

气体压强对 DLC 薄膜微观结构及性能的影响^{*}

苏永要¹, 赵黎宁², 王锦标¹, 涂铭旌¹, 李雪源², 杨文茂²

(1. 重庆文理学院 材料交叉学科研究中心, 重庆 402160; 2. 中国工程物理研究院 机械制造工艺研究所, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 利用等离子体浸没离子注入与沉积设备, 在 7A04 铝合金表面制备类金刚石薄膜, 使其表面有较高的硬度和良好的耐磨损性能。分别采用拉曼光谱仪、显微硬度计、纳米划痕仪和摩擦磨损试验机对样品的微观结构、显微硬度、膜基结合力和摩擦磨损性能进行测试。研究了气体压强对薄膜微观结构、显微硬度及摩擦磨损性能的影响。结果表明: 在气压为 0.2 Pa 下制备的薄膜与基体结合力达到了 26 mN, 具有良好的耐磨损性能; 随着气压的升高, 薄膜厚度增加, 膜基结合力与耐磨损性能下降。

关键词: 类金刚石薄膜; 铝合金; 气体压强; 磨损

中图分类号: TG174.444; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)05-0031-06

Effects of Gas Pressure on Microstructure and Properties of Diamond-like Carbon Films

SU Yong-yao, ZHAO Li-ning, WANG Jin-biao, TU Ming-jing, LI Xue-yuan, YANG Wen-mao

(1. Materials Science Interdisciplinary Research Center, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160; 2. Institute of Mechanical Manufacturing Technology, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan)

Abstract: Diamond-like carbon (DLC) films were deposited on 7A04 aluminium alloy by plasma immersion ion implantation and deposition (PIII&D) to enhance the micro-hardness and wear resistance. The microstructure, microhardness, adhesion property and tribological property of the samples were measured by Raman spectra, microhardness meter, nanoscratch tests and ball-on-disk wear test, respectively. The effects of gas pressure on microstructure, micro-hardness and wear resistance were studied. The results show that the films synthesized at 0.2 Pa has the best wear resistance, and the critical load up to 26 mN. The thickness increases with increasing gas pressure, but the wear resistance and the adhesion decrease.

Key words: diamond-like carbon (DLC) films; aluminium alloy; gas pressure; wear

0 引 言

7A04 铝合金是高强铝合金, 密度小, 比强度高, 加工性能好, 在航空航天领域有着广泛的应用。但其质软, 摩擦因数大, 耐磨损性能较差, 在一定程度上限制了 7A04 铝合金的应用。因此通过一定的方法改善铝合金的表面性能具有重要的意义。表面改性是改善铝合金表面性能的重要手

段, 近年来许多表面改性技术被用于铝合金表面改性处理, 如: 阳极氧化技术、电镀技术、化学镀技术、等离子体微弧氧化和等离子体浸没离子注入^[1-2]等, 并取得了一定的效果。其中, 由于等离子体浸没离子注入与沉积 (Plasma immersion ion implantation and deposition, PIII&D) 技术具有成膜温度低、沉积速率高、处理面积大且不受视线

收稿日期: 2013-07-15; **修回日期:** 2013-09-06; **基金项目:** * 重庆市教委科学技术研究项目 (KJ121225); 重庆市基础与前沿研究计划项目 (cstc2013jcyjA50036); 重庆文理学院科研项目 (R2012CJ13; Y2012CJ60)

作者简介: 苏永要 (1980—), 男 (汉), 河南濮阳人, 助教, 硕士; **研究方向:** 材料表面改性及性能

网络出版日期: 2013-09-26 13:47; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130926.1347.005.html>

引文格式: 苏永要, 赵黎宁, 王锦标, 等. 气体压强对 DLC 薄膜微观结构及性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(5): 31-36.

性限制等优点,在精密零件特别是复杂的三维异形构件表面改性方面得到了广泛的应用。

类金刚石(Diamond-like carbon,DLC)薄膜是以共价键结合的亚稳态非晶结构,共价键以 sp^2 和 sp^3 键为主;性能介于石墨和金刚石之间, sp^3 键含量不同,其性能差别较大, sp^3 键含量越高,其性能越趋向于金刚石,反之则与石墨接近。DLC薄膜硬度高、摩擦因数低,具有良好的耐磨损性能^[3-7]。基于DLC薄膜的优异性能,其在机械、航空航天、生物医学及微电子等领域都有广泛的应用^[8]。在铝及其合金表面制备DLC薄膜,是铝合金表面改性的理想选择,已有研究者在这方面做了一些有益的探索^[5-7]。

文中采用PIII&D技术,在7A04铝合金表面沉积DLC薄膜,系统研究了气体压强对DLC薄膜组织结构及性能的影响。

1 试样制备及试验方法

1.1 试样制备

将7A04铝合金棒材加工成 $\Phi 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的圆形试样。利用金相磨抛机(Ecomet250, U. S.),依次用200、1 000、1 500号的SiC砂纸湿磨,再对表面进行机械抛光至镜面效果($Ra<0.1\text{ }\mu\text{m}$),然后依次用丙酮、无水乙醇超声清洗5 min,干燥后放入真空室。

1.2 试验方法

为改善膜基结合力,在沉积DLC薄膜之前,利用非平衡磁控溅射设备,在样品表面预沉积一层Si膜(约50 nm)。具体工艺:溅射电流为2 A,沉积时间为3 min,气压为0.5 Pa。然后按照表1的工艺参数,利用多功能等离子体浸没离子注入与沉积设备进行DLC薄膜沉积,真空室本底真空度为 $3.3\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。

DLC薄膜结构采用拉曼光谱仪(AIMEGA XR, U. S.)分析,激光波长为532 nm,激光功率20 mW。薄膜厚度用台阶仪(AMBIOS XP-2, U. S.)测定。试样显微硬度用HXD-1000显微硬度计检测,载荷10 g,保载时间15 s,测试10个点取平均值。膜基结合力用纳米划痕仪(CSEM Nano-scratch Tester, Swiss)检测,采用连续加载方式,终止载荷50 mN,划痕长度200 μm 。试样耐磨性能利用摩擦磨损试验机(CSEM Tribometer, Swiss)评价,采用销盘式进行测试,载荷0.49 N,

摩擦副为 $\Phi 6\text{ mm}$ 的GCr15球,磨损半径和磨损速率分别设定为为3 mm和3 cm/s。然后用扫描电子显微镜观察磨痕形貌及成分,用台阶仪测量磨痕宽度和深度,综合评价试样的耐磨损性能。

表 1 薄膜的合成工艺参数				
Table 1 Synthesis parameters of the DLC films				
Samples	Bias voltage/ kV	Flow ratio/ (Ar:C ₂ H ₂)	Pressure/ Pa	Time/ min
No. 1			0.2	
No. 2	-10	1:1	0.5	30
No. 3			0.8	

2 结果与讨论

2.1 薄膜的结构分析

拉曼光谱通常用来测定DLC薄膜的微观结构,在800 cm^{-1} 与2 000 cm^{-1} 的宽峰,为DLC薄膜的拉曼光谱特征峰^[9-10],分峰拟合后得到D峰和G峰;G峰归因于所有的 sp^2 碳,而D峰只与共轭环中的 sp^2 碳有关,两峰的面积比(I_D/I_G)与薄膜中 sp^3 杂化键含量相关,比值越小, sp^3 杂化键含量越高^[11-12]。

图1为在0.5 Pa下制备的DLC薄膜的拉曼光谱,有一个较宽的重叠峰出现在100 cm^{-1} 和1 700 cm^{-1} 之间,为DLC薄膜特征拉曼图谱。利用分峰软件xpspeak对谱线(0.5 Pa)进行分峰拟合,得到D峰和G峰分别位于1 355 cm^{-1} 和1 543 cm^{-1} 处。

图2为不同气体压强下制备的DLC薄膜的拉曼图谱。由图2可以看出,不同气体压强下制备的DLC薄膜的拉曼图谱轮廓没有明显差别。对3条谱线分别利用xpspeak软件分峰拟合,结果如表2所示。

随着气体压强的逐渐升高, I_D/I_G 的比值略微升高, sp^3 杂化键含量有减小的趋势。这是因为随着气体压强的增大,真空室内离子自由程减小,运动中相互碰撞的几率增加,离子能量降低,而较低的能量不利于 sp^3 杂化键的形成。可见,在本试验工艺范围内气体压强对薄膜结构的影响不明显,随着气体压强的升高, I_D/I_G 的值略微升高。这与谢东等^[13]采用ECR-PECVD方法制备DLC薄膜的结果相吻合。

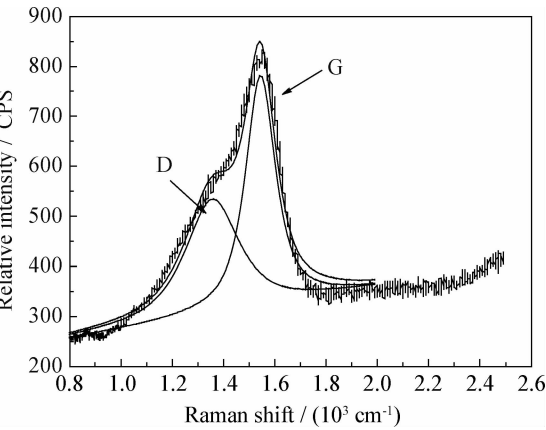


图 1 拉曼光谱高斯拟合结果

Fig. 1 Results of curve fitting of Raman spectra

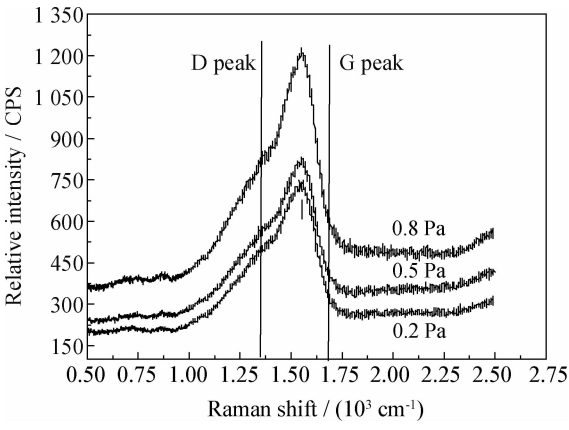


图 2 不同气压下 DLC 薄膜的拉曼光谱谱线

Fig. 2 Raman spectra of the DLC films under different pressure

表 2 薄膜的拉曼光谱结果

Table 2 Results of Raman spectra of the DLC films

Samples	D peak		G peak		(I_D/I_G)
	Position/ cm^{-1}	FWHM/ cm^{-1}	Position/ cm^{-1}	FWHM/ cm^{-1}	
No. 1	1 354	246	1 543	145	0.86
No. 2	1 355	235	1 543	140	0.91
No. 3	1 348	257	1 545	152	0.93

2.2 薄膜的厚度

利用单晶硅片试样测试薄膜厚度,在测试硅片放入真空室前,利用同样的硅片(面积小于测试硅片)覆盖部分测试硅片并固定。镀膜完成后,把用于覆盖的硅片去除掉,裸露出未镀膜硅片,这样就会在覆盖区域和未覆盖区域的镀膜区形成台阶,用台阶仪测量得到台阶的高度即薄膜厚度。结果显示,随着气体压强的升高,薄膜厚度增加,依次为:245 nm(0.2 Pa)、371 nm (0.5 Pa)和 380 nm (0.8 Pa)。这是因为气体压强升高,真空室内单位体积内的分子数目增加,分子的平均自由程变短,相互碰撞的几率增加,能量降低,离子的刻蚀效果减弱,沉积速率增大。气体压强升高到一定程度后(0.5 Pa),继续增加气体压强,沉积速率变化不大^[14]。

2.3 薄膜的显微硬度

为体现出薄膜的性能,采用 10 g 的小载荷测量试样表面显微硬度。由于测试中压头压入的深度超过了薄膜的厚度,得到的表面显微硬度值为薄膜与基底的复合显微硬度^[15];由于薄膜厚度较小,故复合显微硬度值接近铝合金基底硬度值,远小于

DLC 薄膜的本征硬度值。从图 3 可以看出,铝合金基底表面沉积 DLC 薄膜后,表面显微硬度均高于未制备薄膜的铝合金试样;气体压强越高,表面显微硬度越大,这可能是薄膜厚度增加的结果。

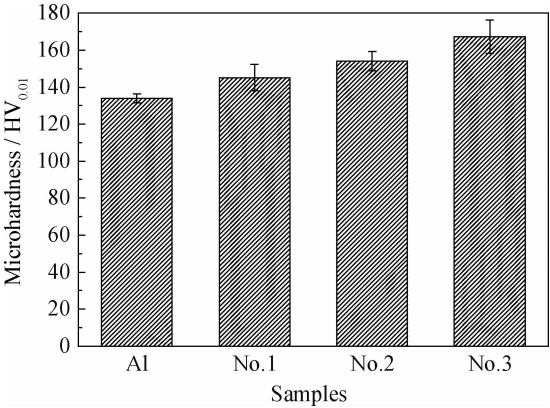


图 3 样品的显微硬度

Fig. 3 Microhardness of the samples

2.4 薄膜的膜基结合力

膜基结合力是决定薄膜使用性能的关键因素之一,薄膜类别及应用环境不同,检测方法也不

同。由于 DLC 薄膜硬度较高,且薄膜厚度较小,采用纳米划痕法测试,把薄膜开始脱落时所施加的载荷定义为临界载荷(Critical load, L_c)。由图 4 可以看出,在 0.2 Pa 下制备的薄膜, L_c 约为 26 mN,划痕两侧有细小的片状脱落物出现;在高气压下(0.5、0.8 Pa)制备的样品,在划痕起始阶段薄膜便开始破裂, L_c 约为 5 mN,在划痕的两侧薄膜被撕裂,出现大片脱落。

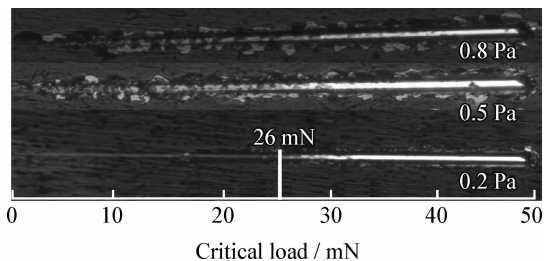


图 4 薄膜的划痕形貌

Fig. 4 Scratch track morphology of the DLC films

可见,随着气体压强的升高,膜基结合力降低。这是因为在气压较高(0.5、0.8 Pa)时,C 离子能量较小,注入作用较弱,不利于界面处 C、Si 杂化混合层的形成,DLC 薄膜与基体之间结合以物理吸附为主,结合力较差。在 0.2 Pa 时,离子能量较高,能够形成 C、Si 杂化混合层,有利于结合力的提高^[16]。

2.5 薄膜的摩擦磨损性能

图 5 为样品磨痕宽度和磨损量,可以看出在高气压(0.5、0.8 Pa)下制备的样品,磨痕宽度与铝合金试样相当,磨损量略高于铝合金试样;在 0.2 Pa 下制备的样品,宽度不足铝合金试样的 1/2,磨损量仅为铝合金试样的 1/50,耐磨损性能显著提高。

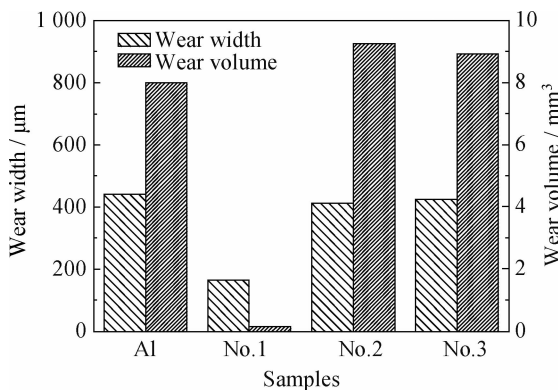


图 5 样品的磨痕宽度及磨损量

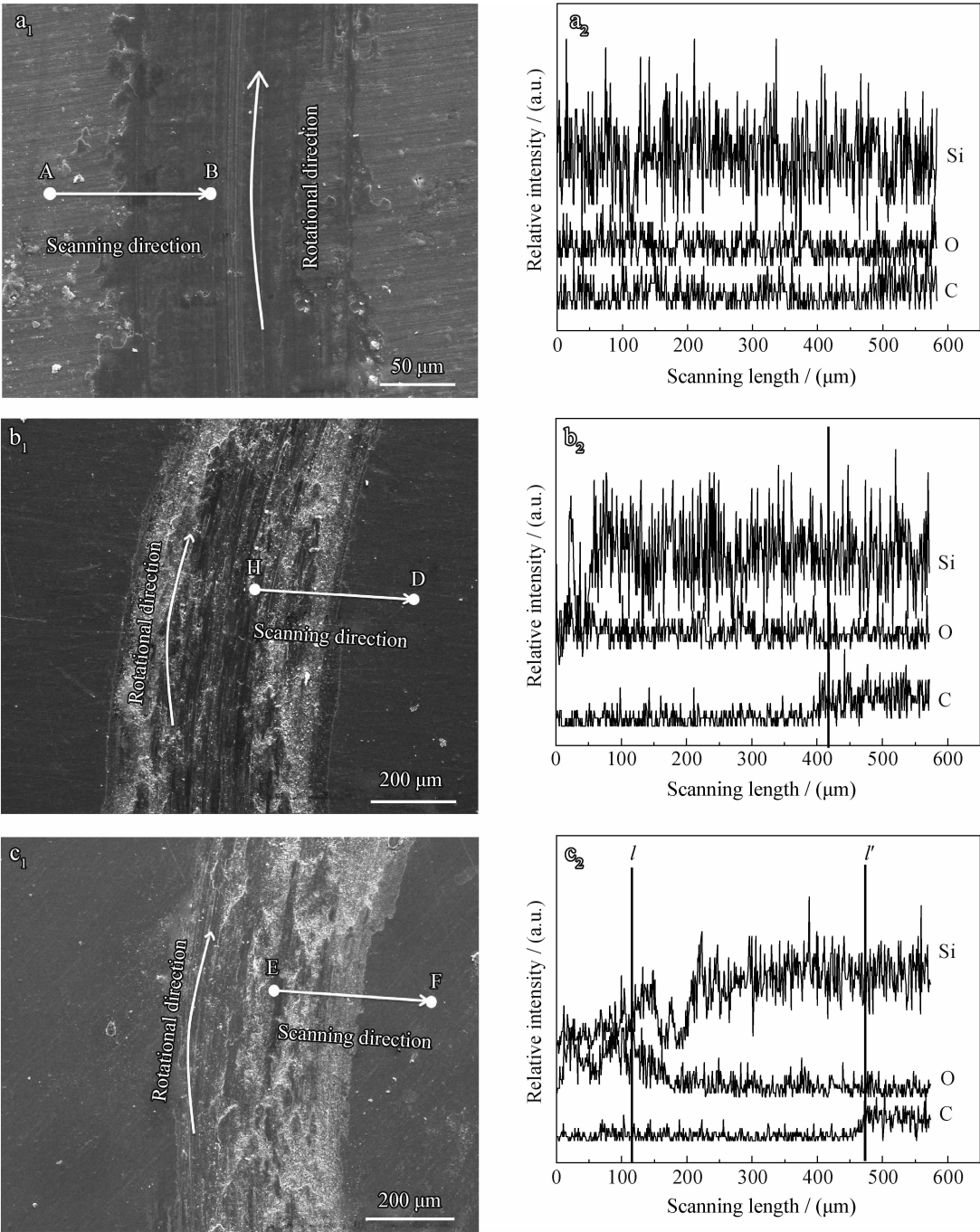
Fig. 5 Wear width and wear volume of the samples

图 6(a)为 0.2 Pa 下制备样品的磨痕形貌图及 EDX 线扫描图谱,从照片可以看出,磨痕内部沿磨损方向只有一些细微的滑行痕迹;在磨痕两边有被碾压的磨屑堆积。从 EDX 谱线来看(扫描方向:A 到 B),所检测元素均未发生明显变化;DLC 薄膜没有失效,磨损机制以磨粒磨损为主。图 6(b)为 0.5 Pa 下制备样品的磨痕形貌图及 EDX 线扫描图谱,可以看出,磨痕内部布满了犁沟,且有大量的磨屑散落,并被碾压堆积;从 EDX 谱线来看(扫描方向:H 到 D),在磨痕边沿 C 元素增加,Si、O 元素变化不明显(EDX 图谱中黑线标示位置),说明 DLC 薄膜已经部分磨损,磨损机制以磨粒磨损为主。由图 6(c)可以看出,气压为 0.8 Pa 时制备的试样,磨痕底部有较深的犁沟,出现了由于塑性流动而形成的磨屑堆积,在磨痕的边沿未磨损区域出现了薄膜脱落;从 EDX 元素分析来看(扫描方向:E 到 F),在磨痕中间位置(EDX 图谱中黑线 l 标示位置),C 元素和 Si 元素含量较低而 O 元素含量较高;在靠近磨痕边沿处,Si 元素含量增加而 O 元素含量降低,在磨痕边沿 C 元素突然增加(EDX 图谱中黑线 l' 标示位置)。可见:DLC 薄膜完全失效,磨损机制主要以氧化磨损、磨粒磨损和粘着磨损为主^[17]。

综合考虑磨痕形貌和磨损机理,在 0.2 Pa 气压下制备的样品耐磨损性能最好,气体压强升高,耐磨损性能下降。这是因为在较低的气压(0.2 Pa)下制备的薄膜,表面致密且 sp^3 杂化键含量较高,耐磨损性能较好;而在较高气压(0.5、0.8 Pa)下制备的薄膜,由于离子能量较低, sp^3 杂化键含量不高,且薄膜较为疏松,耐磨损性能差。另外,在较高气压(0.5、0.8 Pa)下制备的 DLC 薄膜与基体的结合力较小,测试过程中,在切向摩擦力的作用下容易脱落,起不到应有的保护作用。

3 结 论

- (1) 利用多功能等离子体浸没离子注入与沉积设备,在 7A04 铝合金表面成功制备了 DLC 薄膜。
- (2) 在本试验工艺范围内,气体压强对 DLC 薄膜微观结构影响不大,随着气体压强的升高, I_D/I_G 比值略有升高。
- (3) 在本试验工艺范围内,在低气体压强(0.2 Pa)下制备的样品膜基结合力较大、耐磨损性能最好;气体压强越高,结合力、磨损性能越差。



(a₁)(a₂) 0.2 Pa; (b₁)(b₂) 0.5 Pa; (c₁)(c₂) 0.8 Pa

图 6 薄膜的磨痕形貌图及 EDX 线扫描图谱

Fig. 6 Wear tracks morphologies and EDX spectra of the DLC films

参考文献

[1] 余美琼. 铝及铝合金表面处理技术新进展 [J]. 化学工程与装备, 2008, 6: 84-88.

[2] 初鑫, 任鑫, 郝胜智, 等. 铝合金表面改性技术的发展现状 [J]. 热加工工艺, 2010, 39(20): 123-127.

[3] Wolfgang T, Evelina V, Fabian H. Wear - resistant and low-friction diamond-like-carbon (DLC)-layers for industrial tribological applications under humid conditions [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204(6/7): 1040-5.

[4] Sancheza N A, Rincona C, Zambranob G, et al. Characterization of diamond-like carbon DLC thin films prepared by r. f. magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2000, 373(1/2): 247-250.

[5] Cruz R, Rao J, Rose T, et al. DLC-ceramic multilayers for automotive applications [J]. Diamond & Related Materials

als, 2006,15(11/12): 2055-60.

[6] Liao J X, Xia L F, Sun M R, et al. Tribological behavior of gradient modified layer on 2024 aluminum alloy modified by plasma-based ion implantation [J]. Wear, 2004, 256 (7/8): 840-845.

[7] Xia L F, Yan Z H, Liao J X. Effects of intermediate layers on the tribological behavior of DLC coated 2024 aluminum alloy [J]. Wear, 2004, 257(5/6): 599-605.

[8] 潘婧. 类金刚石膜(DLC)的应用探究 [J]. 煤炭技术, 2011, 30(3): 231-233.

[9] Sánchez N A, Rincón C, Galindo H, et al. Characterization of diamond-like carbon (DLC) thin films prepared by r. f. magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 2000, 373(1/2): 247-250.

[10] Ha P C T, McKenzie D R, M Bilek M M, et al. Raman spectroscopy study of DLC films prepared by RF plasma and filtered cathodic arc [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(15): 6734-6.

[11] Fedosenko G, Schwabedissen A, Engemann J, et al. Pulsed PECVD deposition of diamond-like carbon films [J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(3/4/5/6): 1047-52.

[12] Wu J B, Chen C Y, Shin C T, et al. Microstructure and physical properties of DLC films deposited by laser induced high current pulsed arc deposition [J]. Thin Solid Films, 2008, 517(3): 1141-5.

[13] Xie D, Liu H J, Deng X R, et al. Effects of process parameters on the structure of hydrogenated amorphous carbon films processed by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(18/19): 3029-33.

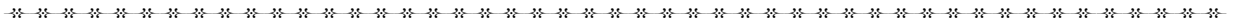
[14] Kim Y T, Cho S M, Choi W S, et al. Dependence of the bonding structure of DLC thin films on the deposition conditions of PECVD method [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 169-170: 291-294.

[15] Chicot D, Lesage J. Absolute hardness of films and coatings [J]. Thin Solid Films, 1995, 254(1/2): 123-130.

[16] Sheeja D, Tay B K, Lau S P, et al. Tribological properties and adhesive strength of DLC coatings prepared under different substrate bias voltages [J]. Wear, 2001, 249(5/6): 433-439.

[17] Su Y Y, Gui X, Xie D, et al. The effect of a TiN interlayer on the tribological properties of diamond-like carbon films deposited on 7A04 aluminum alloy [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2011, 39(11): 3144-8.

作者地址: 重庆市永川区红河大道 319 号 402160
重庆文理学院材料交叉学科研究中心
Tel: 157 2316 3081
E-mail:yongyaosu@126.com



• 本刊讯 •

《中国表面工程》期刊影响因子大幅提高

根据中国科学技术信息研究所和北京万方数据股份有限公司于 2013 年 9 月联合发布的《中国期刊引证报告(扩刊版)》数据显示,《中国表面工程》影响因子达到 0.924,列于 48 种金属学、金属工艺学学科类期刊的第 2 位。在中国机械工程学会主办的 36 种期刊中排名第 2,且在表面处理类期刊中以明显优势列于榜首。

《中国表面工程》是由中国科协主管,中国机械工程学会主办的工程学术类期刊,是表面工程分会与再制造工程分会的会刊。自 1988 年创刊以来,期刊一直致力于展现中国在表面工程和再制造工程领域的最新科研成果和最高学术水平。《中国表面工程》系中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国期刊方阵“双效”期刊,2008、2011 年连续两届被评为“中国精品科技期刊”,2013 年获中国科协精品科技期刊工程项目资助,11 篇论文获“领跑者 5000——中国精品科技期刊顶尖论文”称号,期刊被美国《化学文摘》(CA)、《波兰哥白尼》(IC)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)等国际重要数据库收录。

本刊编辑部在此特别感谢各位专家、作者和读者对期刊的大力支持。希望大家一如既往地关注并指导《中国表面工程》越办越好!

(本刊编辑部 供稿)