

磁过滤真空弧源沉积技术制备 C/C 多层类 金刚石膜及其摩擦磨损性能研究

沟引宁, 孙 鸿, 黄 楠, 张文英, 冷永祥

(西南交通大学 材料先进技术教育部重点实验室, 四川省人工器官表面工程重点实验室, 四川 成都 610031)

摘要:采用磁过滤直流阴极真空弧源沉积技术在 Si 基体和 GCr15 基体表面制备了 C/C 多层 DLC 膜, 通过 X 射线光电子能谱仪分析薄膜结构特征; 用原子力显微镜观察 C/C 多层 DLC 膜的表面形貌; 采用台阶仪测试薄膜厚度; 利用纳米硬度仪测试薄膜纳米硬度; 在销盘式摩擦磨损试验机上进行 C/C 多层 DLC 膜在大气下的摩擦性能评价, 同时比较了单层 DLC 膜、TN 膜和 C/C 多层 DLC 膜的耐磨性能。结果表明: C/C 多层 DLC 膜表面光滑、致密, 厚度达 0.7 μm , 硬度高达 68 GPa, 与 SiC 球对摩时的摩擦系数为 0.10 左右, 耐磨性明显优于单层 DLC 膜和 TN 膜。

关键词:磁过滤阴极真空弧源; C/C 多层 DLC 膜; 摩擦磨损性能

中图分类号: O484; TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2006)02-0121-04

类金刚石膜 (DLC) 是含有金刚石结构 (sp^3 键) 的非晶碳膜, 其硬度高、弹性模量大及摩擦系数低、具有独特光学特性和化学惰性等优点, 有望成为具有广泛应用前景的保护膜和耐磨材料^[1]。然而, 类金刚石膜的内应力高且附着性低, 这在一定程度上阻碍了其在摩擦副中的广泛应用。提高薄膜力学性能的有效工艺手段之一是制备多层复合膜^[2]。另外高能量 C 离子沉积的 DLC 膜的 sp^3 键含量和内应力低^[3]。因此可以在高 sp^3 键 (硬膜) 和低 sp^3 键 (软膜) DLC 之间折中, 即利用软膜和硬膜相互累积叠加方法制备较厚 DLC 复合膜, 叠加是为了相互之间完全或部分抵消内应力^[4,5]。本文正是基于这一思路, 采用磁过滤直流阴极真空弧沉积技术, 通过高应力和低应力碳层交替沉积方式在单晶硅片和 GCr15 基体上沉积具有高硬度、较厚 C/C 多层 DLC 膜, 并着重研究了薄膜的力学性能和摩擦磨损性能。

1 实验部分

1.1 薄膜制备

基体材料选用单晶硅片和 GCr15, 所有的样品均用砂纸打磨和抛光后, 在丙酮、酒精和蒸馏水中各超声波清洗 15 min, 吹干待用。

利用实验室自制的磁过滤真空弧沉积设备在基

体材料表面沉积 C/C 多层类金刚石膜。采用高纯石墨作为阴极, 通过阴极真空弧放电产生碳等离子体, 采用磁过滤弯管滤去中性大颗粒, 得到纯碳离子束。沉积离子的能量通过在基体上施加负偏压来控制。薄膜沉积前, 先采用氩等离子体对样品表面溅射清洗, 然后用高能 (-2000 V) 碳离子束轰击样品表面, 在样品表面形成低应力薄的界面共混层, 以提高膜基结合力。通过硬膜 (高应力) 软膜 (低应力) 交替沉积方式制备 C/C 多层膜, 其中硬膜通过在基体材料上施加 80 V 直流偏压获得, 软膜通过在基体上施加 1000 V (25% 占空比) 脉冲偏压获得。

薄膜结构包含 3 个硬膜 软膜的双层, 其最表层为硬膜。硬膜 软膜的沉积时间比例为 9/1。沉积薄膜时系统的基础真空低于 $8.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 。为了与多层膜进行对比, 我们同时在基体上施加 80 V 直流偏压沉积厚 300 nm 的 DLC 单层膜和 TN 膜。

1.2 薄膜性能表征

采用 -step500 型台阶仪测量多层膜厚度; 利用原子力显微镜 (AFM) 观察薄膜表面形貌; 在 XSAM800 型 X 射线光电子能谱分析仪 (XPS) 上进行薄膜结构分析; 利用瑞士 CSEM 型纳米硬度试验机测试薄膜的纳米硬度, 载荷为 0.6 mN, 取 5 次测量结果的平均值。在瑞士 CSEM 型销盘式摩擦磨损

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30270392); 四川省科技攻关项目资助 (05GG1084)。

收稿日期: 2005-03-05; 修回日期: 2005-06-31 联系人黄楠, e-mail: nhuang@263.net

作者简介: 黄楠, 教授, 博士生导师, 目前主要从事生物材料及材料表面工程领域的研究。

试验机上测试薄膜的摩擦磨损性能, 偶件材料选用 $\phi 6$ mm、硬度 3 280HV 的 SiC 球, 速度为 95.49 cm/s, 载荷为 5 N, 磨损半径为 4 mm. 为了考察 C/C 多层 DLC 膜的摩擦磨损性能, 我们对比了基体未镀膜、镀 DLC 单层膜、TN 膜以及 C/C 多层 DLC 膜的摩擦磨损行为. 所有样品均在相同载荷和环境条件下进行 (空气介质, 干摩擦), 其中镀 TN 薄膜厚度为 3 μ m. 用光学显微镜观察其磨痕形貌.

2 结果与讨论

2.1 类金刚石碳膜的结构与形貌特征

图 1 所示为 2 种偏压下薄膜的 C_{1s} XPS 图谱, 即

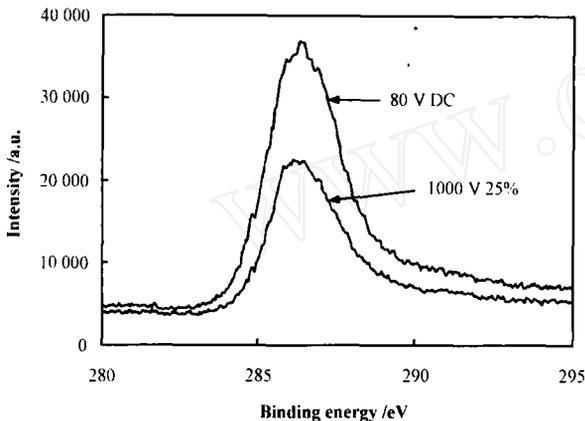


Fig 1 XPS spectra (C_{1s}) of films fabricated at different substrate bias voltage

图 1 不同偏压下薄膜的 C_{1s} XPS 图谱

多层膜中软膜和硬膜的结构特征. 利用 XPSPEAK 软

表 1 C_{1s} 的 XPS 峰位高斯拟合结果

Table 1 Deconvolution result of XPS C_{1s} spectrum

bias	sp^3 (285.2 eV)		sp^2 (284.4 eV)		D/G
	sp^3 peak	Area of sp^3 peak	sp^2 peak	Area of sp^2 peak	
1000 V (25%)	287.11	23190.78	285.96	29546.35	0.785
80 V DC	286.57	74096.39	285.67	17878.39	4.144

内应力, 在摩擦过程中薄膜在剪切力作用下易产生裂纹、甚至局部脱落, 进而被磨穿, 因而在 5 N 载荷的摩擦过程中摩擦系数出现突起及升高现象 [参见图 3(a)]. TN 膜的摩擦系数随磨损周次增加呈缓慢升高趋势, 在 15 000 r 时摩擦系数升至峰值 0.4 左右, 与基体摩擦系数相当, 随后摩擦系数出现大幅度波动, 其磨痕表面非常粗糙, 磨痕很宽且薄膜局部已经磨穿, 已经起不到保护层作用. 而 C/C 多层 DLC 膜的摩擦系数在摩擦初始阶段出现最大值, 随着磨损周次增加, 摩擦系数降低, 最后稳定在 0.10

左右, 这与 Jia 等^[7]的结果相似, 为典型 DLC 膜在大气中的摩擦系数. 摩擦系数曲线表明, 在磨损过程中, 薄膜保持完好.

图 2 所示为薄膜表面的 AFM 形貌像. 可以看出, 所制备的多层膜结构均匀致密, 表面光滑平整, 表面粗糙度 RMS 值为 5.892 nm, 其中突起部分可能是由生长缺陷所造成的.

2.2 薄膜的力学和摩擦磨损性能

采用 -step500 台阶仪测得单层 DLC 薄膜厚度为 300 nm, 而 C/C 多层 DLC 膜厚度达 0.7 μ m. 采用纳米硬度试验机测出薄膜的纳米硬度及弹性模量分别为 7.1 GPa 和 123.5 GPa, 由于单层膜太薄, 很难避免基体对其硬度的影响, 因此实际测出的硬度值应为薄膜的复合硬度. C/C 多层膜的纳米硬度高达 68 GPa, 弹性模量为 309.2 GPa. Liu 等^[6]研究表明, DLC 的硬度与耐磨性能存在一定关系, 所以制备出的超硬 DLC 膜适宜在耐磨工况中使用.

图 3 和图 4 分别示出了 SiC 球与未镀膜基体 (磨损周次 5 000 r)、镀 TN 膜 (磨损周次 30 000 r)、镀单层 DLC 膜和镀 C/C 多层膜 (磨损周次 30 000 r 和 150 000 r) 的摩擦系数随磨损周次变化的关系曲线及其磨痕表面形貌照片. 可见, 未镀膜 GCr15 的摩擦系数在磨损开始就迅速上升, 稳定在 0.55 左右, 其磨痕较宽 [图 4(a)]. 单层类金刚石膜具有较高的

左右, 这与 Jia 等^[7]的结果相似, 为典型 DLC 膜在大气中的摩擦系数. 摩擦系数曲线表明, 在磨损过程中, 薄膜保持完好.

图 3(b) 为 C/C 多层膜摩擦 15 万转的摩擦系数曲线. 可见, 在摩擦 15 万转之后, 摩擦系数仍很平稳. 这是由于摩擦过程中摩擦热导致薄膜中的 sp^3 键向 sp^2 键转化, 即发生了石墨化转变, 石墨产生的自润滑效应使得摩擦系数维持在较低状态. 由图 4 可见 C/C 多层膜的磨痕表面非常光滑, 仅表现出轻微的擦伤特征. 观察发现, 摩擦过程中对摩擦偶件球头

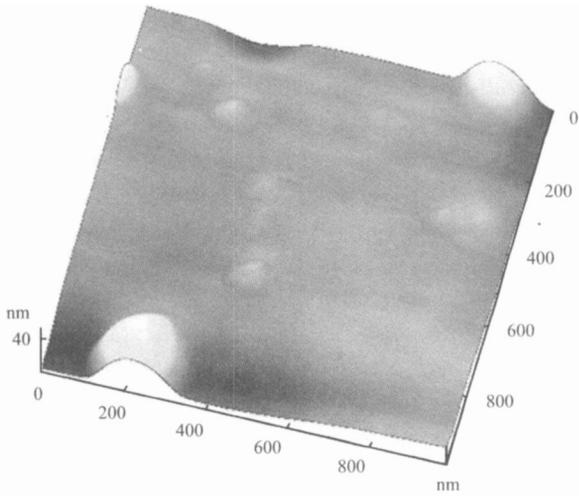
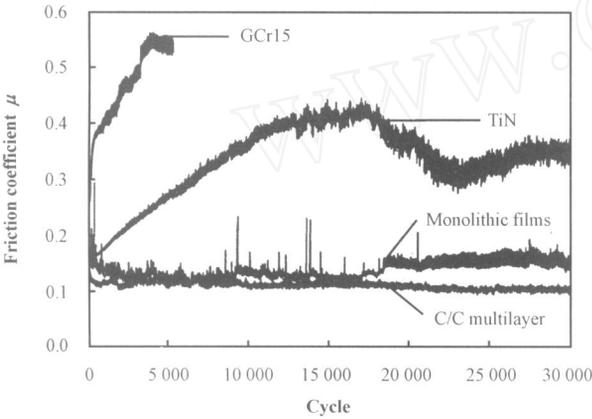
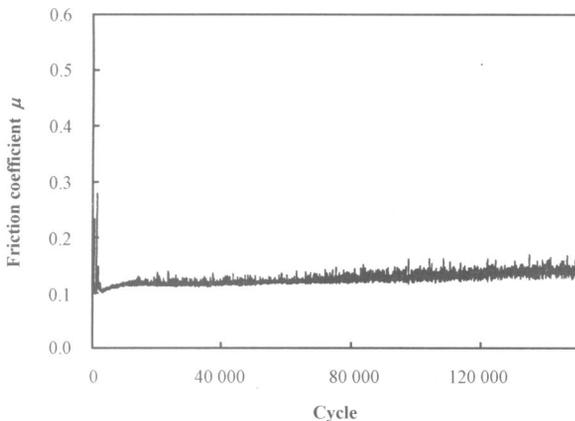


Fig 2 AFM image of C/C multilayer film
图 2 C/C 多层膜表面 AFM 形貌照片



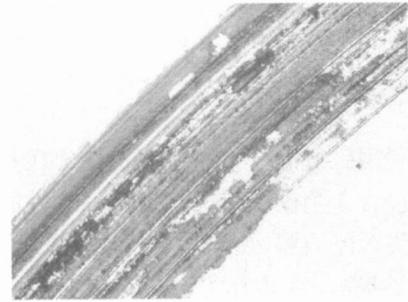
(a) Different material



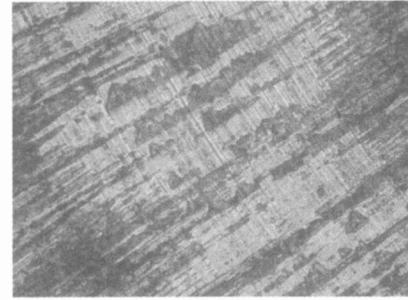
(b) C/C

Fig 3 Curve of variation of friction coefficient
图 3 摩擦系数随磨损周次的变化曲线

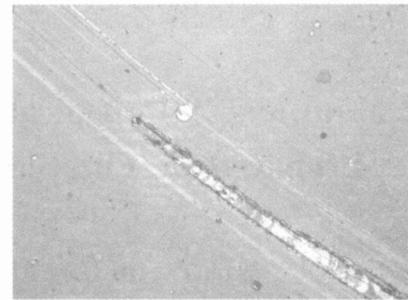
被一层转移膜覆盖,转移膜的存在避免了偶件与 DLC 膜的直接接触,经过摩擦后 DLC 薄膜磨痕及转移膜的结构主要为石墨,即薄膜在摩擦过程中发生了石墨化转变,石墨化可导致 DLC 薄膜表面极薄的石



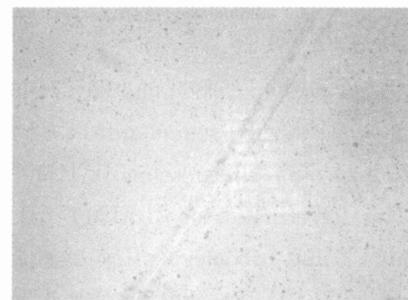
(a) GCr15



(b) TiN



(c) Monolithic DLC



(d) Multilayer films

Fig 4 Optical microscopy of wear track of different material (×200)

图 4 不同薄膜材料与 SiC 对摩的磨痕形貌 OM 照片 (200 ×)

墨层在低剪切应力下于薄膜表面流动,从而起到减摩抗磨作用^[8].

通过分析我们认为,C/C 多层 DLC 膜具有优异耐磨性的主要原因是其特殊薄膜结构的缘故.所制备的多层膜为硬膜/软膜交替结构,硬膜和软膜之间的界面区域具有很高的耐磨性^[9].另外多层膜硬度

高,表面光滑致密,有利于降低摩擦系数,提高耐磨性.

3 结论

a 利用磁过滤真空弧源沉积技术在 GCr15 表面制备了包含 3 个硬膜/软膜结构、综合性能优良的 C/C 多层类金刚石膜. 所制备的 C/C 多层膜硬度高达 68 GPa, 薄膜厚度达 0.7 μm .

b 与单层 DLC 膜和 TN 膜相比, C/C 多层膜具有优良的耐磨性能, 摩擦系数只有 0.10 左右.

参考文献:

- [1] Corbella C, Vives M, Oncins G, *et al* Characterization of DLC films obtained at room temperature by pulsed-dc PECVD[J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(4-8): 1 494 -1 499.
- [2] Voevodin A A, Schneider J M, Rebol IC, *et al* Multilayer composite ceramic metal-DLC coatings for sliding wear applications [J]. Tribology International, 1996, 29(7): 559-570.
- [3] Lifshitz Y. Diamond-like carbon—present status[J]. Diamond and Related Materials, 1999, 8(8-9): 1 659-1 676.
- [4] McKenzie D R, Tarrant R N, Bilek M M M, *et al* Multilayered carbon films for tribological applications[J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12(2): 178-184.
- [5] Mathioudakis C, Kelires P C, Panagiotatos Y, *et al* Nanomechanical properties of multilayered amorphous carbon structures [J]. Physical Review B, 2002, 65(205203): 1-14.
- [6] Liu Huiwen, Akihiro Tanaka, Tai Kumagai Influence of sliding mating materials on the tribological behavior of diamond-like carbon films[J]. Thin Solid Films, 1999, 352(1-2): 145-150.
- [7] Jia K, Li Y Q, Fischer T E, *et al* Tribology of diamond-like carbon sliding against itself, silicon nitride, and steel[J]. J Mater Res, 1995, 10(6): 1 403-1 410.
- [8] Liu Y, Meletis E I, Erdemir A. A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films[J]. Surf Coat Technol, 1996, 82(1-2): 48-56.
- [9] Berger M, Wiklund U, Eriksson M, *et al* The multilayer effect in abrasion—optimising the combination of hard and tough phases [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 116-119: 1 138-1 144.

Fabrication and Tribological Characterization of Multilayer C/C Films Prepared by Filtered Cathodic Vacuum Arc Technology

GOU Yin-ning, SUN Hong, HUANG Nan, ZHANG Wen-ying, LENG Yong-xiang

(Sichuan Key laboratory of Surface Engineering of Artificial Organs, Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: Diamond-like carbon multilayer films of 0.7 μm thickness were prepared on silicon and GCr15 steel substrate by filtered cathodic vacuum arc (FCVA) technique. Structure features of C/C multilayer films were examined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Morphology and hardness of multilayer were observed and determined with an atomic force microscope (AFM) and an nano-indenter respectively. Tribological properties were investigated using pin-on-disk tribometer. Results showed that hardness and elastic modulus of multilayer films are approximately 68 and 309 GPa respectively, which are quite high for thick DLC films. Compared with monolithic DLC film and TN film, C/C multilayer films exhibited excellent wear resistance. Friction coefficient of C/C multilayer films against SiC counter-face was about 0.10.

Key words: filtered cathodic vacuum arc (FCVA), C/C multilayer films, friction and wear behavior

Author: GOU Yin-ning, female, born in 1977, Postgraduate candidate, e-mail: gyning@163.com