Cr/CrN/CrNC/CrC/Cr-DLC 梯度膜层的研究*

牛仕超^{1,2},余志明¹,代明江²,林松盛²,候惠君²,李洪武²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院,长沙 410083 2.广州有色金属研究院 材料表面工程研究所,广州 510651)

摘 要:采用中频磁控溅射结合离子源技术沉积 Cr/CrN/CrNC/CrC/Cr–DLC 膜层。利用扫描电镜(SEM)、电子能谱 (EDS)、Raman 光谱和俄歇深层剥层分别对膜层微观形貌、成分组成、键结构及梯度成分深层分布进行分析;采用努 氏显微硬度计、摩擦磨损试验机、划痕仪及洛氏硬度计测评膜层机械性能。结果表明:采用中频磁控溅射可沉积出大 面积 Cr/CrN/CrNC/CrC/Cr–DLC 梯度膜层;Cr 溅射功率对 C 键结构影响不大,但表层 DLC 中 Cr 的含量和膜层厚度随 中频功率增大而增大;随 DLC 中掺 Cr 量增多,膜层硬度及摩擦因数略有上升;采用梯度过渡层及掺入金属 Cr 提高了 膜层附着力,但过高的中频功率使沉积离子能量偏高,膜层压应力增加反而降低了膜层附着性能。

关键词:Cr-DLC; 中频磁控溅射; 离子源; 附着力

中图分类号:TG174.444;TB43 文献标识码:A 文章编号:1007-9289(2007)03-0034-05

Preparatipon of the Gradient Coating of Cr/CrN/CrNC/CrC/ Cr-DLC and its Performance

NIU Shi-chao^{1,2}, YU Zhi-ming¹, DAI Ming-jiang², LIN Song-sheng², HOU Hui-jun², LI Hong-wu²

(1. Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083 China 2.Guangzhou Research Institute of non-ferrous Metals, Guangzhou 510651 China)

Abstract: Gradient coatings of Cr/CrN/CrNC/CrC/Cr-DLC were deposited by Twin Middle Frequency Magnetron Sputtering (TMF-MS) method combined with ion source technique. Microstructure, composition, bond structure and gradient structure were characterized by SEM, EDS, Raman spectroscopy and Auger spectrometer respectively. Tribological properties were evaluated by Knoop Microhardness tester, friction and wear tester, scratching tester and Rockwell-C intender. The results showed that a large area gradient Cr/CrN/CrNC/CrC/Cr-DLC coating can be deposited by the hybrid technique. The C bond structure of the coatings is not obviously influenced by TMF-MS power. The concentration of Cr and thickness of the coatings is increased with the power of TMF-MS. The hardness of coatings is decreased with the increase of Cr in DLC, meanwhile the friction coefficient is slightly increased. The gradient interlayer and doped Cr can improve the adhesion of DLC films, however, the high MF power may lead to deterioration of adhesion due to high compression stress.

Key words: Cr-DLC; graduated interlayer; middle frequency magnetron sputtering; ion beam; adhesion

0 引言

类金刚石膜 DLC 具有优异机械力学性能,如 高硬度、低摩擦因数、化学稳定性及高杨氏模量 等。目前类金刚石在各种工模具及滑动部件上的 应用受到了极大的关注。为了沉积得到附着性能 良好的膜层,通常采用了梯度过渡层及掺入金属 如 Ti、W、Cr、Ta 等,降低类金刚石内应力^[1]。

收稿日期:2007-03-27;修回日期:2007-04-30 项目基金:*国家科技部项目,国科发财字[2005]300号 作者简介:牛仕超(1982-),男(彝),云南邱北人,硕士生。 在沉积大面积、镜面级、高精密模具时,采用直流反 应磁控溅射,靶中毒会引发打火现象,出现麻点,达 不到使用要求;且在反应气体变化的环境下使用金属 或合金靶,使沉积过程不易调控^[2]。射频溅射能获得 优质膜层,但靶表面形成电压小,沉积率低^[3]。采用 磁过滤装置则沉积效率低、成本高,且不利于大面积 沉积。中频磁控溅射(MF-sputtering)工艺过程稳定, 适用于沉积环境多变的各种化合物薄膜,可在大范围 内进行参数优化提高沉积速率,能沉积出大面积优质 薄膜。MF-sputtering 已应用于 ZAO^[4]、TiO^[5]等光学 薄膜的研究,有研究者采用中频对靶沉积了多层硬质 膜^[6,7],但采用孪生中频磁控溅射沉积较厚的掺金 属类金刚石的研究还较少^[8]。

Cr 具有优异的耐磨性,抗氧化能力强,与钢 基底结合性能好。文中试验采用 Cr/CrN/CrNC/ CrC 梯度层作为过渡层沉积了掺 Cr 类金刚石 (Cr-DLC),研究了中频功率对 Cr-DLC 微观结构 及机械性能的影响,对膜层附着性能进行了对比 分析。

1 试验条件

1.1 试验设计与样品制备

试验设备为国产全自动控制工业镀膜机 ASM600DMTG。如图1为设备示意图,中频孪生 磁控溅射靶为TwinMagII^[9],采用AE公司中频电 源(40 kHz),离子源为长条状无灯丝离子源(IBS)。 炉内采用加热棒进行加热,公自转工件架上可施 加偏压。沉积过程经过编程由电脑全自动控制。



试验用气体为 99.99 %的高纯氩、99.99 %的 高纯甲烷和 99.99 %的高纯氮, 靶材为的矩形金属 Cr 靶(720 mm×120 mm)。基底采用硅片和 Cr12MoV(10 mm×10 mm×10 mm)模具钢,经过水 磨、抛光及丙酮超声清洗烘干。

沉积梯度层时,沉积气压 0.6 Pa,沉积温度 180 ℃,偏压为–100 V,Ar 流量为 150 mL/min。通 过调整反应气体沉积得到梯度过渡结构:首先采用 中频磁控溅射沉积纯 Cr 层,通入适量 N₂渐渐到零, 在此过程中渐通入 CH₄气沉积得到过渡层。

沉积表层 Cr-DLC 层时,通过离子源离化 CH₄ 提供碳源,中频磁控溅射掺入 Cr。沉积温度为 150 ℃,偏压为-40 V, CH₄/Ar 流量比为 95/150 mL/min, 沉积时间为 1.5 h。为了考察中频功率对 Cr 掺入量以及膜层性能、结构的影响,试验调整 Cr 靶 中频功率样品 1 为 4.5 kW、样品 2 为 4.0 kW、样品 3 为 3.5 kW、样品 4 为 3.0 kW、样品 5 为 2.5 kW。

1.2 测试方法

采用 Sirion200 场发射扫描电镜观察膜层形貌, 电子能谱(EDS)对膜层进行相对成分分析。采用 RM2000 型 Raman 光谱对膜层中 C 键结构变化进行 分析。采用日本 ULVAC-PHI700 型纳米扫描俄歇系 统对膜层梯度成分深层分布进行分析,剥层溅射速 度为 30 nm/min。

采用球盘摩擦磨损试验机在大气环境下测试膜 层摩擦性能,摩擦副为轴承钢,载荷 300 g,旋转半 径 3 mm,转速 500 r/min,测试时间 20 min。MD-5 型努氏硬度计测量膜层硬度,载荷为 25 g,保载时 间 15 s。WS-97 涂层附着力划痕试验机划痕,划痕 试验采用最大载荷 100 N,加载速度 100 N/min,划 痕速度 4 mm/min。同时,采用 Rockwell-C 压痕边缘 的裂纹扩展及膜层脱落对附着性能进行分级(压力载 荷为 1500 N)^[10]。

2 结果与讨论

2.1 膜层 SEM 形貌及 EDS 成分分析

图 2 为硅基上膜层的截面形貌图。膜层微观结 构清晰,厚度均匀一致约为 2 m。过渡层为柱状晶层 约为 1 m,晶粒边界致密性较好。Cr-DLC 为无定形 结构表面平滑,与梯度层结合良好。尽管沉积温度 较低,但采用离子源辅助沉积提高了原子的表面扩 散能力,过渡层中晶粒外延形成均匀的柱状晶组织, 晶粒内部缺陷密度较低,薄膜具有较高的强度^[11]。 晶粒的表面呈现晶体学平面所特有的形貌,加强了 类金刚石层与梯度层的结合。



图 2 膜层截面形貌 Fig.2 Cross-sectional SEM morphology of film

膜层表面致密均匀,无液滴颗粒,在大片不 锈钢沉积的大面积膜层均无麻点,表面光洁呈亮 黑色镜面。采用方形靶及长条无灯丝离子源辅助 沉积保证的大面积膜层质量的均匀统一。表 1 列 出膜层厚度表面 EDS 成分分析结果, 在高功率时 样品较厚在2m左右,功率减小膜厚变薄。可知 随中频功率的减小膜层中 Cr 的相对含量降低, C 的相对含量增加。沉积腔体内 C 源提供不变,中 频功率大则 Ar 离子离化率提高,同时 Ar 离子能 量增大,增强了对 Cr 靶的溅射,提高了 Cr 的溅 射产额, 膜层中 Cr 的相对含量提高。

键,随中频功率减小向高波数位移;D 峰为肩峰在 1350 cm⁻¹ 附近, 对应无序 sp³ 碳键^[12]。拉曼光谱对应 同种原子的非极性键振动,中频功率低则减小了膜 层中 Cr 的含量, 碳碳键相对含量增加使拉曼谱散射 强度提高。G 峰在 1550 cm⁻¹ 附近表明键角宽化, sp³ 与 sp²杂化键混合存在^[12]。类金刚石中 sp³键减小, 则拉曼谱中 G 峰向高波数位移同时 I_D/I_G 比值增大 ^[13]。采用高斯拟合得样品 $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ 与 G 峰位置如图 4, 随中频功率提高, I_D/I_G 增大且 G 峰向低波数略有位 移,则随中频功率减小膜层中 sp³ 增多。但 3 kW 以 后掺入的 Cr 量对 C-C 键影响不大。



图 3 不同中频功率沉积 Cr-DLC 的拉曼图谱与高斯拟合

Fig.3 Raman spectra of Cr-DLC with various of MF power and their Gauss fitting

	表 1 膜层厚度与成分	
Table 1	Thickness and composition of films	s

	样晶1	样晶 2	样晶 3	样晶4	样晶 5
膜厚	1.99	2.17	1.57	1.44	1.48
$X_{\rm c}/\%$	60.56	66.07	68.17	74.44	77.22
$X_{ m Cr}$ /%	39.44	33.93	31.83	25.56	22.78

2.2 膜层 Raman 分析

图 3 为不同中频功率沉积 Cr-DLC 的拉曼光 谱分析。图中样品拉曼谱具有明显的类金刚石谱 线特征。G 峰在 1550 cm⁻¹ 附近, 对应石墨相 C-C

2.3 膜层梯度结构俄歇能谱分析

如图 5 为俄歇能谱对膜层成分深层分布进行剥 层分析的结果。整个膜层剥层时间为 180 min, 由表 层开始 C 量下降, Cr 量上升, 在界面处 Cr 升到最大; 在剥层 30 min 后 N 信号出现并渐渐上升, 接近界面 处 N 开始下降; 50 min 后铁信号出现表明溅射到基 底。由图可证明膜层的多层结构:上述场发射扫描 电镜结果可知无定形结构仅为总膜层的一半,溅射 25 min 之前为 Cr-DLC; 在 25 min 到 30 min 之间仅 有 C 和 Cr 出现为 CrC 层; 从 30 min 到界面附近出 N 信号且C 信号减小并接近基底含量,为 CrN/CrNC 层;界面处 Cr 信号最大为一层很薄的金属 Cr 层。

图中的元素均呈渐进变化,保证了膜层成分和性 能的平稳过渡,降低薄膜沉积过程中产生的各种 应力,提高了膜层质量。





Fig.4 I_D/I_G and position of G peak for different MF power



图 5 膜层俄歇能谱分析

Fig.5 AES concentration depth profiles for DLC film

2.4 膜层硬度及摩擦性能分析

模具钢基底上薄膜样品的机械力学性能如表 2。样品硬度随中频功率减小增大与 Raman 分析 中 sp³键的变化趋势相近,最大为 24.88 GPa。表 中摩擦因数为平均值,随功率降低 Cr 掺入量减小 摩擦因数变小,样品 5 最小为 0.103。由于类金刚 石在进行摩擦时膜层发生石墨化起到润化的作用 ^[14],故在试验过程中摩擦因数均随着时间进行而 下降。

表 2 薄膜机械力学性能

	样品1	样品 2	样晶3	样品4	样晶 5
硬度 H _k /GPa	22.22	23.32	24.35	24.88	23.91
摩擦 因数	0.243	0.230	0.123	0.132	0.103

2.5 附着性能分析

图 6 为在模具钢基底上不同中频功率沉积 Cr-DLC 的附着性能。图中附着力为划痕仪声信号结 果,并对洛氏压痕进行了分级。划痕结果显示,中 频功率从 4.5 kW 到 3.5 kW 附着力随之下降, 3 kW 到 2.5 kW 则上升。压痕分析结果显示,从 4.5 kW 到 2.5 kW 均为 HF2 和 HF3, 差别不大。类金刚石摩擦 性能优异,由上分析功率降低其摩擦因数下降,膜 层在划痕时对膜层的作用减小,在低摩擦因数下只 有当载荷增大才能检测到声信号。压痕测试结果差 别不大,压痕法时压头由上往下压,摩擦因数对压 痕周围膜层裂纹扩展影响不大。Cr 金属的掺入降低 Cr-DLC 膜层的内应力提高了膜层附着性能,但过高 的粒子能量使得膜层内应力过大降低的了膜层的附 着性能。中频功率为 2.5 kW 时附着力最好。如图 7 为样品 3 划痕形貌, 划痕由右向左不断增加载荷至 100 N, 前半部份的裂纹扩展较后部分大。这可能是 由于载荷增大, 压头深入膜层, 过渡层承载了大部 分压力所致。







图 7 样品 3 划痕形貌 Fig.7 Scratch morphology of sample 3

3 结 论

(1)采用中频磁控溅射结合无灯丝离子源沉 积出具有一定厚度的大面积 Cr-DLC 膜层。避免 了打火现象,提高了膜层的表面质量。

(2) 中频功率的调整既膜层中 Cr 含量的调整 对膜层中 C-C 键结构影响不大, Cr 含量与膜层厚 度随溅射功率增加而增加,随 DLC 中掺 Cr 量增 多,膜层硬度下降而摩擦因数略有上升。

(3) Cr 元素的掺入改善了膜层的附着性能,中 频功率提高附着性能下降,过高的粒子能量使得 膜层内应力过大降低的了膜层的附着性能。

参考文献:

- Wang Da-yung, Chang Yin-yu, Chang Chi-lung, et al. Deposition of diamond-like carbon films containing metal elements on biomedical Ti alloys [J]. Surface & Coatings Technology 2005, 200(7): 2175-2180.
- [2] Cebulla R, Wendt R, Ellmer K. Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties [J]. J. Appl. Phys 1998, 83(2): 1087-1095.
- [3] Agashe Chitra, Kluth Oliver, Schöpe Gunnar, et al. Optimization of the electrical properties of magnetron sputtered aluminum-doped zinc oxide films for opto-electronic applications [J]. Thin Solid film, 2003, 442(1-2): 167-172.
- [4] Ohno S, Sato D, Kon M, et al. Plasma emission control of reactive sputtering process in midfrequency mode with dual cathodes to deposit photo catalytic TiO₂ films [J]. Thin Solid Films, 2003, 445(2): 207-212.
- [5] 于翔,王成彪,刘阳,等. 中频对靶磁控溅射合成 TiN/Ti多层膜 [J]. 金属学报, 2006, 42(6): 662- 666.
- [6] 于翔, 王成彪, 刘阳,等. 中频对靶磁控溅射制备
 含铬类金刚石薄膜 [J]. 材料热处理学报, 2006, 27
 (2): 27-30.
- [7] 马胜歌,吴宇峰,耿漫,等.中频孪生靶非平衡磁 控溅射制备Ti/TiN/Ti(N,C)黑色硬质膜 [J]. 真空 与低温, 2006, 12(1): 15-22.
- [8] Strondl C, Carvalho N M, DeHosson J Th M, et al. Investigation on the formation of tungsten carbide in tungsten–containing diamond like carbon coatings [J].

Surface and coatings Technology 2003,162(2-3): 288-293.

- [9] Heister U, Krempel-Hesse J, Szczyrbowski J, et al. TwinMag II: Improving an advanced sputtering tool [J]. Vacuum 2000, 59(2-3): 424-430.
- [10] Singh V, Jiang J C, Meletis E I. Cr-diamond like carbon nanocomposite films: Synthesis Characterization and Properties [J]. Thin solid film. 2005, 489(1-2): 150- 158.
- [11] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- [12] Paik Namwoong. Raman and XPS studies of DLC films prepared by a magnetron sputter-type negative ion source [J]. Surface & Coatings Technology 2005, 200(7): 2170-2174.
- [13] Ha Peter C T, McKenzie D R, Bilek M M M. Raman spectroscopy study of DLC films prepared by RF plasma and filtered cathodic arc [J]. Surface & Coatings Technology. 30 October 2006 available online.
- [14] Tung Simon C, Gao Hong. Tribological characteristics and surface interaction between piston ring coatings and a blend of energy-conserving oils and ethanol fuels [J]. Wear, 2003,255(1-6)1276-1285.

2007 全国腐蚀研究与表面工程技术研讨会 11 月召开

由中国机械工程学会表面工程分会主办的全国腐蚀 研究与表面工程技术研讨会定于 2007 年 11 月 4~6 日在 长沙麓山宾馆召开。

征文范围:① 腐蚀与防护理论基础研究;② 管线的 腐蚀、失效分析等;③ 缓蚀材料的开发与应用(包括黑色 和有色金属的腐蚀与防护;金属缓蚀剂;化学清洗与水处 理技术等);④ 表面处理技术(包括金属与非金属电(刷)镀、 化学镀、涂料与涂装、金属表面高耐蚀耐磨技术);⑤ 表 面分析技术;腐蚀电化学与电化学测试技术;腐蚀试验方 法和标准;阴极保护阳极保护;安全评估和寿命预测。会议 附设:腐蚀与防护技术产品、设备展览。需要展示技术产 品的企事业单位请与秘书处联系。征文截止日期:题目和 摘要 2007 年 6 月 20 日;论文征文: 2007 年 8 月 20 日。 联系地址: (430030)湖北省武汉市宝丰二路 126 号 电话: (027)83641631 联系人:张帆 秦维