

# 不锈钢表面沉积DLC膜的结构和性能\*

孙丽丽<sup>1</sup> 张栋<sup>1</sup> 陈仁德<sup>1</sup> 柯培玲<sup>1</sup> 许辉<sup>1,2</sup> 汪爱英<sup>1</sup>

1. 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室  
中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201
2. 宁波盾戈涂层技术有限公司 宁波 315800

**摘要** 应用线性离子束复合磁控溅射技术在不锈钢和硅片基体上制备DLC膜,研究了基体偏压和过渡层的厚度和结构对DLC薄膜结构和性能的影响。结果表明,在过渡层相同偏压为-200 V的条件下,薄膜中的sp<sup>3</sup>键含量更低,但是薄膜结构致密性的提高使其硬度和膜基结合力反而提高;在偏压为-200 V的条件下,随着过渡层厚度及层数的增加DLC薄膜中sp<sup>3</sup>含量均降低,同时过渡层和多层薄膜的硬度减小;在偏压为-100 V条件下,过渡层厚度和层数对DLC薄膜sp<sup>3</sup>的含量没有明显的影响。当过渡层厚度为1.7 μm、结构为Cr/CrC时,在11Cr17不锈钢基体上可制备出厚度为4.92 μm、硬度为29.4 GPa、摩擦系数小于0.1、结合力高于70 N综合性能最佳的DLC薄膜。

**关键词** 无机非金属材料, DLC膜, 不锈钢, 结合力, 硬度

分类号 O484

文章编号 1005-3093(2014)09-0697-06

## Structure and Properties of Diamond-like Carbon Films on Stainless Steel

SUN Lili<sup>1</sup> ZHANG Dong<sup>1</sup> CHEN Rende<sup>1</sup> KE Peiling<sup>1</sup> XU Hui<sup>1,2</sup> WANG Aiyong<sup>1\*\*</sup>

1. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201

2. Ningbo Dun Ge Coating Technology Co. Ltd., Ningbo 315800

\*Supported by Major Science and Technology Projects of Zhejiang Province No.2010C13025-1 and Ningbo Think-tank Poineering Project No.201301B7005008.

Manuscript received December 17, 2013; in revised form July 10, 2014.

\*\*To whom correspondence should be addressed, Tel: (0574)86685170, E-mail: aywang@nimte.ac.cn

**ABSTRACT** Diamond-like carbon films were synthesized on stainless steel and silicon substrates by a linear ion beam combined with sputtering deposition system. Effect of substrate negative bias and the buffer layers on the microstructure and properties of DLC films was investigated. The results showed that, with the same buffer layer, the number of sp<sup>3</sup> bond in the films decreased when the bias voltage changed from -100 V to -200 V, but the hardness and the adhesion strength were enhanced because of a better compactness of the films; on the other hand, with the increasing thickness and number of deposited layers, the number of sp<sup>3</sup> bond in the films reduced when the bias voltage was -200 V, meanwhile the hardness of the multilayered film and the thickness of the buffer layer decreased together; the number of sp<sup>3</sup> bond in the film and hardness of the DLC films prepared at the bias voltage of -100 V were little affected by the thickness of the buffer layer and number of deposited layers; among others a DLC film of 4.92 μm thick prepared on a 1.7 μm thick buffer layer of Cr/CrC showed the best comprehensive properties, of which the hardness is 29.4 GPa and friction coefficient is less than 0.1.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, DLC films, stainless steel, adhesion strength, hardness

类金刚石(DLC)薄膜具有高硬度、强化学惰性、

低摩擦系数和抗磨损等与金刚石膜相似的优异性能。同时,与金刚石膜相比,DLC薄膜具有沉积温度低、膜层面积大、膜面光滑平整和制备工艺简单等优势<sup>[1]</sup>。镀有DLC膜的不锈钢,可应用在诸如切削刀具、齿轮、轴承、模具、医疗器械等领域。DLC作

\* 浙江省科技厅重大专项项目2010C13025-1和宁波市智团创业项目201301B7005008资助。

2013年12月17日收到初稿;2014年7月10日收到修改稿。

本文联系人:汪爱英,研究员

为功能防护薄膜,典型膜层厚度在1-5  $\mu\text{m}$ ,因为膜层越厚其薄膜耐磨性能和抗腐蚀性能越高<sup>[2,3]</sup>。但是,不锈钢与DLC薄膜结构之间的不匹配导致DLC薄膜具有很高的内应力<sup>[4]</sup>,制约了DLC薄膜的应用。本文应用线性离子束混合磁控溅射技术在不同基体偏压下制备不同过渡层厚度和过渡层结构的DLC薄膜,研究这些因素对DLC薄膜结构及性能的影响。

## 1 实验方法

用线性离子束混合磁控溅射在11Cr17不锈钢、Si基体上沉积Cr基过渡层的DLC膜,沉积设备配备有1个线性离子束和1个矩形直流溅射靶(图1),样品支架旋转,在离子束位置和直流溅射靶位置进行停留。先将基体样品在丙酮中超声波清洗,用热风吹干后放入真空室内。当本底真空小于 $2.7 \times 10^{-3}$  Pa时进行20 min的Ar离子清洗,以提高薄膜与不锈钢基体的附着力;在沉积Cr过渡层时,先开启离子束电源和溅射电源,通入Ar气体5 min,形成Ar辅助刻蚀的金属Cr过渡层;接下来关闭离子束电源,沉积金属Cr;随后将 $\text{N}_2$ 或 $\text{C}_2\text{H}_2$ 气体通入以实现CrN或CrC过渡层的沉积;在表层DLC膜沉积时,只开启线

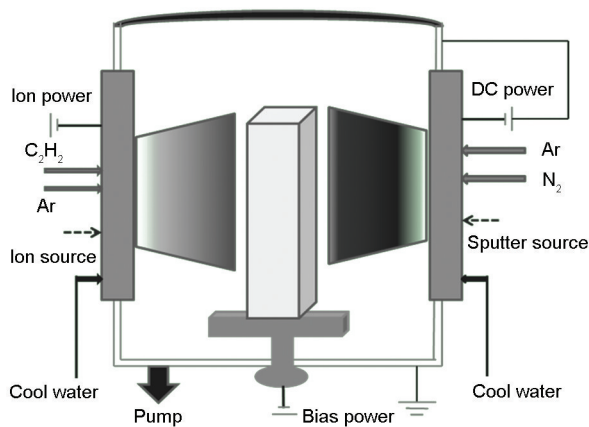


图1 沉积DLC膜的设备示意图

Fig.1 Schematic of deposition system for DLC films

性离子束,通入 $\text{C}_2\text{H}_2$ 碳源气体70 min。样品的沉积工艺参数,列于表1。

用Alpha-step IQ表面轮廓仪测量薄膜厚度;用S4800场发射扫描电镜进行薄膜截面形貌的观察;用Raman光谱仪( $\text{Ar}^+$ 激光波长为532  $\mu\text{m}$ )测量薄膜的Raman光谱以表征其碳原子键态结构,测量范围为 $700\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ ;用CSM Revetest划痕仪表征膜基附着力,金刚石压头锥角 $120^\circ$ ,尖端半径0.2 mm,测试时划痕长度2 mm,载荷0-70 N,加载速率138 N/min;用MTS G200纳米压痕仪测量硬度,采用动态实时加载卸载模式,压入的最大深度为500 nm(约为膜厚的1/10)。在硬度与压入深度的关系曲线中选取平滑稳定部分取平均值做为薄膜的硬度值;用JNL球盘式摩擦磨损试验机测量薄膜的摩擦系数,其中摩擦副为直径7 mm的轴承钢球,测试载荷为3 N,线速率为100 mm/s,摩擦距离为200 m。

## 2 结果和讨论

### 2.1 DLC薄膜厚度

图2给出了工艺参数不同时DLC薄膜的厚度变化

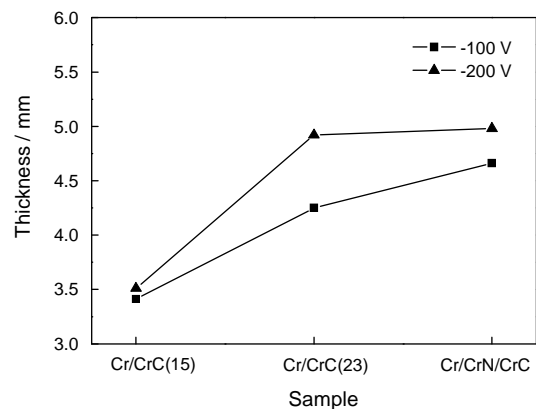


图2 制备工艺不同的DLC薄膜的厚度变化

Fig.2 Thickness of DLC films with different deposition parameters

表1 沉积薄膜的实验参数表

Table 1 Parameters of the deposited films

Substrate negative bias /V	Sample No.	Deposited time of buffer layer /min			Structure of buffer layer
		Cr layer	CrN layer	CrC layer	
-100	1	5	0	10	Cr/CrC(15)
	2	8	0	15	Cr/CrC(23)
	3	5	5	10	Cr/CrN/CrC
-200	4	5	0	10	Cr/CrC(15)
	5	8	0	15	Cr/CrC(23)
	6	5	5	10	Cr/CrN/CrC

化。从图2可以看出, DLC薄膜的厚度最高可达到 $4.92\ \mu\text{m}$ 。在过渡层及DLC膜沉积时间相同的条件下, 随着偏压由 $-100\ \text{V}$ 增加到 $-200\ \text{V}$ , 薄膜的厚度呈现增加的趋势。由于沉积时间一定, 薄膜的厚度反映薄膜的沉积速率, 即偏压增大使沉积速率增加。其原因是, 在一定的负偏压范围内, 一方面, 带正电荷的原子/离子携带的能量增加使离子碰撞的几率提高、离化率增大, 沉积速率也相应提高; 另一方面, 高能量的离子对基体表面的轰击使得基体温度升高, 进一步加快离子在基体上的表面迁移过程, 从而促进成膜。

## 2.2 DLC薄膜截面形貌及微结构

图3给出了不同偏压时DLC薄膜的截面形貌图。由图3可观察到, 偏压为 $-100\ \text{V}$ 时薄膜截面粗糙、不平整, 过渡层的柱状晶结构也较疏松; 而偏压为 $-200\ \text{V}$ 时薄膜截面平整光滑, 过渡层柱状晶结构的生长得到抑制, 膜层更加致密。其主要原因是, 负偏压增加后离子的轰击能力增强, 有利于沉积过程中表面原子的扩散。同时, 高能量离子也对表面结合力较差的粒子有一定的刻蚀作用, 使沉积的薄膜平整光滑, 结构致密。

DLC薄膜的Raman光谱可分为两个峰, 分别位于 $1580$ 和 $1350\ \text{cm}^{-1}$ , 称为G(graphite)峰和D(disorder)峰, G峰对应于膜内的层片 $\text{sp}^2$ 团簇结构, 源于石墨结构中的C-C键的伸缩振动; D峰对应于无序的

细小石墨结构, 源于六元碳环“呼吸”振动。目前的研究表明: 含氢碳膜G峰的峰位与 $\text{sp}^2$ 团簇的尺寸有关, G峰的半高宽与 $\text{sp}^2$ 团簇的尺寸、 $\text{sp}^2$ 团簇的分布以及膜中的内应力有关, D峰和G峰的积分强度比 $I_D/I_G$ 与 $\text{sp}^2$ 团簇的数量和尺寸有关, 反映着 $\text{sp}^2$ 和 $\text{sp}^3$ 的比值变化。对于含氢DLC膜, 具体变化规律为:  $\text{sp}^3$ 含量增加, G峰向低频位移动,  $I_D/I_G$ 值变小, 反之亦然<sup>[5,6]</sup>。

各DLC薄膜样品的Raman光谱曲线相近, 典型谱图及分峰曲线如图4a所示。可以看出, 沉积的DLC膜Raman光谱曲线呈不对称分布, 在 $1340\ \text{cm}^{-1}$ 处有一个“肩峰”, 通过Gaussian拟合后可得到G峰和D峰。工艺条件不同的样品其G峰和D峰位置、峰宽及 $I_D/I_G$ 值均有所不同, 如图4b-d所示。可以看出, 在过渡层相同的条件下, 偏压由 $-100\ \text{V}$ 提高到 $-200\ \text{V}$ 则G峰向高频位置偏移, 同时G峰峰宽变小,  $I_D/I_G$ 增大。这表明, 薄膜中的 $\text{sp}^3$ 含量降低, 因为偏压的增加使离子的轰击能量增强, 促使部分亚稳态的 $\text{sp}^3$ 向 $\text{sp}^2$ 转化<sup>[7]</sup>。从图中还可发现, 当偏压为 $-100\ \text{V}$ 时各DLC薄膜的Raman光谱没有明显的差异; 而当偏压为 $-200\ \text{V}$ 时, 虽然表层DLC膜的工艺相同, 但无论增加过渡层厚度还是改变过渡层结构, DLC膜G峰均不同程度地向高频移动, 同时 $I_D/I_G$ 增大。

## 2.3 DLC薄膜的膜基结合力

结合力是制约涂层在产品上稳定可靠应用的关

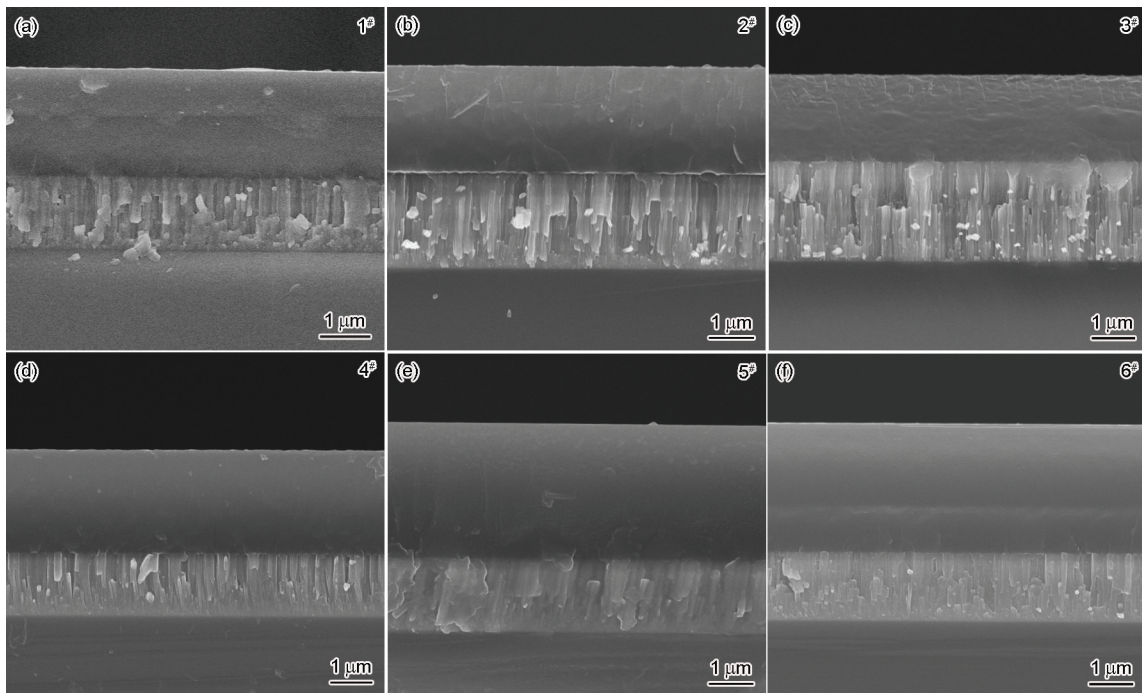


图3 偏压不同的DLC薄膜的截面形貌图

Fig.3 SEM cross-sectional images of the deposited DLC films with the substrate bias of  $-100\ \text{V}$  (a-c) and  $-200\ \text{V}$  (d-f)

键因素之一。对薄膜与基体间的结合性能的表现有多种方法,包括划痕法<sup>[8]</sup>、压痕法<sup>[9]</sup>等。不同工艺 DLC 薄膜与不锈钢基体之间的划痕实验结果,如图 5 所示。从图 5 可见,偏压为-100 V 时不同过渡层下

DLC 膜在压头切向摩擦作用下发生了破碎现象,但膜/基界面处并未失效,属于薄膜的内聚力失效,随后由于滑动的压头对前端及两侧薄膜的共同挤压作用, DLC 薄膜发生了不同程度的周边剥落与压缩剥

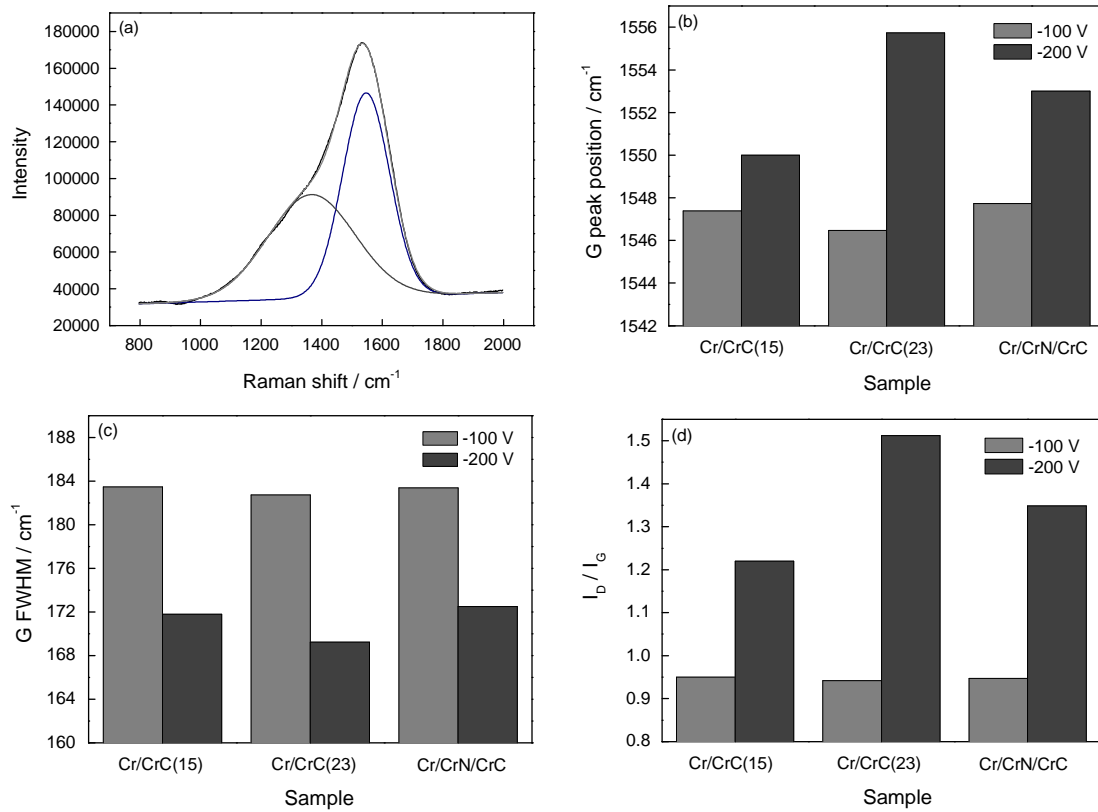


图4 工艺不同的DLC薄膜的Raman图谱及其Gaussian拟合

Fig.4 Representative Raman spectrum of DLC films with different deposition parameters and Gaussian fitting (a) Raman spectrum, (b) G peak position, (c) full width at half maximum of G peak, (d)  $I_D/I_G$

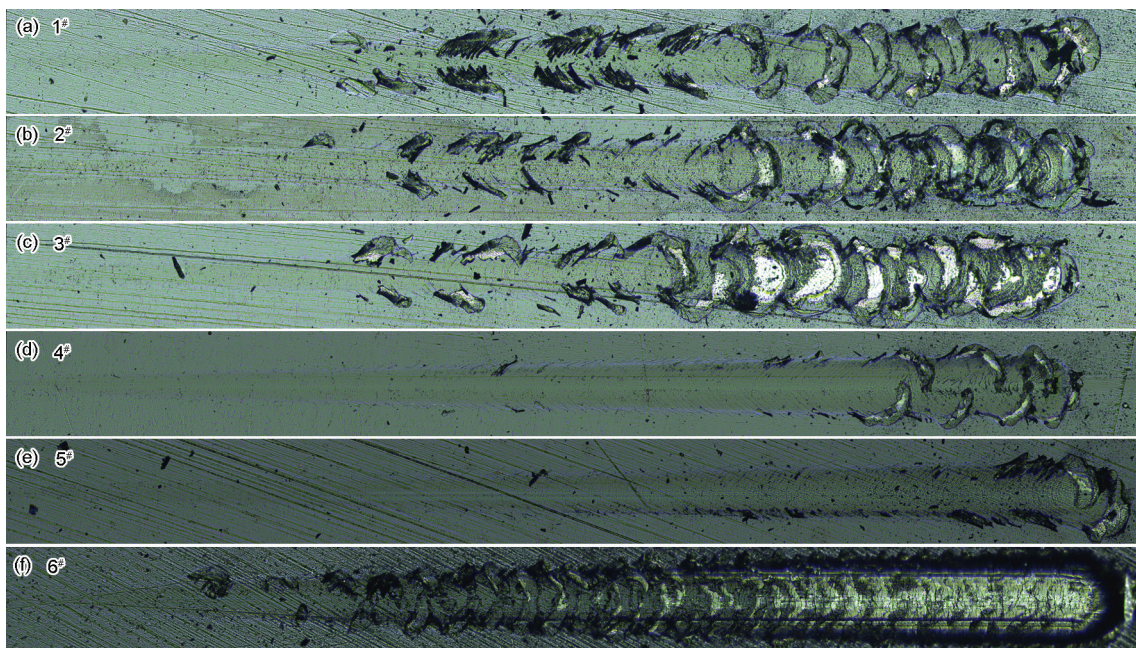


图5 工艺不同的DLC膜的划痕形貌图

Fig.5 Scratching images of DLC films with different deposition parameters

落,但至划痕终端基材仍未露出。当负偏压由-100 V增加到-200 V时,在过渡层为Cr/CrC结构的4#、5#样品的划痕形貌中,先在划痕边界形成了一定角度的拉应力裂纹,裂纹扩展较小,并只在划痕尾部出现了少量膜层剥落,表明上述两个样品具有较高的膜基结合力。而具有Cr/CrN/CrC过渡层结构的6#样品,薄膜在划痕开端便在压头挤压及剪切应力作用下发生了边缘剥落,然后随着裂纹不断扩展进而发生了大面积剥落直至失效,膜基结合力较差,即当膜层结构为Cr/CrC/CrN/DLC时薄膜结合力随负偏压的增加反而降低。

综上,当膜层结构为Cr/CrC/DLC时,负偏压的增加一定程度上可以提高膜基结合力。其原因是,当基体负偏压增大时沉积粒子的离子数量和能量也相应增加,进而使基体表面轰击、注入能力增强,促进伪扩散型过渡层的形成。从图3也可以看出,当负偏压为-200 V时涂层界面趋于模糊,扩散作用明显提高,进而膜与基体结合力增加。同时,在载荷作用下涂层厚度和弹性模量对涂层表面及界面处的应力和应变都有关键的影响<sup>[10]</sup>。一方面,当基体偏压为-100 V时薄膜比较薄,涂层表面相应地产生过大的剪切应力,使表面产生裂纹,图5中1、2、3#样品在划痕测试过程中都较早地出现了裂纹。但是在保持较低应力的情况下,涂层厚度有一个最佳值。涂层较薄时界面处的应力梯度虽然较小,但由于在接触边缘应力较大涂层容易失效;而涂层过厚则涂层/基体的应力梯度过大,涂层也容易剥落。另一方面,在适当优化过渡层厚度时涂层弹性模量也发生明显的变化(图6)。当涂层/基体弹性模量比 $E_c/E_s$ 增大时表面处径向压应力会相应地增加,界面处最大剪切应力也与 $E_c/E_s$ 变化趋势成正比。过大的压应力极易导致涂层的失效,图6中6#薄膜样品弹性模量最大,

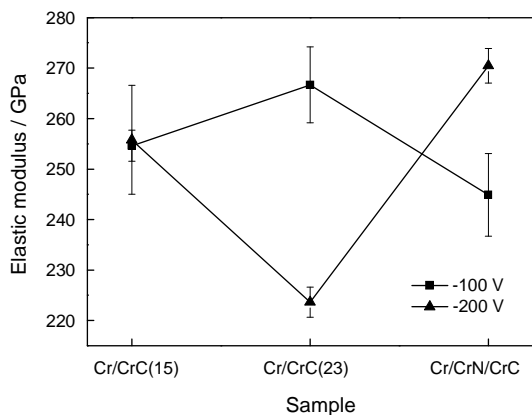


图6 工艺不同的DLC薄膜的弹性模量变化  
Fig.6 Elastic modulus of DLC films with different deposition parameters

因此在最大Mises应力和剪切应力的共同作用下6#样品表现出了较差的膜基结合力性能。由此可见,通过涂层厚度与涂层弹性模量的优化调控、协调作用,可减少表面和界面处的剪切应力和Mises应力,获得较好的涂层附着力。

### 2.4 DLC薄膜硬度

用纳米压痕仪测量DLC薄膜硬度,结果如图7所示。从图7可见,6组DLC薄膜硬度值均较高,最低为27.4 GPa,最高可达30.1 GPa;在膜层结构相同的条件下,当偏压从-100 V增加到-200 V时薄膜硬度增大。虽然偏压增大 $sp^3$ 含量有所降低,但是薄膜结构的致密化对硬度的变化起到了更重要的作用。而在偏压相同的条件下,偏压为-200 V时过渡层厚度及层数增加均使薄膜的硬度略有提高。这可能是 $sp^3$ 含量的增加所引起的。

DLC薄膜的硬度测量可能受到过渡层硬度的影响,因此在基体上制备了6组不同工艺的过渡层,其硬度的测量结果如图8所示。从图8可以看出,在厚度及结构相同的条件下,当偏压由-100 V提高到-200 V时过渡层硬度呈增大趋势,与DLC薄膜

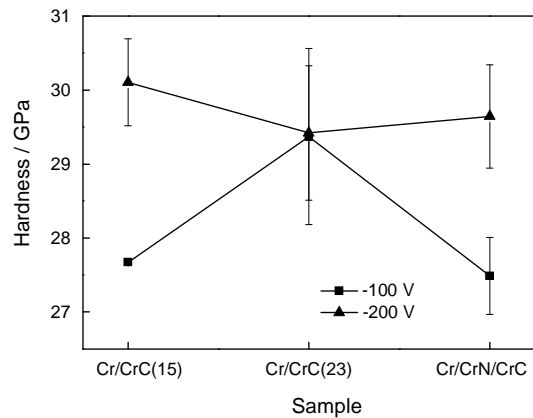


图7 不同工艺DLC薄膜的硬度  
Fig.7 Hardness of DLC films with different deposition parameters

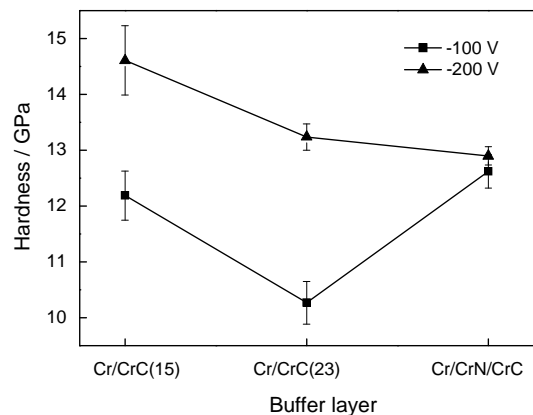


图8 不同工艺时过渡层的硬度  
Fig.8 Hardness of the deposited buffer layers

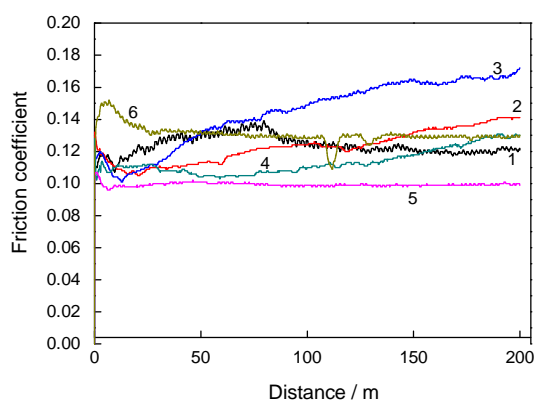


图9 不同工艺的DLC薄膜的摩擦系数变化曲线  
Fig.9 Friction coefficient of DLC films with different deposition parameters

的硬度变化规律相同。在偏压相同的条件下, 偏压为-200 V时过渡层膜厚及结构变化引起的硬度改变与上文DLC薄膜硬度变化规律相近。由此可见, DLC硬度测量值的变化可能受到过渡层硬度的影响。

### 2.5 DLC薄膜摩擦系数

图9给出了工艺条件不同的DLC薄膜摩擦系数随时间的变化曲线。从图9可见, DLC薄膜在该测试条件下的摩擦系数均较小, 都小于0.18。但不同工艺条件下DLC薄膜摩擦系数的稳定性具有较大差异, 其中2、3、4#薄膜随着摩擦时间的增加, 摩擦系数呈明显增大趋势。其原因是, 摩擦副轴承钢球硬度比DLC膜低, 在摩擦过程中磨损严重, 使钢球摩擦表面趋于粗糙, 加速了DLC膜的磨损; 另一方面, 薄膜的附着力较低时, 受基体表面粗糙度影响, 高硬度的脆性DLC薄膜在摩擦过程中产生局部脱落, 导致摩擦系数增大。偏压为-200 V、膜层结构为Cr/CrC/DLC、过渡层厚度1.7  $\mu\text{m}$ 的5#样品, 其摩擦系数最低(小于0.1), 在摩擦过程中摩擦系数相对稳定, 没有明显的起伏变化。

## 3 结 论

1. 偏压为-100 V时, 过渡层厚度及层数变化对DLC薄膜 $\text{sp}^3$ 含量无明显影响; 偏压为-200 V时, 随着过渡层厚度及层数增加DLC薄膜 $\text{sp}^3$ 含量均降低, 同时过渡层和DLC薄膜的硬度也随之减小, 膜基结合力提高。

2. 在过渡层工艺相同的条件下, 偏压从-100 V变化到-200 V时薄膜中 $\text{sp}^3/\text{sp}^2$ 键的含量降低, 薄膜结合力、硬度性能都有明显的提高。

3. 薄膜/基体结合力失效取决于表面、界面处的剪切应力和Mises应力, 优化过渡层厚度和薄膜弹性模量可获得最佳膜基结合力。

4. 在偏压为-200 V、膜层结构为Cr/CrC/DLC、过渡层厚度1.7  $\mu\text{m}$ 时制备出的DLC薄膜厚度为4.92  $\mu\text{m}$ , 具有最优异的综合性能。

### 参 考 文 献

- ZHAO Dongcai, XIAO Gengjie, REN Ni, MA Zhanji, WU Sheng-hu, Study on the mechanical properties of diamond like- carbon films with titanium doped, *Vacuum & Cryogenics*, **14**(1), 27(2008) (赵栋才, 肖更竭, 任 妮, 马占吉, 武生虎, 掺钛对类金刚石薄膜力学性能影响研究, *真空与低温*, **14**(1), 27(2008))
- C. Donnet, Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review, *Surface and Coatings Technology*, **100**, 180(1998)
- R. K. Roy, K-R Lee, Biomedical applications of diamond-like carbon coatings: A review, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, **83B**, 72(2007)
- Jiangguo Deng, Manuel Braun, DLC multilayer coatings for wear protection, *Diamond and Related Materials*, **4**(7), 936(1979)
- S. Xu, D. Flynn, B. K. Tay, S. Prawer, K. W. Nugent, S. R. P. Silva, Y. Lifshitz, W. I. Milne, Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon films with high  $\text{sp}^3$  fraction deposited using a filtered cathodic arc, *Philos. Mag. B*, **76**(3), 351(1997)
- C. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson, Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbon, *Physical Review B*, **72**, 085401 (2005)
- DAI Wei, WU Guosong, SUN Lili, WANG Aiying, Effect of substrate bias on microstructure and properties of diamond-like carbon films by linear ion beam system, *Chinese Journal of Materials Research*, **23**(6), 598(2009) (代 伟, 吴国松, 孙丽丽, 汪爱英, 衬底负偏压对线性离子束DLC膜微结构和物性的影响, *材料研究学报*, **23**(6), 598(2009))
- T. R. Hull, J. S. Colligon, A. E. Hill, Measurement of thin film adhesion, *Vacuum*, **37**(3-4), 32 (1987)
- P. A. Engel, Indentation debonding test for polymer coatings adhered to a substrate, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **5**(3), 129(1985)
- CHEN Dong, XIE Hua, CHEN Xiaowen, Finite element analysis of the contact stress of TiN coating/substrate, *Materials Research and Application*, **4**(1), 192(2010) (陈 东, 谢 华, 陈小文, TiN涂层/基体接触应力的有限元分析, *材料应用与研究*, **4**(1), 192(2010))