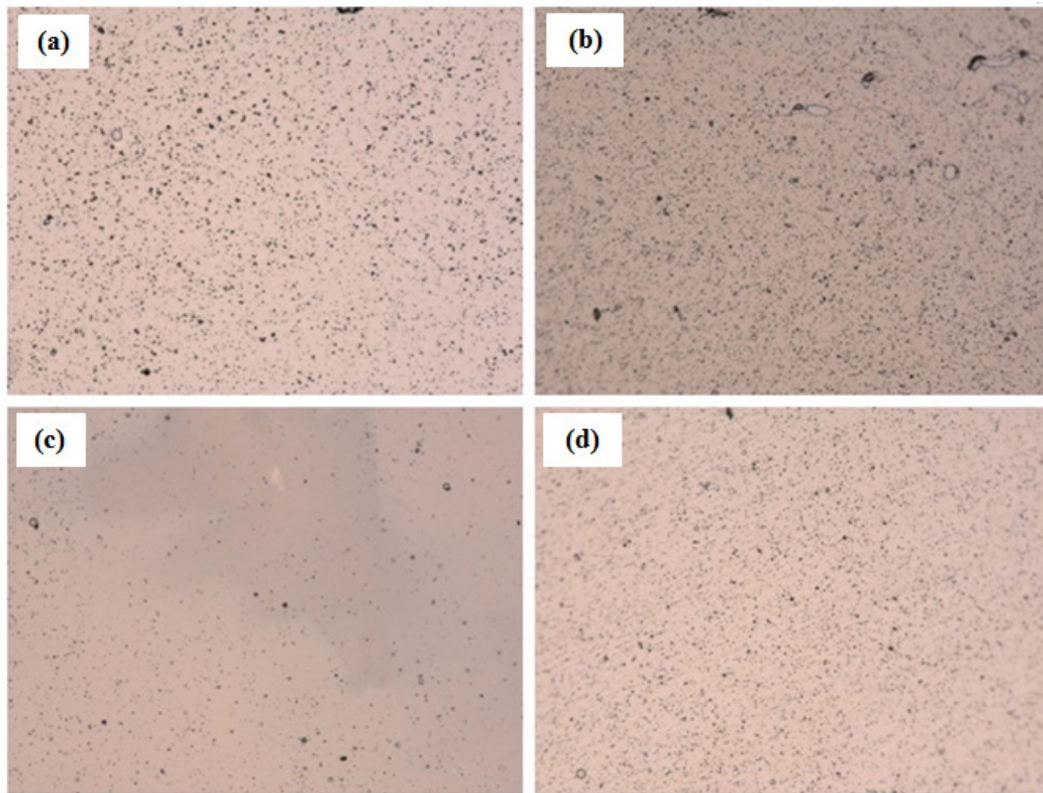
hạt macro (các hạt tối màu trên ảnh) có kích thước trung bình tương đối lớn và mật độ dày. Điều này cho thấy hạt macro có số lượng lớn cùng với kích thước hạt khá thô to trải đều trên bề mặt mẫu. Chế độ $D_f/D_b = 50\%$, số lượng các chấm đen đã giảm xuống, điều này cho thấy hiệu quả làm giảm số lượng hạt macro của việc sử dụng tấm chắn so với chế độ không sử dụng tấm chắn. Tuy nhiên hiệu quả là chưa thực sự lớn bởi vẫn còn quan sát được những chấm đen khá nhiều. Điều này cho thấy hạt macro vẫn còn khá thô to được hình thành trên bề mặt mẫu. Chế độ $D_f/D_b = 70\%$, có số lượng hạt macro đã giảm xuống rất nhiều. Gần như là có kết quả tốt nhất trong các chế độ thực nghiệm. Bề mặt mẫu khá đồng đều, ít chấm đen của hạt macro. Khi tỷ số $D_f/D_b = 100\%$, quan sát được rất nhiều những chấm đen nhỏ hơn. Bề mặt thấy nhiều vết xước của nền thép chứng tỏ lớp phủ rất mỏng hoặc màng phủ không liên tục dưới dạng các “đảo” nhỏ trông giống như các hạt macro màu đen nhưng bản chất có thể là các cụm vật liệu phủ. Điều này được thể hiện rõ hơn bằng ảnh hiển vi quang học Keyence (trong chế độ mô phỏng ảnh SEM) trên hình 6.

Hình 6 thể hiện ảnh hiển vi quang học soi nội Keyence chụp ở chế độ mô phỏng ảnh SEM có thể quan sát thấy rất nhiều vết xước nhỏ của bề mặt mẫu thép nền trước khi phủ, điều này có nghĩa là mẫu ở chế độ $D_f/D_b = 100\%$ gần như không được phủ hoặc lớp phủ rất mỏng cho thấy tốc độ phủ giảm đi rất nhiều do kích thước tấm chắn tăng lên với tỉ lệ đường kính $D_f:D_b = 1:1$.

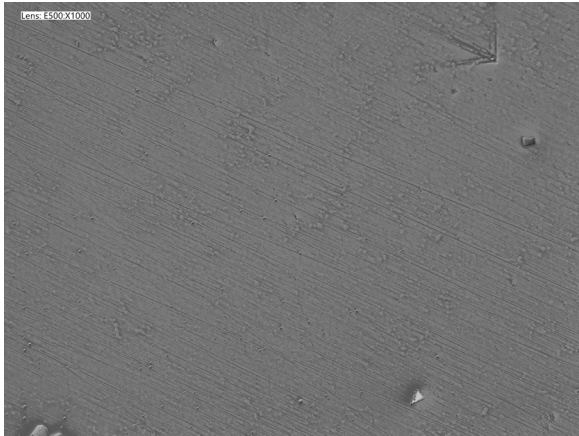
Như vậy có thể thấy việc sử dụng tấm chắn có kích thước càng lớn thì có thể làm giảm đáng kể số lượng cũng như mật độ các hạt macro nhưng cũng làm giảm rất nhiều tốc độ phủ của phương pháp này.



Hình 4. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu phủ ở các chế độ $D_f/D_b =$ (a) 0%; (b) 50%; (c) 70% và (d) 100%.



Hình 5. Ảnh chụp bề mặt bằng kính hiển vi quang học soi nổi Keyence (x1000) của các mẫu phủ ở các chế độ $D_f/D_b =$ (a) 0%; (b) 50%; (c) 70% và (d) 100%.



Hình 6. Ảnh chụp hiển vi quang học soi nổi Keyence (x1000) mô phỏng chế độ chụp SEM của mẫu phủ ở các chế độ $D_f/D_b = 100\%$.

4. Kết luận

Việc sử dụng các tấm chắn có thể giúp lọc bớt các hạt macro trong quá trình phủ màng CrN bằng phương pháp hồ quang catốt. Kích thước tấm lọc càng lớn thì các hạt macro càng ít tuy nhiên chiều dày lớp phủ (tốc độ phủ màng) càng giảm. Đường kính tấm chắn có giá trị khoảng 70% so với đường kính bìa vật liệu phủ cho hiệu quả chắn lọc các hạt macro tốt nhất trong các chế độ khảo sát của nghiên cứu này.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST) trong đề tài mã số T2018-PC-088.

Các phân tích FE-SEM được sự hỗ trợ của đại học Shimane (Nhật Bản) theo chương trình SAKURA 2019. Các ảnh hiển vi quang học soi nổi được sự hỗ trợ của công ty Keyence tại Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

- [1] H. Olia, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, F. Ashrafizadeh, and I. Ebrahimzadeh, The corrosion study of TiN, TiAlN and CrN multilayer coatings deposit on martensitic stainless steel by arc cathodic physical vapour deposition, vol. 6, 046425, Mater. Res. Express, 2019
<http://doi.org/10.1088/2053-1591/aaff11>.
- [2] H. Olia, R. Ebrahimi-Kahrizsangi, F. Ashrafizadeh and I. Ebrahimzadeh, Comparative study of corrosion and corrosionwear behavior of TiN and CrN coatings on UNS S17400 stainless steel, vol. 36, pp. 403-412, Corros. Rev., 2018,
<http://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0130>.
- [3] L. D'Avico, R. Beltrami, N. Lecis and S. P. Trasatti, Corrosion behavior and surface properties of PVD coatings for mold technology applications, vol. 9, 046425, Coating, 2019,
<http://doi.org/10.3390/coatings9010007>.
- [4] J. A. Araujo, R. M. Souza, N. B. de Lima, and A. P. Tschiptschin, Thick CrN/NbN multilayer coating deposited by cathodic arc technique, vol. 20, pp. 200-209, Mater. Res., 2017,
<https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0293>.
- [5] Daniela Dumitriu LaGrange, Thomas LaGrange, Antonio Santana, Raiko Jähmig, Ayat Karimi, Macroparticles formation in cathodic arc deposition of nitride coatings from TiNb alloy cathodes, vol. 35, 021309, J. Vac. Sci. Technol., A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2017,
<http://doi.org/10.1116/1.4975638>.
- [6] P. D. Swift, Macroparticles in films deposited by steered cathodic arc, vol. 29, pp. 2025–2031, J. Phys. D: Appl. Phys., 1996,
<http://doi.org/10.1088/0022-3727/29/7/041>.
- [7] J. S. Khoozani, S. H. Hosseini and M. E. Fordoei, Comparison of the effect of arched and through magnetic field configurations in cathodic arc deposition, vol. 6, 046425, Surf. Eng., 2019,
<http://doi.org/10.1080/02670844.2019.1653598>.