

超厚类金刚石涂层的可控制备及其性能

王军军^{1,2}, 蒲吉斌¹, 张广安¹, 王立平^{1*}

1 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃, 兰州, 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100039

*通讯作者: lpwang@licp.cas.cn (王立平)

摘要: 类金刚石 (Diamond-like carbon, DLC) 涂层具有许多与金刚石涂层相似的优异性能, 如高硬度, 耐磨损, 低摩擦系数, 并具有良好化学稳定性、电绝缘性、光透性, 耐腐蚀性以及生物相容性, 其作为新型功能薄膜材料, 在机械、电子、光学航空航天和生物相容性诸多领域具有广泛的应用。DLC 作为功能防护涂层, 典型膜层厚度在 1~5 μm , 在汽车制造业和航空航天领域等特殊应用领域膜层厚度需求可达 10~50 μm 左右。同时试验表明, 膜层越厚, 涂层耐磨性能和抗腐蚀性能更优异, 所以制备超厚 DLC 涂层尤为迫切。然而, DLC 由于其高的内应力, 厚度限制在 10 μm 以内, 从而限制了 DLC 涂层的应用, 如何制备性能优异的超厚 DLC 涂层成为亟待解决的科学性难题。另为, DLC 涂层在高温条件下, 由于涂层的石墨化, 涂层的摩擦学性能将会变差, 在实际应用中, 如何改善其高温摩擦性能 (温度至少达 400 $^{\circ}\text{C}$), 是 DLC 涂层得以广泛应用的另一重要指标。本文利用等离子体化学气相沉积法, 制备了掺硅的超厚多层 DLC 涂层并研究了其在不同环境条件下 (包括高温) 的摩擦学性能。结果表明, 超厚 DLC 涂层表面光滑, 无明显缺陷, 与基底之间的附着力和承载能力分别高达 40N 和 3.5GPa。在实验室环境, 大气, 水以及油润滑条件下, 对钢对偶摩擦系数分别为 0.22, 0.02 和 0.03, 磨损率也都在 $10^{-7} \text{mm}^3/\text{Nm}$ 量级。在大气条件, 温度在 100-300 $^{\circ}\text{C}$ 时, 涂层的平均摩擦系数为 0.05。300 $^{\circ}\text{C}$ 时, 涂层的摩擦系数随着测试时间变得不稳定, 而当温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 时, 其平均摩擦为 0.05。磨损率随着温度从 100 $^{\circ}\text{C}$ 增加到 500 $^{\circ}\text{C}$, 其值从 $2 \times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$ 增加到 $38 \times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$ 。

关键词: 超厚类金刚石涂层, 等离子体化学气相沉积法, 摩擦学性能

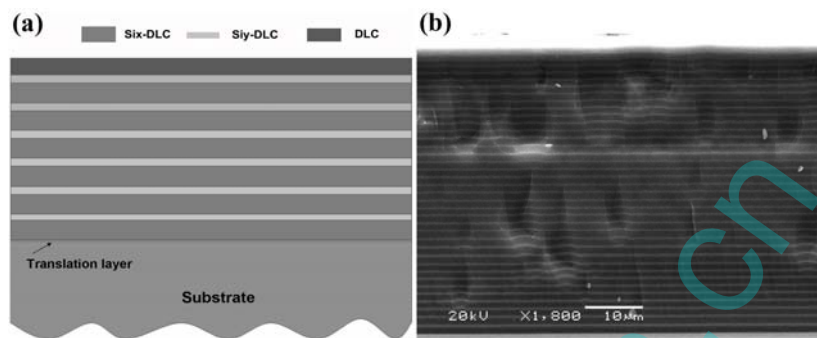
1 实验部分

采用等离子体增强化学气相沉积在 304 不锈钢基底与 P(1 0 0) 硅片表面沉积了 Si-DL 单层或多层超厚 DLC 涂层。图一显示了超厚 DLC 涂层的结构示意图以及 SEM 图。在沉积之前, Si 基底在丙酮中超声波清洗 10min, 然后在去离子水中冲洗后, 用流动的氮气吹干。薄膜沉积前, 真空室预抽至本底真空度 $4 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 通入 Ar 气至 1 Pa, 偏压为 -5 KV, 利用产生的辉光清洗衬底 10 min; 然后通入工作气体 (纯度为 99.99% 的 Ar) 与反应气体 (纯度为 99.99% 的 C_2H_2) 沉积 DLC 涂层, 沉积过程中压强保持在 1- 8 Pa。沉积系统包括真空室, 真空泵, 及两平行的不锈钢平板。薄膜沉积在整个沉积过程中, 基底不加热, 溅射功率设置为 1.1 kW。本试验中为了测试摩擦学和机械性能而所选用的基底为 304 不锈钢基底, 而为了测试涂层的结构特性所用的基底为 P(1 0 0) Si 基底。不同 Si 含量的 DLC 沉积参数如表一所示。最后通入不同量的 SiH_4 和 C_2H_2 作为前驱体气源, 沉积单层不同 Si 含量 DLC 或多层 Si-DLC。

表面形貌与断面形貌分别利用原子力显微镜 (AFM, CSPM4000, Benyuan, China) 和扫描电子显微镜 (SEM, JSM- 5310, JEOL) 来观察。涂层与基底之间的界面微观结构利用高分辨透射电镜来观察 (HRTEM, JEOL M-4000EX, JEOL)。采用 PHI-5702 多功能 X-ray 光电子能谱 (美国物理电子公司) 分析了薄膜表面组分, 选用 Mg-K α 线作为激发源, 通过能量为 29.4 eV, 结合能测量精度 $\pm 0.3 \text{eV}$, 腔内真空度约为 $4 \times 10^{-6} \text{Pa}$, 以污染碳 C1s 的结合能 284.8 eV 作为校准能级。利用 2000 micro-Raman 系统来得到涂层的 Raman 谱, 波长为 514.5 nm 扫描速率为 1800 line/nm。采用英国 Micro Materials Ltd 制造的 Nanotest 550 型纳米压痕仪测定

薄膜的硬度, 为了减少基体对薄膜硬度测量的影响, 选择压入深度为 100nm, 每个样品取 5 个点进行测量, 取平均值. 采用 CSM 摩擦试验测试系统考察薄膜的摩擦磨损性能, 对偶件为 $\Phi 3\text{mm}$ 的 GCr15 钢球 (表面粗糙度 Ra 小于 $0.05\mu\text{m}$, 硬度 HV 580). 摩擦磨损试验条件为: 法向载荷 5-180N、滑动频率为 5Hz、单次滑动行程 5 mm. 采用 Micro Xam 型三维表面形貌仪测量磨痕轮廓评价薄膜的抗摩擦磨损性能; 同时采用 JSM-5600 LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察试样磨损表面形貌.

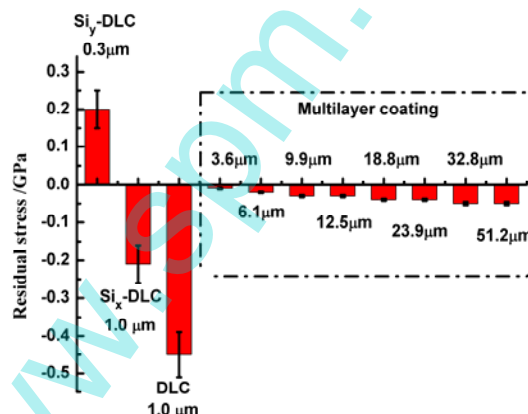
2 结果与讨论



图一、多层超厚 $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n/\text{DLC}$ 的示意图和 SEM 图

Fig 1 (a) Schematic view of the $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n/\text{DLC}$ film on the substrate and (b) SEM cross section of the $(\text{Six-DLC}/\text{Siy-DLC})_n/\text{DLC}$ film with a thickness of $52.8\mu\text{m}$

图一显示了多层超厚 $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n/\text{DLC}$ 的结构示意图和 SEM 图, $\text{Si}_x\text{-DLC}$ 和 $\text{Si}_y\text{-DLC}$ 分别是 Si 含量为 7.14 和 14.79 at.% 的掺 Si DLC 涂层. 所制备的涂层断面光滑, 无明显的缺陷. 图二显示了多层超厚 $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n/\text{DLC}$ 内应力随厚度的变化趋势. 从图中可以看出, 随着多层结构的出现, 涂层的内

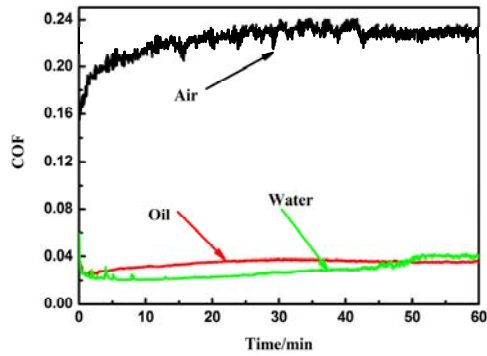


图二、多层超厚 $(\text{Six-DLC}/\text{Siy-DLC})_n/\text{DLC}$ 内应力随厚度的变化

Fig.2. Residual stress of single and $(\text{Six-DLC}/\text{Siy-DLC})_n/\text{DLC}$ films as a function of the thickness.

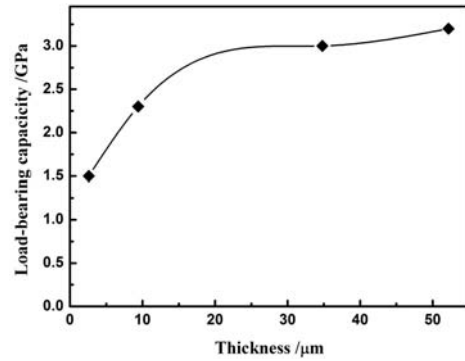
应力显著的减小, 即使当涂层的厚度增加到 $50\mu\text{m}$ 时, 涂层的内应力仅为 -0.08GPa . 造成这种结果的原因可能有两点: 第一, 中间过渡层的出现造成了涂层结构从基底开始逐渐的变化, 提高了涂层的附着力, 减小了内应力. 第二, 在沉积过程中张拉应力使得涂层发生方向相反的应变, 但是 $\text{Si}_x\text{-DLC}$ 和 $\text{Si}_y\text{-DLC}$ 之间的逐渐过渡结构又使得它们之间有很强的附着力, 从而涂层整体内应力在这种结构中得到了释放, 表现出超低的内应力.

图三显示了超厚 $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n/\text{DLC}$ 涂层在不同润滑条件下的摩擦系数. 从图三可以看出, 在大气条件下, 涂层的平均摩擦系数为 0.22, 在油环境中平均摩擦系数为 0.02, 而在水环境中摩擦系数仅为 0.03. 上述结果表明, 所制备的超厚 $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n/\text{DLC}$ 在不同环境中都表现出优异的摩擦学性能. 另外, 三种环境中的磨损率也都在 $10^{-7}\text{mm}^3/\text{Nm}$ 量级. 图四显示了超厚 $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n/\text{DLC}$ 涂层承载能力随厚度的变化. 从图中可以看出, 随着厚度的增加涂层的承载能力在逐渐的增加, 在厚度为 $1.6\mu\text{m}$ 时, 涂层的承载能力仅为 1.5GPa , 而当涂层的厚度增加到 $52\mu\text{m}$ 时, 涂层表现出超高的承载能力, 可高达 3.2GPa .



图三、超厚 $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n/\text{DLC}$ 在空气，油润滑及水润滑下摩擦系数随时间的变化。

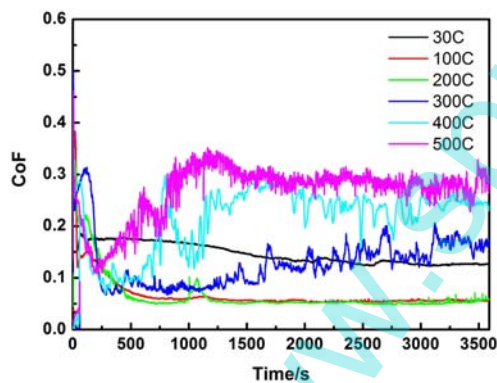
Fig. 3 Friction coefficient as a function of the tested time under air, oil, and water environments



图四、涂层承载能力随厚度的变化。其中承载能力以涂层不发生失效所能承受的最大载荷为标准。

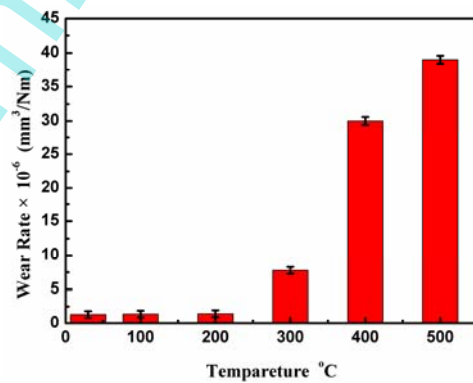
Fig. 4 Load-bearing capability as a function of the coating' thicknesses: (a) $2.6 \mu\text{m}$; (b) $9.4 \mu\text{m}$; (c) $34.8 \mu\text{m}$; (d) $52.2 \mu\text{m}$.

我们利用有限元方法模拟了 $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n/\text{DLC}$ 涂层在不同载荷下的应力分析，结果表明，当涂层厚度较小时，最大应力集中的位置在涂层和基底的界面处，随着厚度的增加，最大应力集中的位置逐渐向膜中转移，而界面处失效是涂层发生失效的主要形式，所以超厚涂层增加了涂层的承载能力。图五和图六分别显示了超厚 $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n/\text{DLC}$ 涂层在不同温度下的摩擦系数以及磨损率。从图中可以看出，在温度低于 300°C 时，涂层的平均摩擦系数为 0.05，在 300°C 时，涂层的摩擦系数随着测试时间变得不稳定，而当温度为 500°C 时，其平均摩擦为 0.05。磨损率随着温度从 100°C 增加到 500°C ，其值从 $2 \times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$ 增加到 $38 \times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$ 。



图五、超厚 $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n$ 在不同温度下的摩擦系数

Fig. 5 Friction coefficient as a function of the tested temperatures



图六、超厚 $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n$ 在不同温度下的磨损率

Fig. 6 Wear rate as a function of the tested temperatures

3 结论:

本文利用等离子体增强化学气相沉积法制备了单层不同 Si 含量 Si-DLC 涂层和多层超厚 $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n/\text{DLC}$ 涂层。研究了其结构，力学及摩擦学性能，主要结论如下：

(1) Si 在 Si-DLC 涂层中的含量可以通过调节沉积参数在 0-15at.% 范围内变化。随着 Si 含量的增加，涂层的内应力在张应力和拉应力之间可调。

(2) 利用张拉应力特性可制备超低内应力 $52\mu\text{m}$ 的超厚 $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n/\text{DLC}$ 。超厚 $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n/\text{DLC}$ 在大气，水环境，油润滑以及高温条件下表现出优异的摩擦磨损性能，并表现出超高的承载能力。

致谢：感谢科技部 863 计划项目基金（2009AA03Z105）、973 项目基金（2011CB 706603）和国家自然科学基金（50905178&50772115）的经费资助！

参考文献

- [1] Casiraghi C, Ferrari AC, Robertson J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B* 2005;72:085401.
- [2] Donnet C. Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review. *Surface and Coatings Technology* 1998;100–101:180-6.
- [3] Roy RK, Lee K-R. Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: A review. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 2007;83B:72-84.
- [4] Sedlaček M, Podgornik B, Vižintin J. Tribological properties of DLC coatings and comparison with test results: Development of a database. *Materials Characterization* 2008;59:151-61.
- [5] Liu X, Yang J, Hao J, Zheng J, Gong Q, Liu W. A Near-Frictionless and Extremely Elastic Hydrogenated Amorphous Carbon Film with Self-Assembled Dual Nanostructure. *Advanced Materials* 2012;24:4614-7.
- [6] Wilhelmsson O, Rålander M, Carlsson M, Lewin E, Sanyal B, Wiklund U, et al. Design of Nanocomposite Low-Friction Coatings. *Advanced Functional Materials* 2007;17:1611-6.
- [7] Zhou S, Wang L, Lu Z, Ding Q, Wang SC, Wood RJ, et al. Tailoring microstructure and phase segregation for low friction carbon-based nanocomposite coatings. *Journal of Materials Chemistry* 2012.
- [8] Iseki T, Mori H, Hasegawa H, Tachikawa H, Nakanishi K. Structural analysis of Si-containing diamond-like carbon. *Diamond and Related Materials* 2006;15:1004-10.
- [9] Lee K-R, Kim M-G, Cho S-J, Yong Eun K, Seong T-Y. Structural dependence of mechanical properties of Si incorporated diamond-like carbon films deposited by RF plasma-assisted chemical vapour deposition. *Thin Solid Films* 1997;308–309:263-7.
- [10] Lee WY. X - ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy studies of glow discharge Si 1-x C x : H films. *Journal of Applied Physics* 1980;51:3365-72.
- [11] Leung TY, Man WF, Lim PK, Chan WC, Gaspari F, Zukotynski S. Determination of the sp³/sp² ratio of a-C:H by XPS and XAES. *Journal of Non-Crystalline Solids* 1999;254:156-60.

WWW.SCN.COM