

线性离子束制备 DLC 薄膜的结构和性能^{*}

周 陶, 袁军堂, 黄 雷, 汪振华

(南京理工大学 机械工程学院, 南京 210094)

摘 要: 为研究线性离子束技术在不同基体材料上沉积 DLC 薄膜的结构和性能, 分别在 YG6 硬质合金、SKD11 不锈钢和 T7451 铝合金表面沉积 DLC(类金刚石)薄膜, 并采用 Cr 作为过渡层, 缓解膜基不匹配性。通过原子力显微镜、台阶仪和 Raman 光谱研究薄膜的表面形貌和微观结构; 利用划痕仪和摩擦磨损试验机对薄膜膜基结合强度及耐磨性进行测试。结果表明: 采用该技术制备的 DLC 薄膜均匀光滑, 表面粗糙度 R_a 仅为 5.5 nm; DLC/Cr/SKD11 膜系的 I_D/I_G 值低于 DLC/Cr/YG6 膜系和 DLC/Cr/T7451 膜系, 说明沉积于 SKD11 表面的 DLC 含有较多的 sp^3C ; DLC/Cr/SKD11 和 DLC/Cr/T7451 膜系膜基结合强度为 42.2 N 和 23.2 N, 而 DLC/Cr/YG6 膜系在 120 N 载荷范围内未有明显破损脱落, 结合强度最好; DLC/Cr/YG6 膜系摩擦因数(0.09)小于 DLC/Cr/SKD11 膜系(0.14)和 DLC/Cr/T7451 膜系(0.32), 说明其具有较好耐磨性能。由此看出, 不同基体上制备的 DLC 薄膜结构不同, 结合强度和耐磨性也有所差别。

关键词: 线性离子束; 类金刚石; 结合强度; 耐磨性

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2015)06-0048-07

Structure and Properties of DLC Films Prepared by Linear Ion Source Technology

ZHOU Tao, YUAN Jun-tang, HUANG Lei, WANG Zhen-hua

(School of Mechanical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

Abstract: The Diamond-like carbon (DLC) films were deposited on YG6 cemented carbide, SKD11 stainless steel and T7451 aluminum alloy by linear ion source (LIS) technology to research structures and properties of DLC films on different substrates based on LIS. Cr was used as the transition layer to relieve the mismatch between films and substrates. Surface morphology and microstructure of the films were investigated by atomic force microscopy (AFM), stylus profiler and Raman spectroscopy, respectively. Mechanical properties in terms of adhesive strength and wear resistance were tested by scratch tester and friction-wear tester. The results show that the DLC films made by LIS are smooth and uniform with a surface roughness R_a of 5.5 nm merely. The fact that the DLC/Cr/SKD11 film has the lowest ratio of I_D/I_G means highest amount of sp^3C . The adhesive strength of the DLC/Cr/SKD11 film and the DLC/Cr/T7451 film are 42.2 N and 23.2 N, both weaker than that of the DLC/Cr/YG6 film without obvious failure in the range of 120 N. The friction coefficient of the DLC/Cr/YG6 is 0.09, lower than that of the DLC/Cr/SKD11 (0.14) and the DLC/Cr/T7451 (0.32). This means that the DLC/Cr/YG6 has a better wear-resisting property. In conclusion, the DLC films deposited on different substrates have different microstructure, adhesive strength and wear resistance.

Keywords: linear ion source(LIS); diamond-like carbon(DLC); adhesive strength; wear resistance

收稿日期: 2015-06-29; **修回日期:** 2015-08-31; **基金项目:** * 国家自然科学基金(51275247); 江苏省高校优势学科建设工程资助项目
通讯作者: 袁军堂(1962—), 男(汉), 教授, 博士; **研究方向:** 先进制造工艺与装备, 复杂薄壁构件精密加工技术; **Tel:** (025) 8431 5622; **E-mail:** mc106@mail.njust.edu.cn

网络出版日期: 2015-12-09 08:34; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20151209.0834.002.html>

引文格式: 周陶, 袁军堂, 黄雷, 等. 线性离子束制备 DLC 薄膜的结构和性能 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(6): 48-54. Zhou T, Yuan J T, Huang L, et al. Structure and properties of DLC films prepared by linear ion source technology [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(6): 48-54.

0 引 言

表面涂覆技术常常被用于半导体^[1]、模具^[2]以及刀具^[3]等方面,用来加强材料表面防护,改善材料表面性能;有时也用于修复磨损或腐蚀损坏的零件尺寸。但目前将表面涂覆技术作为尺寸补偿的手段的应用则较少。特别是针对几何尺寸在 0.01~10 mm 范围内的微米和中间尺度零件,传统精密加工和微机电技术由于加工精度和三维结构等因素的限制,均不适用于该类零件的制造^[4]。而薄膜沉积从微观角度上讲,其实是沉积粒子在零件表面“堆积”的过程。因此,从理论上讲只要有效控制薄膜的厚度和均匀性就能实现微纳米级补偿作用,提高零件尺寸精度。而类金刚石(Diamond-like carbon,DLC)薄膜作为一种非晶材料,表面光滑平整,均匀性好,具有高硬度和优异的减摩抗磨性能^[5-6],且制备过程中厚度可控,因而具有尺寸补偿和表面改性作用,拥有广泛应用前景。

目前 DLC 的制备方法主要有磁控溅射和等离子体化学气相沉积等,不同制备方法所获得的 DLC 薄膜的性能有很大差别。文中采用线性离子束(Linear ion source, LIS)技术,该技术具有无热丝、高离化率、长时间内等离子体运行稳定的特点,同时在沉积过程中,高能离子束以一定角度和密度轰击基片,能起到辅助沉积的作用,有望成为薄膜产业低成本的最理想技术之一^[7]。图 1 为线性离子束源结构原理图。

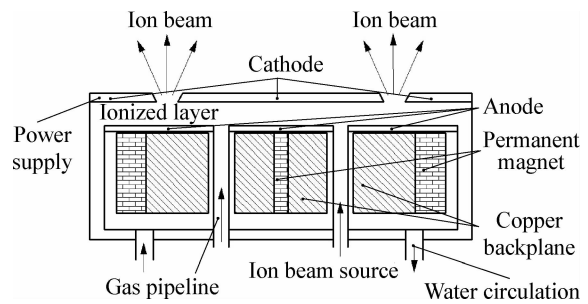


图 1 线性离子束源结构原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the linear ion source(LIS)

Wang R K^[8]等人研究了不同衬底负偏压对线性离子束沉积 DLC 薄膜的影响,发现 DLC 薄膜中 sp^3 键含量随着衬底负偏压的增大先升高后降低;黄雷^[9]等人研究了不同基体温度对线性离子束沉积 DLC 薄膜的影响,发现随着基体温度的升高,DLC 薄膜中 sp^3 键含量和耐磨性能先降低后提高;Dai W^[10]等人研究了掺杂 Cr 元素对线性离子束沉积 DLC 薄膜的影响,发现掺杂 Cr($<0.3\%$)元素后,其硬度基本保持不变,摩擦因数和残余应力显著降低,耐磨性提升明显。但国内外对采用该技术对比在不同基体材料上沉积得到 DLC 薄膜的结构和性能的研究还不多,而将 DLC 薄膜应用于尺寸补偿,则必须考虑不同基体材料对成膜性能的影响。

鉴于此,文中采用线性离子束技术分别在 YG6 硬质合金、SKD11 不锈钢和 T7451 铝合金 3 种不同基体材料表面沉积 DLC 薄膜,并研究了不同基体材料上 DLC 薄膜的结构以及力学性能,以期对微小零件加工精密膜层补偿技术中膜基系统设计提供参考。

1 材料与方法

1.1 试样制备

基体材料为 YG6 硬质合金、SKD11 不锈钢和 T7451 航空铝合金,大小均为 $20\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 。

采用 MC-Hybrid 多功能镀膜机(中科院沈科仪),主要包含线性离子源沉积单元和非平衡磁控溅射单元。以高纯 Ar 和 C_2H_2 作为工作气体。镀膜前,试样首先经过打磨、抛光、碱液/酒精超声波清洗、纯水清洗、脱水等步骤。随后放入真空腔抽真空至 $6\times 10^{-3}\text{ Pa}$,对试样进行 Ar 离子束清洗,以提高其表面活性,改善界面性质。为缓解膜基不匹配性,直流磁控预溅射 Cr 作为过渡层,溅射电流 6 A,溅射功率 0.2 kW。DLC 制备线性离子束电压 1 000 V,占空比 50%,其他试验参数见表 1。经测量,DLC 膜层厚度约为 $2.1\text{ }\mu\text{m}$ 。

表 1 Cr/DLC 沉积工艺参数

Table 1 Deposition parameters of the Cr/DLC films

Film	Time/ min	Working gas		Temperature/ ℃	Target		Bias voltage/V
		Type	Flow/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)		Type	Parameter	
Cr	10	Ar	17	115	Sputtering target	6 A	-500
DLC	120	C_2H_2	17	115	Ion beam source	1 000 V	-1 500

1.2 表征与分析

采用 VEECO 公司 CP5 型 AFM 对薄膜表面形貌进行观察。薄膜厚度由 Bruker 公司 DEKT-AK-XT 台阶仪测得。Raman 光谱采用英国 Renishaw INVIA 型激光共振聚焦显微拉曼光谱仪测量,光源为 Ar⁺ 激光器,波长 514.5 nm。利用中科院兰州化学物理研究所 WS-2005 型划痕仪对膜基结合力进行测量,压头锥角 120°,半径 200 μm,以 40 N/min 的力进行加载,移动速度 2 mm/min,划痕长度 6 mm。

采用 Bruker 公司 UMT-2 型摩擦磨损试验机对 DLC 进行球-盘式往复摩擦试验(大气湿度为 40%,室温),时长 10 min,摩擦副为 Si₃N₄,直径 4 mm,法向载荷 40 N,磨痕长度 4 mm。磨损率 *K* 可根据式(1)得出:

$$K = \frac{V}{2 \times n \times S \times W} = \frac{\int \pi [R^2 - (R - Z)^2] dZ}{2 \times n \times S \times W} \quad (1)$$

其中,*K* 为磨损率,mm³/(N·m);*V* 为磨损体积,mm³; *R* 为磨球半径,mm; *Z* 为磨痕深度,mm(可从摩擦磨损试验机上读取); *S* 为单程长度,m; *W* 为载荷大小,N; *n* 为程数。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的表面形貌和微观结构

图 2 为 DLC/Cr/SKD11 膜系的 SEM 形貌,可以看出薄膜表面光滑平整,呈“球形”化生长,无明显裂纹和缺陷。试验数据表明,3 种试样表面形貌相差不大,因此仅列出 DLC/Cr/SKD11 膜系的形貌。

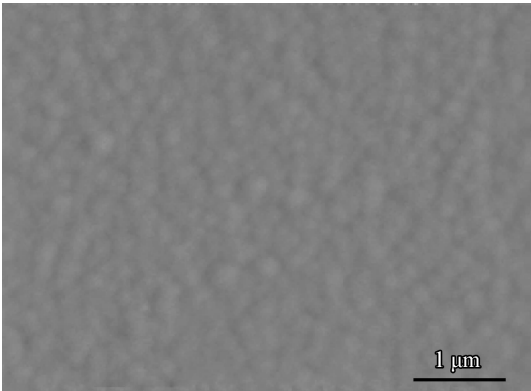


图 2 DLC/Cr/SKD11 膜系的形貌

图 3 为 DLC/Cr/YG6、DLC/Cr/T7451 和 DLC/Cr/SKD11 3 种膜系的 AFM 表面形貌,其表面轮廓算术平均偏差 *Ra* 依次为 5.5、5.6 和 6.1 nm,表面粗糙度相差不大,但与文献[11](采用非平衡磁控溅射技术在高速钢基体上制备含氢 DLC 膜,*Ra* 约为 15.6 nm)、文献[12](采用脉冲激光沉积技术在 Si 片上沉积 Ni : DLC 膜,*Ra* 为 7.78~13.1 nm)相比,其颗粒尺寸更小,表面更为平滑。这是由于采用线性离子束技术, C₂H₂ 解

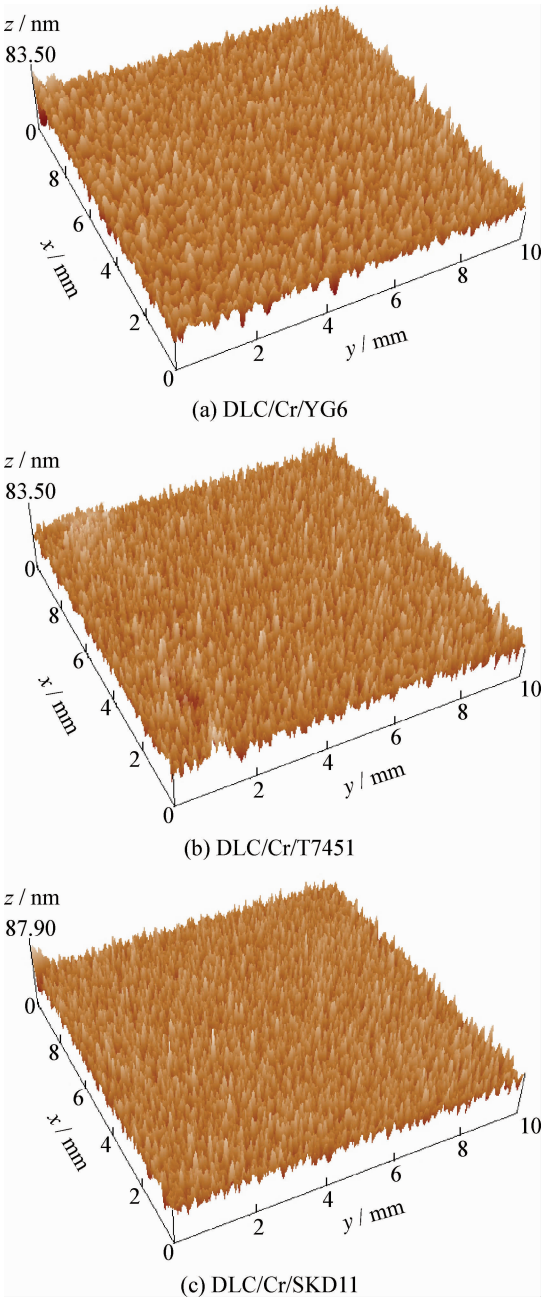


图 3 DLC 膜的 AFM 形貌

Fig. 3 AFM morphologies of the DLC films

离后形成的碳氢基团及中性原子能量较大,到达基体表面后能够扩散充分,使得生长更为均匀。同时偏压的存在使得沉积过程始终伴随着离子束的轰击,促进了表面原子的扩散和对表面疏松结构的刻蚀,起到辅助沉积的作用,使得膜层光滑致密,颗粒比较均匀。

激光 Raman 光谱是用来分析碳类材料结构最直接的手段。DLC 薄膜的 Raman 光谱一般在 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 附近显示出一个不对称的宽峰,利用高斯(Gauss)或洛伦茨(Lorentz)函数,可以将该宽峰分解为两个峰,分别对应于 G 峰和 D 峰^[13]。图 4 和表 2 分别表示 DLC 膜 Raman 光谱和 Gauss 解谱结果。

从中发现:沉积于 SKD11 基体上的 DLC 膜,其 D 峰和 G 峰强度比 I_D/I_G 值最小,根据文献^[14], I_D/I_G 比值越小,其膜内 sp^3C 含量越高,说明 DLC/Cr/SKD11 膜系含有较多 sp^3C 。DLC/Cr/YG6 膜系 sp^3C 含量最少,这是因为 YG6 型硬质合金的组成中含有 6% 的 Co,研究发现^[15-16],元素 Co 在类金刚石膜沉积过程中,能催化石墨化并抑制链状氢 sp^3 键的生长,产生大量石墨成分。

在采用线性离子束技术镀膜过程中,虽然 DLC 膜层与基体之间沉积了 Cr 过渡层,但由于线性离子束能量较大,C 离子团轰击 Cr 过渡层的同时,也可将其溅射出去形成空位,膜层可直接沉积于基体表面,导致 Co 元素对 sp^3C 生长的抑制。

2.2 薄膜的膜基结合性能

划痕法是目前广泛使用的一种测试膜基结合性能的试验方法。金刚石压头以一定速度划过膜层表面,同时逐步增大垂直压力,根据 DLC 薄膜开裂时声信号的剧烈变化来确定薄膜开裂的临界载荷 L_c ,用来衡量薄膜的结合性能。图 5 显示了 DLC 膜层划痕的 3 个阶段。

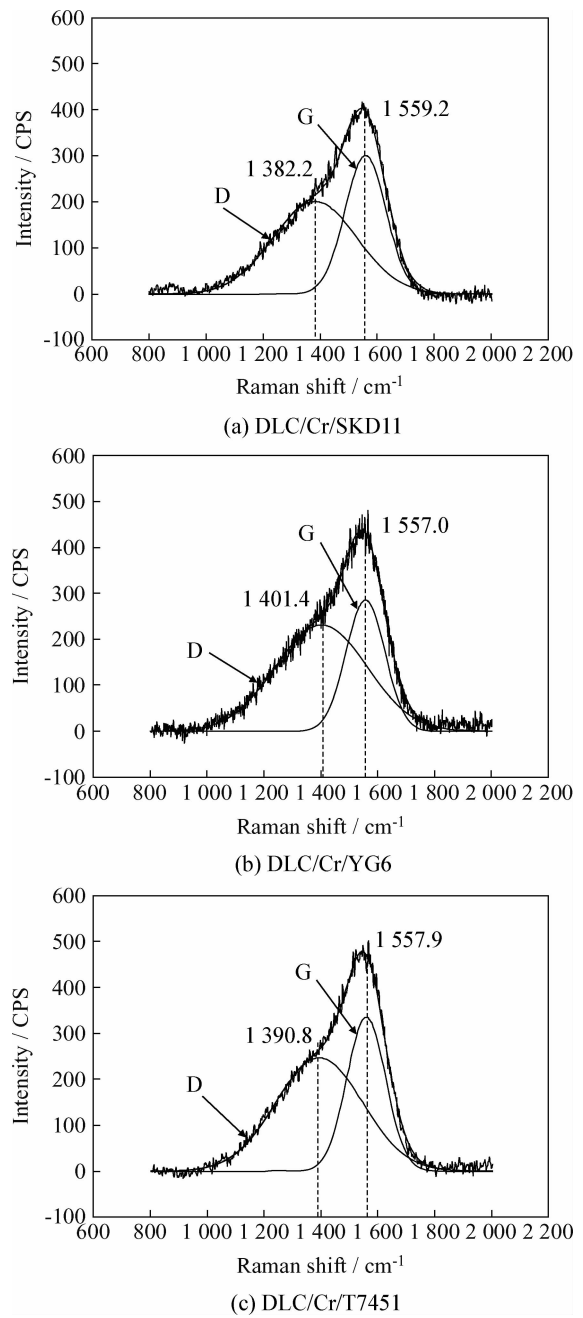


图 4 DLC 膜的 Raman 光谱
Fig. 4 Raman spectra of the DLC films

表 2 DLC 膜的 Raman 光谱 Gaussian 解谱结果

Table 2 Gaussian solution of the Raman spectra of the DLC films

Film	Position/ cm^{-1}		Width/ cm^{-1}		Integral area/ cm^{-2}		I_D/I_G
	D	G	D	G	D	G	
DLC/Cr/SKD11	1 382.4	1 559.2	346.5	168.8	72 960	53 973	1.37
DLC/Cr/YG6	1 401.4	1 557.0	378.8	160.1	93 133	48 599	1.91
DLC/Cr/T7451	1 390.8	1 557.9	362.5	167.5	101 088	68 961	1.46

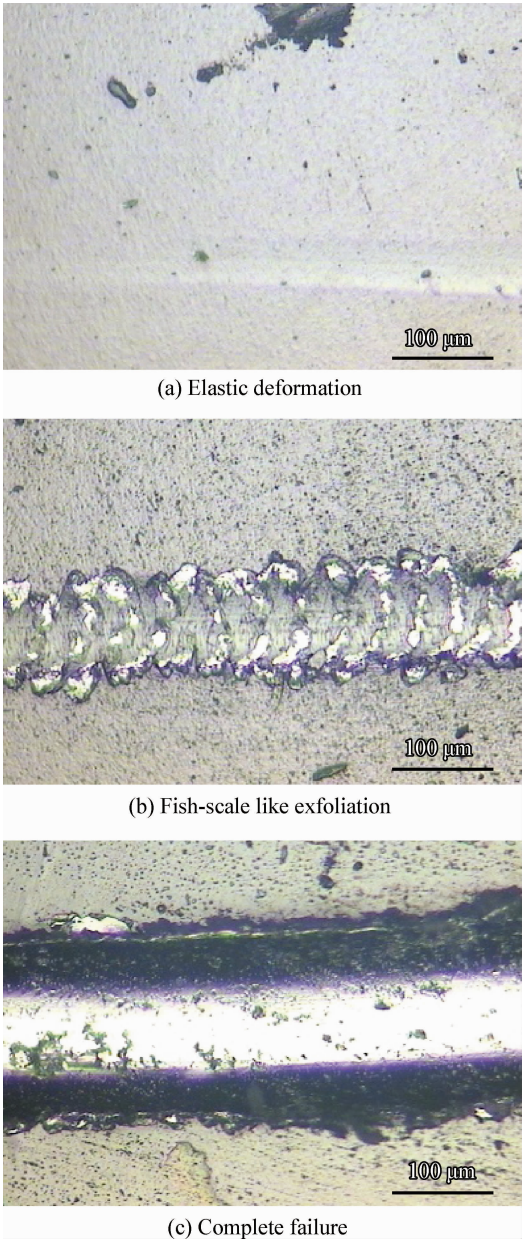


图 5 DLC 薄膜不同阶段的划痕形貌

Fig. 5 Scratch morphologies of the DLC films at different stages

在初始阶段,由于载荷较小,薄膜仅发生弹性变形,表面仅有划痕,未出现裂纹。随着载荷的增加,压头犁削作用增强,此时压头开始深入薄膜内部,在压头尖端处产生应力集中,并沿其前面两个棱方向产生裂纹,薄膜发生塑性变形,产生鱼鳞状脱落现象。当载荷继续增大,压头深入薄膜内部并与基体接触,由于膜基弹性模量的不同,导致其变形恢复不再同步,薄膜发生脆性脱落,膜基脱开,薄膜失效。此时由于 DLC 薄膜内含有较高的残余应力,而残余应力可通过薄膜

脱落而释放,从而对薄膜的失效起到促进作用。

结合图 6 声信号变化曲线以及观察薄膜划痕形貌可知:DLC/Cr/SKD11 膜系和 DLC/Cr/T7451 膜系的临界载荷分别为 42.2 N 和 23.2 N,而 DLC/Cr/YG6 膜系在 120 N 载荷范围内未见失效。可解释为 YG6 基体硬度较高,弹性模量与 DLC 相近,从而能为 DLC 提供良好支撑作用,且在抵抗变形过程中与 DLC 能保持相对协调,能积累相当的应变能抵抗变形,从而提高了临界载荷,故结合强度最高。

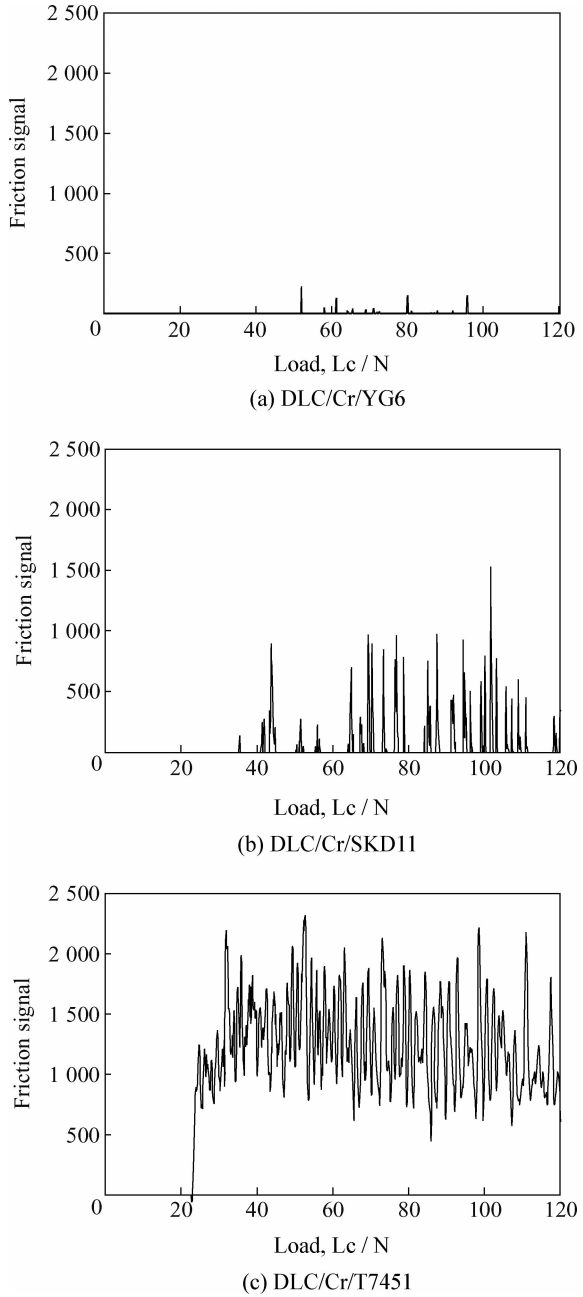


图 6 DLC 划痕声信号随载荷变化趋势

Fig. 6 Variation of friction signal of DLC film with load

2.3 薄膜的耐磨性

图 7 为 DLC 薄膜在 40 N 载荷下,摩擦 10 min 后的表面形貌,其摩擦因数和磨损率见图 8。比较图 7(a)(b)(c)发现:DLC/Cr/T7451 膜系和基体均已发生大范围塑性变形,膜层已失效。由于 T7451 硬度较低,在载荷作用下很快达到塑性变形临界点,无法起到支撑薄膜作用,薄膜发生大范围脱落和破坏,此时摩擦因数较大为 0.32,其反映的主要是基体承载能力较差。而 DLC/Cr/SKD11 膜系和 DLC/Cr/YG6 膜系耐磨性良好,摩擦因数分别为 0.14 和 0.09。

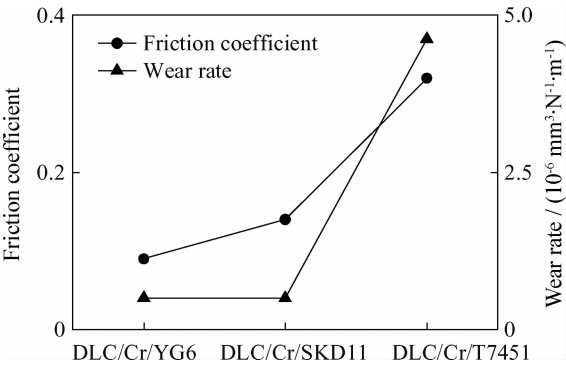


图 8 DLC 薄膜的摩擦因数和磨损率
Fig. 8 Friction coefficient and wear rate of DLC films

对于含氢 DLC 薄膜来说,H 可以起到饱和薄膜表面悬键的作用,可减小黏着作用,呈现较小的摩擦因数。对 DLC/Cr/YG6 膜系对偶球表面进行观察,发现其表面存在着一层非均匀的转移膜,见图 9。该转移膜具有石墨化特征,具有较低的剪切强度,使得 DLC 薄膜具有比较低的摩擦因数。对比图 6(a)(b)发现:DLC/Cr/SKD11 膜系磨痕较宽,且有明显的脱落和犁沟现象。由于 SKD11 弹性模量(218 GPa)较 YG6(630 GPa)低,接触半径 a 可根据 Hertz 弹性接触理论公式(2)得出:

$$a = \left(\frac{3R}{4E}\right)^{\frac{1}{3}} W^{\frac{1}{3}} \tag{2}$$

其中, a 为接触半径,mm; W 为载荷,N; E 为弹性模量,GPa; R 为磨球半径,m。可知磨球与 DLC/Cr/SKD11 膜系接触面积大,所以磨痕较宽。且膜基结合强度弱于 YG6 基体,导致在载荷作用下薄膜更容易发生弹塑性变形和脱落。薄膜表面晶粒在剪切作用下发生断裂和碎裂,形成更

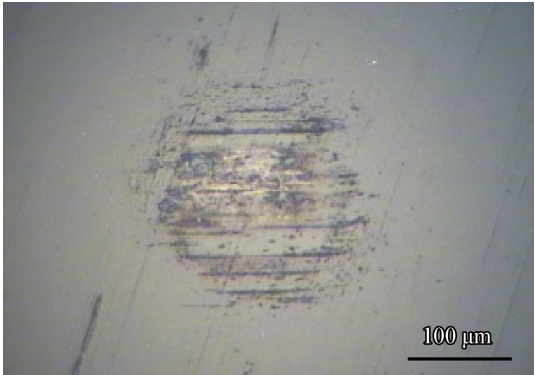


图 9 Si₃N₄ 球表面的转移膜

Fig. 9 Transferring film on the Si₃N₄ ball

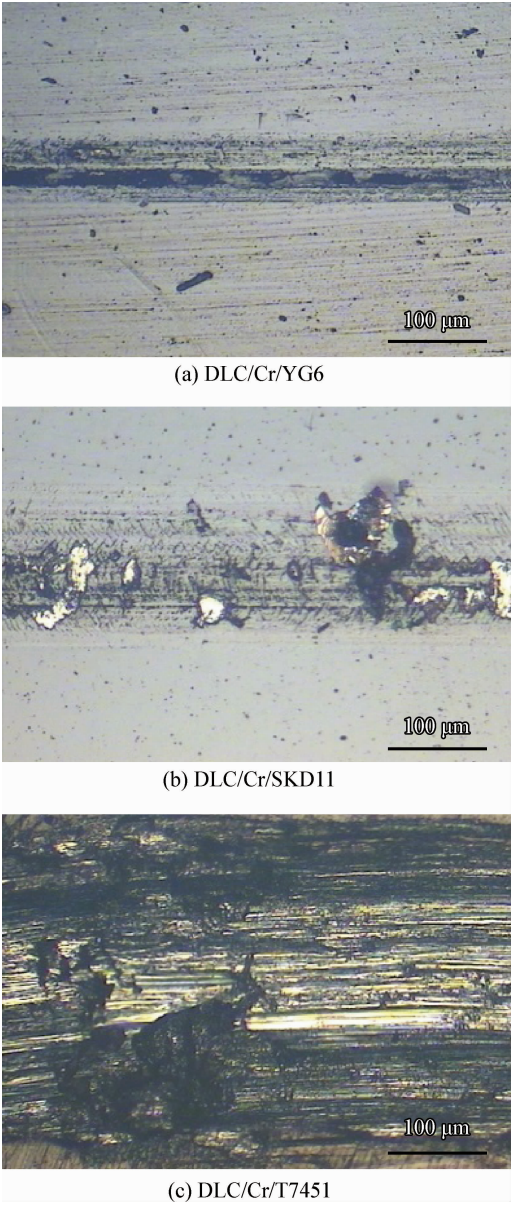


图 7 DLC 薄膜的磨损表面形貌

Fig. 7 Surface morphologies of the DLC films after rubbing

小的颗粒状晶粒碎片,被加持在摩擦界面上,形成磨粒从而形成磨粒磨损,这可解释犁沟产生的原因。试验说明 YG6 基体弹性模量高,硬度大,能为 DLC 提供良好支撑作用。且能有效减小表面变形,结合强度高,提高了膜层的耐磨性。

3 结 论

(1) 采用线性离子束技术制备的 DLC 薄膜,表面光滑致密,无明显缺陷,表面粗糙度较小。

(2) DLC/Cr/SKD11 膜系的 sp^3C 含量高于 DLC/Cr/T7451 和 DLC/Cr/YG6 膜系。

(3) DLC/Cr/YG6 膜系结合强度较好,120 N 载荷范围内未失效,优于 DLC/Cr/T7451 和 DLC/Cr/SKD11 膜系。

(4) DLC/Cr/YG6 膜系耐磨性最好,摩擦因数和磨损率均低于 DLC/Cr/T7451 和 DLC/Cr/SKD11 膜系。说明基体弹性模量大,硬度高,可以为 DLC 膜提供良好支撑作用,显著改善薄膜的膜基结合性能以及耐磨性能。

参考文献

- [1] Rockelé M, Pham D V, Hoppe A, et al. Low-temperature and scalable complementary thin-film technology based on solution-processed metal oxide n-TFTs and pentacene p-TFTs [J]. *Organic Electronics*, 2011, 12(11): 1909-1913.
- [2] Lucchetta G, Giusti R, Vezzù S, et al. Investigation and characterization of stellite-based wear-resistant coatings applied to steel moulds by cold-spray [J]. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 2015, 64(1): 535-538.
- [3] Wu W W, Chen W L, Yang S B, et al. Design of AlCrSiN multilayers and nanocomposite coating for HSS cutting tools [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 351(1): 803-810.
- [4] 王立鼎, 褚金奎, 刘冲, 等. 中国微纳制造研究进展 [J]. *机械工程学报*, 2008, 44(11): 2-12.
Wang L D, Zhu J K, Liu C, et al. New developments on micro-nano manufacture technology in China [J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2008, 44(11): 2-12 (in Chinese).
- [5] Pagnoux G, Fouvry S, Peigney M, et al. Influence of scratches on the wear behavior of DLC coatings [J]. *Wear*, 2015, 330-331: 380-389.
- [6] Wang R K, Min S P, Jung U C, et al. Effect of voltage on diamond-like carbon thin film using linear ion source [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 243(4): 2841-2846.
- [7] 代伟, 吴国松, 孙丽丽, 等. 衬底偏压对线性粒子束 DLC 膜微结构和物性的影响 [J]. *材料研究学报*, 2009, 23(6): 598-603.
- [8] Dai W, Wu G S, Sun L L, et al. Effect of substrate bias on microstructure and properties of diamond-like carbon films by linear ion beam system [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2009, 23(6): 598-603 (in Chinese).
- [9] 黄雷, 袁军堂, 汪振华, 等. 基体温度对线性离子束技术制备 a-C:H 薄膜结构和性能的影响 [J]. *机械工程材料*, 2015, 39(7): 31-34.
Huang L, Yuan J T, Wang Z H, et al. Influence of substrate temperature on structure and properties of a-C:H thin film prepared by linear ion source [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2015, 39(7): 31-34 (in Chinese).
- [10] Dai W, Wang A Y. Synthesis, characterization and properties of the DLC films with low Cr concentration doping by a hybrid linear ion beam system [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(8): 2882-2886.
- [11] 曾群锋, 于飞, 董光能. 工况参数对类金刚石膜摩擦学性能的影响 [J]. *真空科学与技术学报*, 2013, 33(4): 377-381.
Zeng F Q, Dong N G, Yu F. Growth and tribological property characterization of diamond-like carbon films [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013, 33(4): 377-381 (in Chinese).
- [12] Arsian U, Rafique M S, Khaleeq-ur-Rahman M, et al. Growth and characterization of Ni:DLC composite films using pulsed laser deposition technique [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 126(3): 649-654.
- [13] 孙建华, 刘金龙, 王庆良, 等. 316L 不锈钢表面沉积类金刚石膜的拉曼光谱分析及润湿性研究 [J]. *表面技术*, 2011, 40(2): 55-57, 61.
Sun J H, Liu J L, Wang Q L, et al. Raman spectra and wettability analysis of DLC films deposited on 316L stainless steel [J]. *Surface Technology*, 2011, 40(2): 55-57, 61 (in Chinese).
- [14] Wong P L, He F, Zhou X. Interpretation of the hardness of worn DLC particles using micro-Raman spectroscopy [J]. *Tribology International*, 2010, 43(10): 1806-1810.
- [15] 李衍飞. 化学预处理对微型钻头沉积类金刚石薄膜附着力的影响 [J]. *硬质合金*, 2011, 28(5): 300-304.
Li Y F. Influence of chemical pretreatments on the adhesion of DLC film with micro drill [J]. *Cemented Carbide*, 2011, 28(5): 300-304 (in Chinese).
- [16] 张东灿. 金刚石薄膜和类金刚石薄膜摩擦学性能试验及其应用研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
Zhang D C. Study on the tribological properties and applications of diamond and diamond-like carbon films [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2010 (in Chinese).