

梯度掺杂和纳米多层调制类金刚石薄膜的摩擦学性能*

陈新春, 彭志坚, 付志强, 王成彪

(中国地质大学 北京工程技术学院, 北京 100083)

摘要: 采用阴极电弧结合离子源辅助磁控溅射复合技术, 充分利用薄膜组成多元化、晶体纳米化、组成和结构多层化、梯度化的优势, 分别制备了多元素复合过渡层缓冲的钨元素梯度掺杂的和 Cr 元素纳米多层调制的类金刚石 (DLC) 薄膜, 研究掺杂元素含量和调制层厚度对薄膜组成与结构、力学性能和摩擦磨损性能的影响。梯度掺杂、多元、多层结构降低了 DLC 膜和钢基体之间因组成和结构不同产生的应力, 改善了膜基结合力, 材料综合耐磨损性能大幅度提高。

关键词: 复合镀膜技术; DLC 薄膜; 掺杂; 摩擦学性能

中图分类号: TG115.58

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)02-0036-06

Tribological Properties of Graded Metal-doped and Nanoscale Multilayered Modulation Diamond-like Carbon Films

CHEN Xin-chun, PENG Zhi-jian, FU Zhi-qiang, WANG Cheng-biao

(School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083)

Abstract: Graded tungsten-doped diamond-like carbon (DLC) composite thin films and nanoscale multilayered chromium modulated DLC composite thin films with multicomponent transition layers were fabricated, respectively, by using cathodic vacuum arc and ion beam assisted DC magnetron sputtering technique, and the influences of the doped amount of metal W and the individual thickness of Cr modulation layer on the composition, structure and properties of the as-prepared DLC film samples were investigated. It was found that the adhesion strengths between the films and substrates of both kinds of samples were dramatically enhanced due to the alleviation of their intrinsic compressive stresses through multicomponent and multilayered structure, and the comprehensive wear-resistant properties of the as-prepared samples were obviously improved.

Key words: hybrid coating technology; diamond-like carbon film; doped; tribological property

0 引言

类金刚石碳膜 (Diamond-like carbon films, 简称 DLC 膜) 是指一系列含有 sp^3 和 sp^2 杂化的亚稳态非晶碳膜, 由于其具有高硬度, 低摩擦因数, 优异的耐磨性, 良好的光学透过性和生物相容性等优异性能, 已在表面工程领域引起广泛的关注^[1]。自上世纪 80 年代以来, DLC 膜已被看作是未来最具潜力的一类摩擦材料。人们开发出许多制备 DLC 膜的方法, 如离子束沉积^[2]、磁控溅射^[3]、真空阴极电弧^[4]、等离子体增强化学气相沉积^[5]等, 并不断开发出各种具有广泛应用前景的新型薄膜。但薄膜在沉积过

程中积累的内应力高 (可高达 GPa 级) 以及非晶碳膜在较高温度下的结构退化 (通常在 250 °C 就会由于氢的析出而发生石墨化) 都限制了类金刚石碳膜的工程实用化。为解决这些问题, 人们在沉积工艺和材料结构设计上寻求创新, 如利用元素掺杂形成非晶碳基复相结构^[6], 添加结构和功能梯度层缓冲^[7], 纳米尺度多层调制增韧^[8]等方法来降低非晶碳膜的内应力, 提高膜基结合力。

基于“五化”复合镀膜技术思想 (沉积技术复合化, 薄膜组成多元化, 晶体纳米化, 组成和结构多层化、梯度化)^[9,10], 作者采用阴极电弧结合离子源辅助磁控溅射复合技术, 充分利用薄膜组成多元化、晶体纳米化、组成和结构多层化、梯度化的优势, 在 Si 片、不锈钢基片上分别制备了多元素复合过渡

收稿日期: 2009-12-15; 修回日期: 2010-03-01

基金项目: *科技部重大国际科技合作项目 (2006DFB51260)

作者简介: 陈新春(1984—), 男(汉), 浙江丽水人, 硕士生。

层缓冲的钨元素梯度掺杂的和Cr元素纳米多层调制的DLC薄膜,研究了掺杂元素含量和调制层厚度对薄膜组成与结构、力学性能和摩擦磨损性能的影响。在保持DLC膜具有较高硬度的同时,有效地提高了膜基结合力,从而提高了材料抗磨损性能。

1 试验

1.1 镀膜系统

试验所用镀膜设备为北京丹普公司生产的ASM600DMTG型多功能离子镀膜机,如图1所示,真空内部尺寸 $\Phi 800\text{ mm} \times 1000\text{ mm}$,有效镀膜空间 $\Phi 600\text{ mm} \times 600\text{ mm}$,该设备配置了2套矩形非平衡中频磁控溅射靶,3个电弧离子蒸发源和2个矩形阳极层气体离子源。非平衡中频磁控溅射靶每个靶的尺寸为 $720\text{ mm} \times 120\text{ mm}$,同一侧为一对孪生靶,功率 10 kW ;阴极电弧靶上、中、下布局,单个靶功率 2 kW ;无灯丝离子源长 720 mm ,配置AE直流电源,最大电流 10 A 。抽气系统采用无油涡轮分子泵,抽气速度 3500 L/s ,极限真空度 $3.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 。工件架为立式公、自转结构,最高转速 16 r/min 。

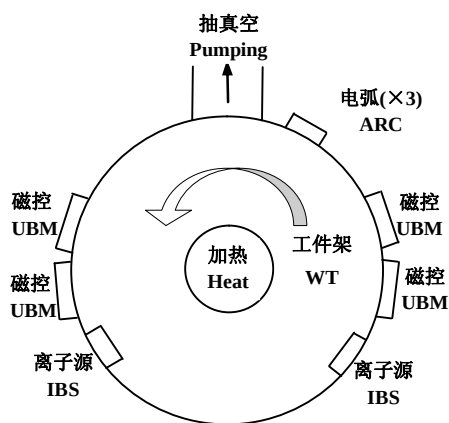


图1 镀膜机 ASM600DMTG 截面示意图

Fig.1 Cross-section schematic of coating system ASM600 DMTG

其中的中频非平衡磁控溅射技术除具有普通磁控溅射技术沉积温度低、均匀面积大、过程易于控制以及沉积速率较高等特点外,还克服了基片附近离子密度小的缺点,它通过中频脉冲放电,大大改善了等离子体特性,使达到基片的离子束具有比直流磁控溅射更大的等离子体密度;此外,在从靶材上溅射出的原子和粒子沉积在基

片表面形成薄膜的同时,等离子体以一定能量和密度轰击基片和膜层材料,起到辅助沉积作用,极大地改善了膜层致密度和膜基结合力,实用性更强^[10]。

1.2 薄膜结构

试验所设计材料结构依次为:基体、复合过渡层、W 梯度掺杂 DLC 膜或者 Cr 元素纳米多层调制的 DLC 膜。

复合过渡层作为基体和复合DLC薄膜之间的中间载体,在改善两者的适应性,缓解化学键、热膨胀系数等性能差别方面具有重要作用。利用该型号多功能离子镀膜设备沉积过渡层时,多元多相梯度渐变的结构成为设计的主导思想。镀膜时,先利用阴极电弧沉积一金属粘附层M(过渡金属元素如Cr、W、Ti、Mo、Y等),随后打开阳极层离子源,控制 N_2 和 CH_4 的流量,沉积M-N-C三元多相渐变层,则整个过渡层的结构可表示为: $\text{M}/\text{MN}_x/\text{MN}_x\text{C}_y/\text{MC}_x/\text{C}$ 。这种元素和成分的梯度变化使过渡层和基体之间的生长应力和热应力能够得到有效地缓解,提高膜基结合力。

1.3 样品制备

试验用气体分别为氩气、氮气、甲烷,纯度均为 99.99% (体积分数),进气流量通过质量流量计控制。试验所用的基体材料为单面抛光Si(100)片(表面粗糙度 R_a 小于 5 nm)和抛光的不锈钢片($R_a\ 20\text{ nm}$)。Si片主要用于DLC膜组成、结构和部分力学性能分析,不锈钢片主要用于DLC薄膜的摩擦学性能分析。

本底真空度为 $1 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 时,通氩气至 $5 \times 10^{-1}\text{ Pa}$,用 Ar^+ 离子源结合偏压溅射清洗样片表面。沉积镀膜时的真空度为 $3 \times 10^{-1}\text{ Pa}$,先沉积过渡层,再通入 CH_4 气体,沉积制备不同W含量梯度掺杂和不同调制周期Cr多层交替的DLC薄膜:

(1) 沉积W梯度掺杂DLC膜时,W靶电流初始值为 7 A ,依次递减到表层W靶终端电流 $0, 1, 2, 3.5$ 和 5 A ,最表层在终端电流下沉积特定时间,从而制备得到不同钨含量梯度掺杂DLC复合薄膜;

(2) 沉积Cr元素纳米多层调制的DLC膜时,DLC层沉积时间恒定为 10 min ,Cr调制层沉积时间分别为 $30, 60, 120$ 和 240 s ,制备得到不同Cr调制层厚度的DLC多层膜。

1.4 分析表征

利用Auger电子能谱仪(AES, 型号PHI700)、X射线光电子能谱仪(XPS, 型号PHI Quantera SXM)和拉曼光谱仪(Raman, 型号Renishaw 2000)分析薄膜的成分和化学结合状态, 利用三维白光干涉表面形貌仪(型号Micro XAM-3D)和场发射扫描电子(FE-SEM, 型号FEI Quanta 200 FEG)测定薄膜的表面粗糙度和显微结构, 利用纳米压痕仪(MTS XP)测定薄膜硬度和弹性模量, 利用划痕仪(MFT-4000)测定膜基结合强度, 利用球-盘式摩擦磨损试验仪(MS-T3000)测试膜层的摩擦学性能, 试验条件: 对磨件为直径4 mm的 Si_3N_4 球, 载荷1.96 N, 转速400 r/min, 磨损半径约为3 mm。

2 结果与讨论

2.1 金属 W 梯度掺杂 DLC 膜

图2为典型金属W梯度掺杂DLC膜样品的表面和新鲜断口形貌。

从图2(a)可见, 尽管由于阴极电弧沉积过渡层使表面分布一些直径为0.5~3 μm 的液滴, 但总体

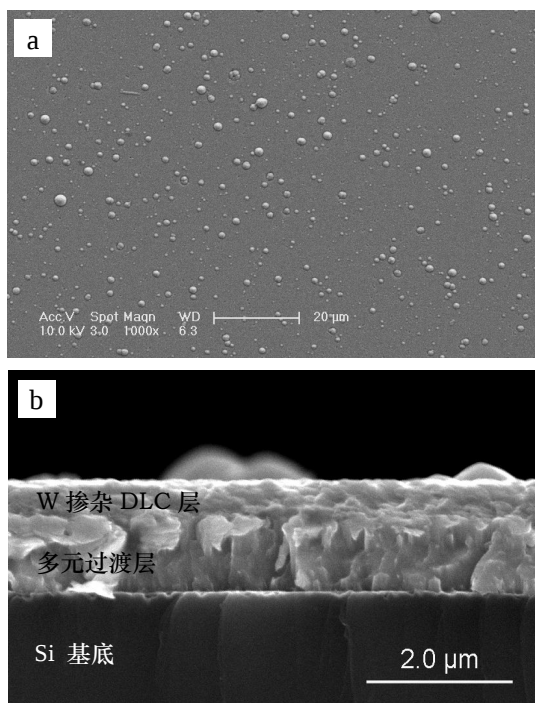


图2 W靶终端电流2 A时W梯度掺杂DLC薄膜样品的表面和新鲜断口SEM二次电子像

Fig.2 SEM secondary electron surface (a) and fresh fracture (b) images of graded W-doped DLC film sample prepared by W target end current gradually changed from 7 A to 2 A

上金属W梯度掺杂后所得样品表面光滑致密。图2(b)所示样品断口形貌表明, 薄膜致密, 膜基之间无明显间歇, 结合良好。且试验表明, 随着W靶终端电流增大, 样品显微结构无明显变化。三维白光干涉观察进一步表明, 样品表面粗糙度小, 在7.56~15.8 nm之间。光滑的样品表面有利于减小材料摩擦因数, 致密的膜基结合有利于提高它们之间的结合力, 减少磨损率。

在沉积薄膜过程中, 可通过W靶电流和 C^+ 离子流的梯度变化来实现金属W梯度掺杂。图3为W靶终端电流2 A时制备的W梯度掺杂DLC薄膜样品中各成分随深度的变化关系, 试验中采用标准 SiO_2 薄膜为参比, 其溅射速率为: 0~1 min, 9.4 nm/min; 大于1 min, 64.5 nm/min。从图中可以看出, 除表层吸附有少量O外, 所得掺钨DLC薄膜的组成元素C和W的含量随深度的变化可观察到3个不同区域: I区为最表层, C和W的相对含量为一定值, 因为此处W靶终端电流为恒定值2 A; II区为梯度变化层, C元素含量从表层的最高值梯度减少, W元素的含量则从表层的最低值梯度增加, 因为此处W靶电流从7 A逐渐减小到终端电流2 A; 从C和W含量交叉点进入第III区(过渡层), C和W的元素含量按过渡层的设定化学比继续梯度变化。因此, 整个掺钨DLC薄膜的结构具有典型的元素组成梯度渐变特点。W靶终端电流不同, W和C的含量有所不同, 但是梯度变化特点不变。这种梯度结构有利于减小薄膜和基体之间的内应力, 提高它们之间的结合力。

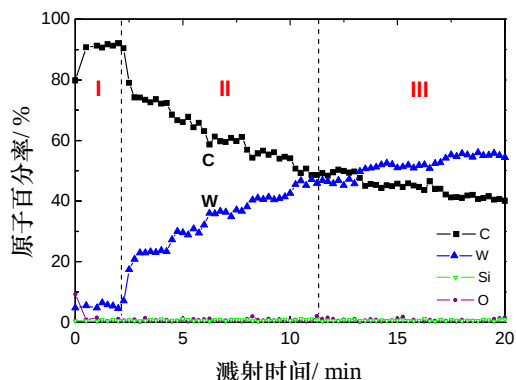


图3 W靶终端电流2 A时Si基体上制备的W梯度掺杂DLC薄膜样品AES元素梯度分布

Fig.3 AES elemental distributions along depth of W-doped DLC film sample on Si substrate prepared by W target end current gradually changed from 7 A to 2 A

不同W靶终端电流下所得W梯度掺杂DLC薄膜的力学和摩擦学性能测试结果如表1所示。从表中可见，纳米硬度 H 和弹性模量 E 值有相同的变化趋势，随着W靶终端电流的增加，薄膜的纳米硬度和弹性模量逐渐增加，硬度值12~28 GPa，弹性模量值170~310 GPa。随着W靶终端电流的增加，薄膜中W含量逐渐增加，引起弥散的 WC_{1-x} 化合物含量增加，从而导致了薄膜纳米硬度和弹性模量值的增加。

膜基结合力是评价薄膜抗磨损性能的一个重

要指标，也是评价薄膜使用寿命的一个重要指标。表1显示，利用阴极电弧结合离子源辅助磁控溅射复合技术制备的W梯度掺杂复合DLC薄膜样品具有非常优异的膜基结合力，临界载荷 L_c 在80~100 N之间，它比一般刀具涂层的结合力（40~50 N）高出很多。梯度复合层的设计能很好的降低薄膜中的内应力，缓解了基体与薄膜材料之间的应力失配；并且随着W靶终端电流的增加，所得样品的膜基结合力增强，这说明增加薄膜中W的含量，有利于提高薄膜的膜基结合力。

表 1 掺钨 DLC 薄膜力学和摩擦学性能
Table 1 Mechanical and tribological properties of W-doped DLC films

钨靶终端 电流/ A	纳米硬度 H / GPa	弹性模量 E /GPa	临界载荷 L_c /N	摩擦因数	磨损率/ ($\times 10^{-6}$ mm ³ /Nm)
0	12.13	168.55	80	0.18	2.47
1	15.62	179.68	80	0.20	1.19
2	16.18	181.01	90	0.19	0.98
3.5	21.57	247.65	90	0.36	1.77
5	27.47	305.69	>100	0.35	0.86
不锈钢				0.65	19.11

表 1 还表明，W 梯度掺杂 DLC 复合薄膜的镀制明显改善材料的抗磨损性能。在本试验条件下，所用不锈钢的摩擦因数约为 0.65，磨损率约为 19.11×10^{-6} mm³/Nm，而镀膜样品的摩擦因数明显减小，磨损率较小，所有样品磨损率小于 2.47×10^{-6} mm³/Nm，磨损率最大减少 21 倍。且在本试验研究范围内，随着 W 靶终端电流的增加，样品的磨损率呈减小趋势。

总之，金属W梯度掺杂使得DLC膜及其金属制

品纳米硬度、弹性模量以及抗塑性系数增加，样品摩擦因数减小，抗磨损性能增强，磨损率减小。

2.2 不同Cr调制层厚度DLC多层膜的结构和性能

图4所示为典型Cr元素纳米多层调制DLC薄膜样品的表面和新鲜断面SEM照片；其中，Cr元素调制层的沉积时间为240 s。

从图4(a)表面形貌可见，尽管样品表面有少量金属液滴，但所得薄膜样品表面基本上光滑平整，

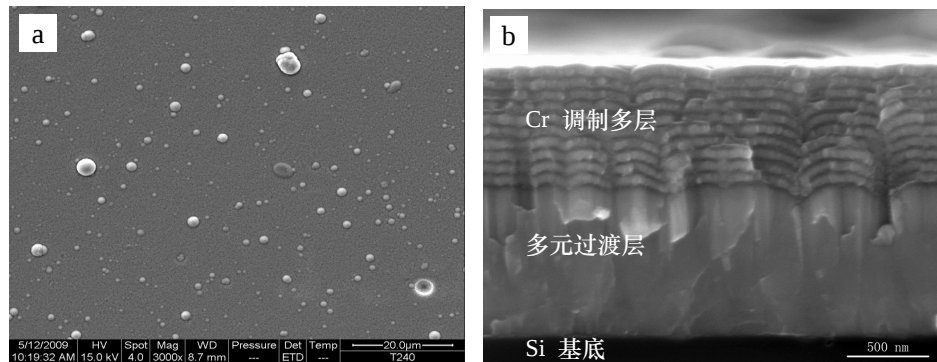


图 4 典型 Cr 纳米多层调制 DLC 膜样品的表面和新鲜断面 SEM 二次电子像

Fig.4 Surface and fresh fracture SEM images of nanoscale multilayered Cr modulated DLC film sample prepared by the deposition time of 240 s for individual Cr layer

无明显缺陷, 三维白光干涉观察测得的表面粗糙度较小, 为12.9~22.4 nm, 这有利于减小样品摩擦因数。从图4b断面形貌可见, 薄膜由过渡层和Cr纳米多层调制DLC膜两部分组成。过渡层有典型柱状晶结构, 均匀致密; 多层部分由10层脆性DLC调制层(图中较暗部分)和10层延展性较好的Cr金属调制层(图中较明亮部分)交替沉积而成, 该结构有利于增强DLC膜的韧性。多层部分沿薄膜沉积方向有波浪形的生长纹理, 这可能是由于基体表面不平, 经过渡层表层凹凸不平传递而引起的。

在薄膜沉积过程中, 可以通过改变单个Cr调制层的沉积时间, 调整Cr调制层的周期; 通过Cr调制层和DLC膜交替沉积的次数, 调制薄膜的总厚度。在本研究中, 通过改变Cr调制层的沉积时间(30、60、120和240 s), 分别得到了总膜厚依次为1.1、

1.14、1.42和1.66 μm 的Cr调制多层DLC膜, 均具有相似的断面结构; 其中过渡层厚度为1 μm 左右, DLC调制层的厚度为18.5 nm, Cr调制层的厚度分别为11.1、15、40和55.1 nm。

随着Cr调制层厚度的增加, DLC调制层和Cr调制层中C、Cr元素含量均呈周期性变化。典型样品中的纳米尺度DLC多层膜不同调制层中C、Cr元素原子含量随 Ar^+ 溅射时间的变化如图5。从图中可以看出, 随Cr调制层厚度的增加, DLC调制层中C、Cr元素的含量比不变, 大约为0.8/0.2, 而Cr调制层并非纯Cr金属层, Cr元素的含量从30 s沉积样品的36%上升到240 s沉积样品的80%, Cr调制层中掺入的C可能是由于沉积完DLC调制层后真空中残留的大量 C^+ 离子导致。

表2列出了不同Cr调制层厚度 d_{Cr} 纳米尺度DLC

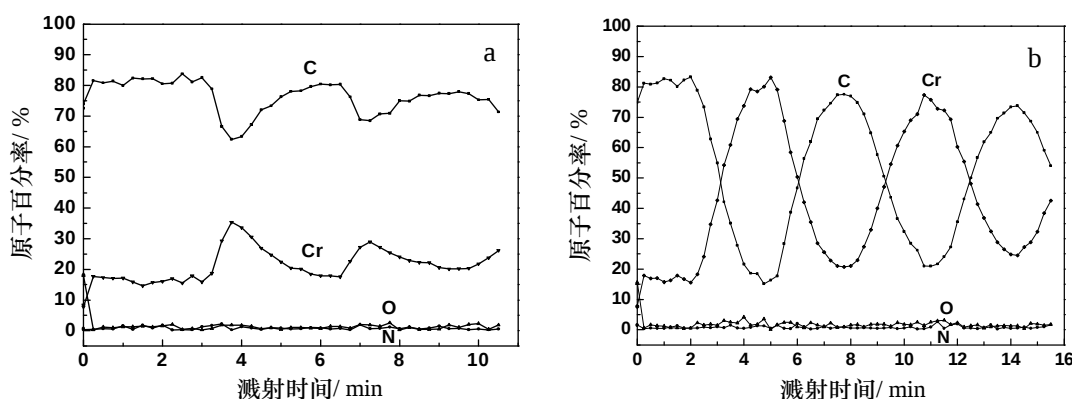


图5 纳米尺度DLC多层膜元素含量深度俄歇谱(Cr调制层沉积时间: (a) 30 s, (b) 240 s)

Fig.5 Elemental concentrations in depth calculated from AES profiles of nanoscale multilayered DLC films with the deposition time of Cr layer at 30 s (a) and 240 s (b) respectively.

表2 Cr调制纳米尺度DLC多层薄膜样品的力学和摩擦学性能

Table 2 Mechanical and tribological properties of nanoscale multilayered Cr modulated DLC film samples

Cr 调制层沉积 时间/s	Cr 调制层厚度 d_{Cr} / nm	纳米硬度 H / GPa	弹性模量 E / GPa	临界载荷 L_c / N	摩擦因数	磨损率 K_c / ($\times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)
30	11.1	7.6	107	80.2	0.25	2.24
60	15	9.8	132.37	81.3	0.22	2.04
120	40	13.58	164.78	89.7	0.21	1.35
240	55.1	9.53	142.35	86.4	0.24	5.44
不锈钢					0.62	23.81

多层薄膜的力学和摩擦学性能。从表中可见, 纳米多层DLC膜的纳米硬度 H 和弹性模量 E 随Cr调制层厚度的增加呈先增大后减小的趋势, Cr调制层厚度为40 nm时纳米硬度和弹性模量分别得到最大

值13.58和164.78 GPa, 这可归因于Cr调制层厚度的增加使弥散进入非晶碳基相的Cr原子增多, 纳米晶硬质相 CrC_x 的形成使薄膜的硬度增加, 而过量Cr掺入又使薄膜的硬度有所下降。

多元素多相优化过渡层的引入和交替多层结构的设计使纳米尺度 DLC 多层膜的韧性有明显的提高。表2划痕试验结果显示, 4组不同Cr调制层厚度的DLC多层膜其临界载荷 L_c 均大于80 N, 且随Cr调制层厚度增加而略有增大, 这可能是由于具有较厚Cr调制层的DLC薄膜韧性较大, 样品在剪切变形中能吸收更多的能量, 阻止裂纹扩展^[11]。

纳米尺度Cr调制的DLC多层薄膜样品的摩擦因数与不锈钢相比具有显著下降, 且在Cr调制层厚度为40 nm时DLC多层薄膜的摩擦因数最小, 为0.21。镀膜后样品的磨损率明显减小, 磨损率减小3~18倍。从30 min内测得的4组不同Cr调制层厚度的多层DLC薄膜以及表面未镀膜的不锈钢基体的磨损率可看出, 适度的Cr调制层厚度(11.1~40 nm)的增加可使DLC多层薄膜的磨损率降低, 这是由于弥散形成的纳米晶 CrC_x 可有效缓解薄膜内部的应力, 增强薄膜的抗磨损性能, 而过厚的Cr调制层使晶粒粗化和薄膜软化, 从而使磨损率明显变大。

总之, 利用阴极电弧结合离子源辅助磁控溅射复合技术制备的纳米尺度Cr调制多层DLC复合薄膜可增强样品的抗摩擦磨损性能, 降低材料摩擦因数和磨损率。

3 结 论

利用阴极电弧结合离子源辅助磁控溅射复合技术制备了以多元素多相梯度过渡层作为缓冲层, W元素梯度掺杂和Cr纳米多层调制的DLC薄膜。膜基结合力强, 划痕试验临界载荷介于80~100 N。镀膜样品的摩擦因数和磨损率显著降低, 综合耐磨性能大幅度提高, 具有潜在的工业应用前景。

参考文献:

- [1] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon [J]. Materials Science and Engineering R, 2002, 37 (4-6): 129-281.
- [2] Lifshitz Y. Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties [J]. Diamond and Related Materials, 1996, 5 (3-5): 388-400.
- [3] Arnell R D, Kelly P J. Recent advances in magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 112 (1-3): 170-176.
- [4] McKenzie D R. Tetrahedral bonding in amorphous carbon [J]. Reports on Progress in Physics, 1996, 59 (12): 1611-1664.
- [5] Ueng H Y, Guo C T. Diamond-like carbon coatings on microdrill using an ECR-CVD system [J]. Applied Surface Science, 2005, 249 (1-4): 246-256.
- [6] Weng K W, Chen Y C, Lin T N, et al. Metal-doped diamond-like carbon films synthesized by filter-arc deposition [J]. Thin Solid Films, 2006, 515 (3): 1053-1057.
- [7] Voevodin A A, Capano M A, Laube S J P, et al. Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti-C thin films [J]. Thin Solid Films, 1997, 298 (1-2): 107-115.
- [8] Hovsepian P E, Munz W D. Recent progress in large-scale production of nanoscale multilayer/superlattice hard coatings [J]. Vacuum, 2003, 69 (1-3): 27-36.
- [9] 杨义勇, 彭志坚, 苗赫濯, 王成彪, 付志强. 脉冲高能量密度等离子体陶瓷刀具表面改性研究进展 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(增刊 2): 102-105.
- [10] 杨义勇, 彭志坚, 付志强, 郭苏东, 陈新春, 王成彪. 多组分过渡金属层缓冲的W梯度掺杂DLC复合薄膜研究 [J]. 金属学报, 2010, 46(1): 26-32.
- [11] Ma K J, Bell T, Bloyce A. Examination of mechanical properties and failure mechanisms of TiN and Ti-TiN multilayer coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 76-77: 297-302.

作者地址: 北京市海淀区学院路 29 号 100083

中国地质大学(北京)工程技术学院

Tel: (010) 82320255

E-mail: pengzhijian@cugb.edu.cn

(上接第 35 页)

[7] 李言涛. 喷涂铝覆盖层在海洋环境中的腐蚀行为及失效机理 [D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 1999.

[8] 傅立. 灰色系统理论及其应用 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1992: 185-197.

作者地址: 北京科技大学 材料科学与工程学院 100083

Tel: 132 6939 8979

E-mail: gz_cjc@sina.com