

# CrC 中间层碳含量对 CrC/a-C : H 涂层附着力的影响

黄志宏<sup>1</sup>, 杨豆<sup>2</sup>, 付德君<sup>2</sup>, 杨兵<sup>2</sup>

(1.温州职业技术学院, 浙江 温州 325035; 2.武汉大学, 武汉 430072)

**摘要:** **目的** 提高氢化非晶碳涂层的附着力, 研究不同碳含量的 CrC 中间过渡层对 CrC/a-C : H 涂层附着力的影响。**方法** 用反应磁控溅射结合射频 PECVD 方法制备 CrC/a-C : H 涂层, 通过调节 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量 (0、10、20、30 mL/min) 在高速钢基材上获得具有不同碳含量 CrC 中间层的 CrC/a-C : H 涂层。用压痕法和划痕法测量涂层的附着力, 并用拉曼光谱、原子力显微镜、扫描电镜和纳米压痕等方法对涂层进行表征。**结果** 随着中间层 CrC 碳含量的增加, 涂层的附着力先增加后减小, 当 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量为 20 mL/min 时, CrC/a-C : H 涂层具有最大的附着力, 划痕附着力为 70.5 N, 压痕附着力为 HF1, 此时涂层的硬度为 23.4 GPa, 表面光洁度为 RMS36.9 nm。通过高斯曲线拟合拉曼图谱得到 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 为 0.54, G 峰位置在 1535.9 cm<sup>-1</sup>。扫描电镜观察结果表明, CrC/a-C : H 涂层有两个明显的界面, 即基材/CrC 中间层界面与 CrC 中间层/a-C : H 顶层界面, 中间层 CrC 为柱状晶结构, a-C : H 顶层为玻璃态。**结论** CrC 中间层碳含量对 CrC/a-C : H 涂层的附着力有显著影响, 具有合适碳含量的 CrC 中间层有助于提高涂层的附着力, 当含碳量过高时, 中间层会由晶态转变为非晶态, 不利于承载来自于 a-C : H 顶层的薄膜内应力, 导致 CrC/a-C : H 涂层附着力急剧下降。CrC/a-C : H 涂层附着失效主要发在 CrC 中间层/a-C : H 顶层界面。CrC 中间层碳含量影响 CrC/a-C : H 涂层的光洁度, 相同 a-C : H 涂层工艺条件下, 光滑涂层具有更好的附着力。

**关键词:** CrC; a-C : H; 中间层; 附着力; 磁控磁射; PECVD

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)04-0168-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.04.024

## Effect of Carbon Content of CrC Interlayer on the Adhesion of CrC/a-C : H Coatings

HUANG Zhi-hong<sup>1</sup>, YANG Dou<sup>2</sup>, FU De-jun<sup>2</sup>, YANG Bing<sup>2</sup>

(1.Wenzhou Vocational and Technical College, Wenzhou 325035, China; 2.Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the adhesion of hydrogenated amorphous carbon coating on substrate and study the effect of CrC interlayer with different carbon contents on the adhesion of CrC/a-C : H coating. The CrC/a-C : H coatings were prepared by reactive magnetron sputtering combined with RF PECVD. The C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rate was adjusted (0, 10, 20, and 30 mL/min) to obtain CrC/a-C : H coatings with different carbon contents in the CrC interlayer. The adhesion of the coating was measured by indentation and scratching. The coatings were characterized by Raman, AFM, SEM and Nano-indentation methods. With the increasing of the C content in the CrC interlayer, the adhesion of the coating first increased and then decreased. When the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

收稿日期: 2019-02-20; 修订日期: 2019-03-13

Received: 2019-02-20; Revised: 2019-03-13

作者简介: 黄志宏 (1979—), 男, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为表面工程。邮箱: 13600045268@126.com

Biography: HUANG Zhi-hong (1979—), Male, Doctor, Research associate, Research focus: surface engineering. E-mail: 13600045268@126.com

flow rate was 20 mL/min, the CrC/a-C:H coating had the highest adhesion force; the scratch adhesion force was 70.5 N and the indentation adhesion force was HF1. At this point, the hardness of the coating was 23.4 GPa and the RMS surface roughness was 36.9 nm. The  $I_D/I_G$  obtained by Gaussian curve fitting Raman map was 0.54 and the G peak position was  $1535.9\text{ cm}^{-1}$ . The SEM image showed that the coatings had two clear observable interfaces, the substrate/CrC interlayer interface and the CrC interlayer/a-C:H top layer interface. The CrC interlayer of the CrC/a-C:H coating was a columnar crystal structure and the top layer a-C:H was amorphous. The carbon content of CrC interlayer has a significant effect on the adhesion of CrC/a-C:H coating. The appropriate carbon content of CrC interlayer helps to improve the adhesion of the coating. When the carbon content is too high, the interlayer will change from crystalline to amorphous, which is not conducive to carrying the internal stress of the film from a-C:H top layer, resulting in a sharp decline in the adhesion of CrC/a-C:H coating. The adhesion failure of CrC/a-C:H coating mainly occurs at the interface of CrC interlayer/a-C:H top layer. The carbon content of the CrC interlayer affects the roughness of the CrC/a-C:H coating. The adhesion of the coating is linearly related to the roughness. With different CrC interlayers for the same a-C:H layer, smoother CrC/a-C:H coatings have higher adhesion force.

**KEY WORDS:** CrC; a-C:H; interlayer; adhesion; magnetron sputtering; PECVD

非晶碳膜由  $sp^2$  和  $sp^3$  键杂化的碳原子形成的无序网络混合物组成<sup>[1]</sup>。膜的硬度、摩擦系数和耐磨性主要受  $sp^3/sp^2$  比例的影响<sup>[2]</sup>。由于非晶碳膜具有高硬度、低摩擦系数和低磨损率的特点,已被广泛应用于制造业中,以改善摩擦部件的性能<sup>[3]</sup>。非晶碳膜与工具基材的结合力受涂层应力和化学键的影响,非晶碳膜与金属基材之间存在较大的应力,由于内部价键类型不同,二者之间又不存在化学亲和,导致它们之间的结合力较低,容易在使用过程中出现剥离和脱落<sup>[4]</sup>。理论上,在金属基材与非晶碳膜之间插入一个在化学上与碳和基材都相容的中间层,可提高非晶碳膜的附着力<sup>[5]</sup>。这些中间层包括 Ti、Zr、W、Nb 和 Cr,以及它们相对应的碳化物<sup>[6]</sup>。另外,采用从金属到金属碳化物,最后再到纯碳的梯度中间层,可以进一步地减少碳膜与基材之间的残余应力,从而增强其对基材的附着<sup>[7-9]</sup>。

非晶碳膜根据成分中是否含氢可分为无氢碳膜(a-C)和氢化碳膜(a-C:H)两种<sup>[10]</sup>。无氢碳膜(硬度约为 15 GPa)可由溅射石墨靶形成,可以在磁控溅射装置中通过连续减小铬靶功率、增加石墨靶功率而形成无界面梯度过渡的 CrC/a-C 涂层,从而获得良好的膜基附着<sup>[11-13]</sup>。而氢化碳膜(硬度约为 25 GPa)则是通过甲烷或乙炔等反应气体在等离子体中裂解沉积(PECVD)形成的<sup>[14]</sup>,其附着力低于磁控溅射工艺制备的无氢碳膜。为了获得表面硬度高且附着良好的非晶碳膜,本研究拟采用磁控溅射结合 PECVD 方法沉积 CrC/a-C:H 涂层。其中,中间层选择 CrC 梯度过渡层,靠近基材一侧碳含量低,靠近 a-C:H 层一侧碳含量高。众所周知,磁控溅射工艺优选的气压和偏压在 0.5 Pa 和 100 V 左右,而 PECVD 非晶碳膜工艺在 1.0 Pa 和 1000 V 左右,因此,磁控溅射到 PECVD 工艺的过渡,不宜采用工艺参数平缓变化,而需采用突变。同时,根据梯度涂层设计的一般规律,要求在 CrC 过渡层外侧获得尽量高的含碳量与顶层

的非晶碳膜配合,然而为了避开反应磁控溅射工艺中靶中毒区间,CrC 层外侧含碳量必然显著低于顶层 a-C:H 层。磁控溅射结合 PECVD 方法沉积 CrC/a-C:H 涂层过程中工艺参数和膜层成分的突变,使得 CrC/a-C:H 涂层的层间结合对工艺参数变化非常敏感。因此,中间层结构设计和中间层沉积过程工艺参数控制对获得高硬且附着良好的 CrC/a-C:H 涂层意义重大,然而这方面的研究甚少。在这一背景下,本研究采用磁控溅射结合 PECVD 方法制备 CrC/a-C:H 涂层,通过调节工艺中  $C_2H_2$  流量,获得具有不同碳含量的 CrC 中间层,在此基础上,本文重点评估中间层碳含量对 CrC/a-C:H 涂层附着力的影响。

## 1 试验

### 1.1 涂层制备

采用 MDC600 真空镀膜装置沉积 CrC/a-C:H 涂层。装置配有可自由切换的直流和射频两种偏压电源,腔体内壁布置四个铬靶(纯度 99.95%),靶材后布置永磁体形成非平衡闭合磁场。涂层被沉积在 M2 高速钢试片上,试片硬度为 64HRC,粗糙度  $Ra=0.8$ 。镀膜装置按以下顺序运行:加热、等离子蚀刻、沉积 CrC 层、沉积 a-C:H 层和冷却。加热过程中,真空室用涡轮分子泵抽真空至  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa 以下,加热温度保持在 180 °C,以去除腔体内的水分和空气。在等离子蚀刻过程中,基底表面用  $Ar-H_2$  等离子体蚀刻 30 min。用磁控溅射方法沉积 CrC,阴极的功率密度为  $20\text{ W/cm}^2$ ,工作气体为 Ar,反应气体为  $C_2H_2$ , $C_2H_2$  流速被设定为 0(沉积层为纯 Cr)、10、20、30 mL/min,以改变 CrC 中的 C 含量。为了获得梯度过渡,先沉积纯 Cr 层,再逐渐增加  $C_2H_2$  流量至设定值并保持,其中纯 Cr 层、渐变层、CrC 层沉积时间分别为 10、20、30 min。为表述方便,将不同  $C_2H_2$  流量沉积的 CrC 依次标记为 CrC0、CrC10、CrC20 和 CrC30。用 RF-PECVD

方法沉积 a-C : H (在同一装置内), 偏压以射频方式运行, 频率为 13.56 MHz, 功率为 200 W, 偏压设定

为 -600 V, 电容匹配, a-C : H 膜的沉积时间为 2 h。所有沉积参数见表 1。

表 1 CrC 和 a-C : H 沉积参数  
Tab.1 Process parameters for the deposition of CrC and a-C : H

Process parameters	Pressure/Pa	Ar flow rate/(mL·min <sup>-1</sup> )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> flow rate/(mL·min <sup>-1</sup> )	Cathode power/(W·cm <sup>-2</sup> )	Bias voltage/V	Time/s
CrC	0.3	30~50	0, 0~10, 0~20, 0~30	20	-50 (DC)	2400
a-C : H	1.2		200~250		-600 (RF)	7200

## 1.2 性能测试及组织观察

1) 采用 RenishawRM-1000 型激光共聚焦拉曼光谱仪测量拉曼光谱, Ar 离子激光器, 波长为 514.5 nm, 扫描范围为 500~2000 cm<sup>-1</sup>。

2) 采用 MTS-Nano G200 纳米压痕仪在连续刚度模式下测定涂层的硬度。每个样品取 6 个点进行测量, 除去最大值和最小值, 取另外 4 个硬度值的平均值作为涂层硬度。

3) 采用安东帕 Revetest 薄膜划痕仪测试基体与涂层的结合力, 具体参数如下: 金刚石压头半径 200 μm, 起始载荷 1000 mN, 终止载荷 100 N, 加载速率 99 N/min, 划痕速度 3 mm/min, 划痕长度 3 mm。

4) 参照 VDI 标准 3198, 对涂层附着力进行定性测试。用 150 kg 载荷将锥度 120°、顶尖圆角半径为 0.1 mm 的钻石锥压入带涂层的金属基材, 用显微镜观察压痕周围裂纹和涂层剥落状况, 与标准图片进行比较, 确认附着力等级。

5) 采用 CSPM4000 型原子力显微镜 (AFM) 表征涂层表面形貌, 扫描面积为 10 μm×10 μm, 扫描频率为 5 Hz。

6) 采用场发射扫描电镜 (FESEM, zeiss SigmaHD) 表征截面微观形貌和测量涂层厚度。

## 2 结果及分析

### 2.1 CrC/a-C : H 涂层的结构分析

图 1a 是经过归一化处理后的拉曼图谱, 可知样品涂层是典型的非对称倾斜散射非晶碳结构<sup>[15-16]</sup>。以 CrC0、CrC10、CrC20 为中间层的 CrC/a-C : H 涂层的三张拉曼散射图谱基本重合, 即 CrC 中间层含碳量的变化不会影响顶层 a-C : H 的结构。而四张图谱中, CrC30/a-C : H 涂层有别于其他图谱的特点: 图谱在 1400 cm<sup>-1</sup> 附近有一个明显的台阶, 并且在 1550 cm<sup>-1</sup> 附近最高峰相比其他图谱向高波数方向偏移。根据前人研究结果, 针对非晶碳膜的拉曼图谱, 通常将图谱的非对称宽化峰通过高斯拟合分解为两个峰: 1580 cm<sup>-1</sup> 左右的非对称峰 (G 峰), 对应碳碳键的伸缩振动; 在 1350 cm<sup>-1</sup> 附近的肩峰 (D 峰), 对应碳环的呼吸振动。通过拉曼高斯拟合可以得到 D 峰与 G 峰强度比

和 G 峰位置,  $I_D/I_G$  和 G 峰位置变化可定性表征非晶碳膜中 sp<sup>3</sup> 和 sp<sup>2</sup> 含量的变化。将样品拉曼图谱在 900~1800 cm<sup>-1</sup> 扣除线性背底后用高斯曲线拟合, 得到的结果列于图 1b。CrC0、CrC10、CrC20、CrC30/a-C : H 涂层样品的  $I_D/I_G$  分别为 0.66、0.58、0.54 和 1.56, G 峰位置在 1538.6、1536.9、1535.9、1560.1 cm<sup>-1</sup>, 发现  $I_D/I_G$  和 G 峰位置相对应, 高的  $I_D/I_G$  对应高的 G 峰位置。CrC30/a-C : H 涂层样品的  $I_D/I_G$  和 G 峰位置明显高于其他样品, 其 G 峰与 D 峰分离且 G 峰向高波数方向偏移是明显的石墨化特征。

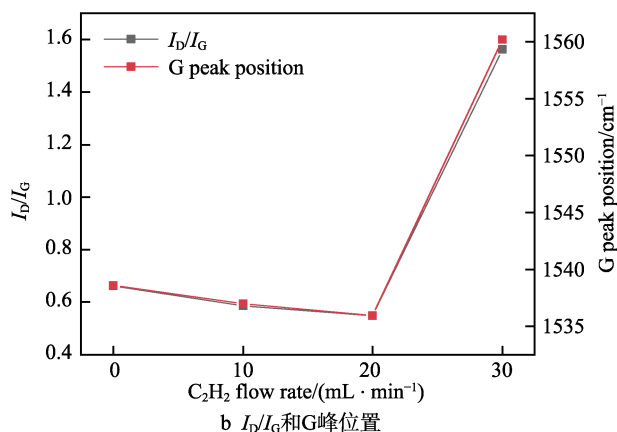
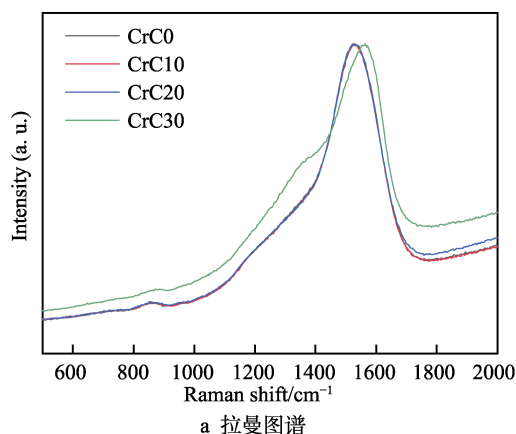


图 1 CrC/a-C : H 涂层的拉曼光谱分析  
Fig.1 Raman spectroscopy of CrC/a-C : H coatings:  
(a) Raman spectra, (b)  $I_D/I_G$  and G peak position

根据以上数据可以得出, 随着 CrC/a-C : H 涂层的中间层 CrC 含碳量的增加, 当含碳量低于某一特定值时, 涂层结构维持不变; 当中间层 CrC 含碳量高于

特定值后, CrC/a-C:H 涂层会发生石墨化。Martínez-Martínez 等<sup>[17]</sup>在研究 TiC/a-C 纳米复合涂层的结构对其力学性能和摩擦学性能的影响时观察到: 随着复合膜中碳含量的增加, 涂层微观结构从由多晶柱状结构演变为非晶态致密的 TiC/a-C 纳米复合材料结构。对于 CrC/a-C:H 涂层的结构随中间层含碳量增加, 早期保持稳定, 然后迅速石墨化这一现象, 认为从 CrC0 到 CrC30, 当 CrC 涂层中 C/Cr 比低于化学计量比(1:1)时, C 原子周围均为 Cr 原子, C 只能与 Cr 原子形成金属键合; 而当 CrC 涂层中 C/Cr 比超过化学计量时, 富余的 C 原子能彼此结合形成 C—C 共价键, 此时中间层薄膜会发生结构转变, 由缺 C 的 CrC 晶体转换成含 CrC 纳米晶的非晶碳膜。CrC30/a-C:H 涂层的石墨化特征是由于在中间层工艺中形成游离 C 的拉曼光谱与顶层 a-C:H 层叠加的效果, 而且富 C 的 CrC 层显示石墨化特征。

硬度是体现薄膜抵抗外来硬物压入其表面的能力。图 2 为 CrC/a-C:H 涂层的硬度。其中, 图 2a 是典型的连续刚度模式下纳米压痕硬度曲线(CrC0/a-C:H)。取涂层厚度约 10%处(~250 nm)的压痕硬度作为涂层硬度, 将有效的硬度值取平均后结果记

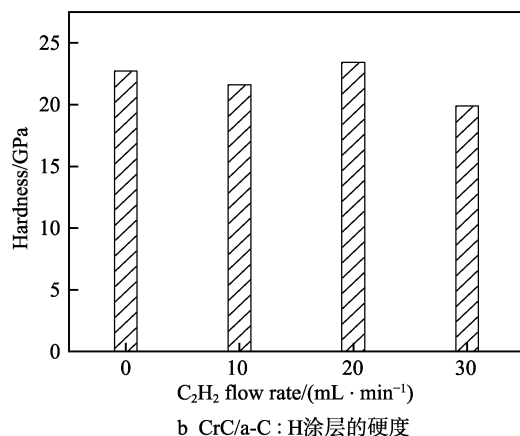
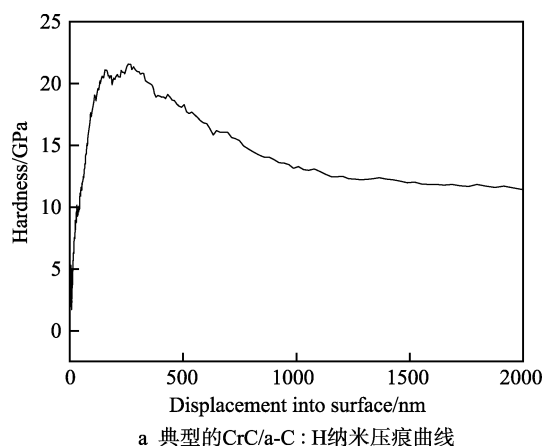


图 2 CrC/a-C:H 涂层的纳米硬度分析

Fig.2 Nanohardness analysis of CrC/a-C:H coatings: (a) typical nanoindentation curve of the CrC/a-C:H coatings, (b) hardness of the of CrC/a-C:H coatings

录于图 2b。CrC0、CrC10、CrC20、CrC30/a-C:H 涂层的硬度分别为 22.7、21.6、23.4、19.9 GPa。涂层硬度的偏差在工业应用的可接受范围内。值得一提的是, 在拉曼测试中呈现石墨化特征的 CrC30/a-C:H 涂层, 其硬度并未出现明显的下降, 这进一步说明, 石墨化特征出现在 CrC 中间层, 并未对顶层 a-C:H 的结构产生重要影响。

## 2.2 CrC/a-C:H 涂层附着力

图 3 是 CrC/a-C:H 涂层的划痕附着力分析。图 3a 是涂层的划痕照片, 可以看出, 在 CrC0 和 CrC30/a-C:H 涂层划痕的外侧有明显的片状剥落并显露出金属基底。CrC10 和 CrC20/a-C:H 涂层划痕外侧, 在高载荷阶段没有大面积的片状剥落。CrC10 和 CrC20/a-C:H 涂层的附着力优于 CrC0 和 CrC30/a-C:H 涂层。CrC0/a-C:H 涂层附着力差, 原因是其中间层实质上是纯 Cr 层, 当纯 Cr 层与顶层 a-C:H 结合时, 碳含量从 0 突变至 100% (不考虑轻元素 H 的影响), 这样的碳势突变, 显然没有 CrC 层过渡至 a-C:H 层碳势的变化来得平稳。当外界载荷发生变化时, 应力会集中在碳势突变的 Cr/a-C:H 界面, 从而使涂层剥离。CrC30/a-C:H 涂层附着力差, 原因在于 CrC30 中间层是含有 CrC 纳米晶粒的非晶碳层, 并且具有石墨化特征。虽然在 CrC30 层富含碳元素, 在成分上与顶层 a-C:H 过渡良好, 然而 CrC30 层的类石墨特性与 a-C:H 的类金刚石特性差异巨大, 因此在层结构上并不匹配。当外界载荷增加时, CrC30 层不能有效地将来至 a-C:H 层的应力向下传至基材, 而是倾向利用石墨层的滑移释放应力, 必然造成膜的脱落, 涂层失效。

参考 ISO20502 标准“由划痕试验测定陶瓷涂层附着力”, 针对 DLC 涂层, 将划痕测试时划痕内部出现连续延展性穿孔时的临界载荷  $L_c$  定义为涂层的附着力。CrC0/a-C:H、CrC10/a-C:H、CrC20/a-C:H 和 CrC30/a-C:H 涂层的附着力分别为 46.2、54.5、70.5、44.8 N, 结果显示在图 3b。

图 4 是采用压痕附着力方法测试的 CrC/a-C:H 涂层表面形貌。当洛氏压头压入涂层下的金属基材时, 压痕周围会因为塑性变形而拱起, 在涂层内部产生巨大的压应力, 当膜基界面能不足以抵抗这种压应力时, 膜基剥离产生新的表面释放能量。根据 VDI 标准 3189, 按压痕周围涂层剥落程度的不同, 可以将涂层附着力分为 HF1—HF6 六个等级。由图 4 可见, CrC0/a-C:H 涂层样品压痕周围大部分剥落, 小部分粘连, 附着力为 HF5; CrC10/a-C:H 涂层样品压痕周围有辐射状裂纹, 沿着裂纹和压痕有少量剥落, 涂层附着力为 HF2; CrC20/a-C:H 涂层样品压痕轮廓清晰, 未见剥落, 涂层附着力为 HF1; CrC30/a-C:H 涂层样品压痕周围完全剥落, 涂层附着力为 HF6。压

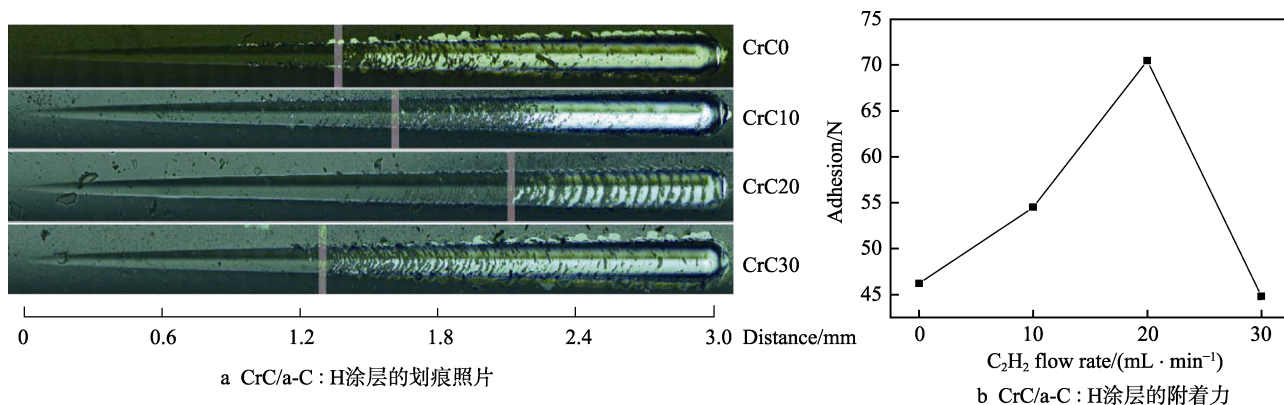


图3 CrC/a-C:H涂层的划痕附着力分析

Fig.3 Scratch adhesion analysis of CrC/a-C:H coatings: (a) scratch image of the CrC/a-C:H coatings, (b) adhesion of the of CrC/a-C:H coatings

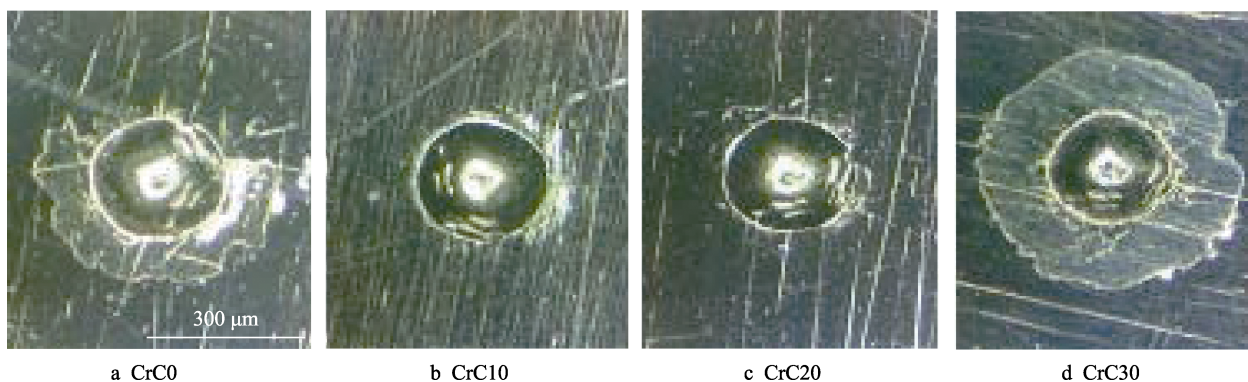


图4 CrC/a-C:H涂层的压痕附着力分析

Fig.4 Indentation adhesion analysis of CrC/a-C:H coatings

痕附着力测试与划痕附着力测试结果符合良好,进一步验证了CrC/a-C:H涂层的中间层CrC碳含量过高或过低都不利于涂层的附着。

进一步观察压痕周围剥离后底层颜色发现:CrC30/a-C:H涂层样品剥离后,界面呈现灰黑色,该颜色比a-C:H层的黑色要浅,比金属基材的亮白色要深,说明涂层是从中间层CrC层与顶层a-C:H层的界面处剥离,涂层剥离后呈现出的是CrC层。对于CrC0/a-C:H涂层样品,剥离后的界面为亮白色。由于CrC0/a-C:H涂层的中间层实为纯Cr层,而纯Cr层与基材层颜色相近,无法通过剥落处的颜色去鉴别界面材料的化学成分。可以通过置换反应的颜色变化来判断界面材料的成分,反应方程式为 $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Cu} \downarrow$ 。由于腐蚀电位有 $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Fe}$ ,当剥离处呈现出金属基材时,基材中的主要合金元素铁可以置换 $\text{CuSO}_4$ 溶液中的铜而显红色;当剥离处为Cr层时,则不会发生置换反应。将 $\text{CuSO}_4$ 溶液滴在CrC0/a-C:H涂层样品的压痕剥离处,静置1 min后洗净,剥落处不变色,说明CrC0/a-C:H涂层从中间铬层与顶层a-C:H的界面处剥离。

综合CrC0和CrC30/a-C:H涂层样品的压痕剥

离状况,可知当承受载荷时,CrC/a-C:H涂层易于从中间层与顶层的界面而不是中间层与金属基材的界面处剥离。

### 2.3 CrC/a-C:H涂层的表面与截面形貌

图5是CrC/a-C:H涂层表面形貌AFM分析。图5a是CrC/a-C:H涂层表面AFM图片,可以看出涂层的粗糙度大小依次为 $\text{CrC0} > \text{CrC30} > \text{CrC10} > \text{CrC20}$ 。对图片中大于100 nm的团簇数量和直径进行统计,CrC0/a-C:H、CrC10/a-C:H、CrC20/a-C:H和CrC30/a-C:H涂层表面团簇的平均直径分别为278、187、184、193 nm,相应的涂层均方根粗糙度为268.1、64.2、36.9、92.4 nm,结果记录在图5b。随着中间层工艺中含碳量的增加,早期涂层粗糙度逐渐变小,这是由于碳原子细化CrC晶粒的作用所致。Keuneeke等<sup>[18]</sup>在采用反应磁控溅射制备CrC/a-C:H涂层的研究中发现,随着碳含量的增加,涂层表面变得更加光滑。当含碳量进一步增加时,由于中间层形成石墨化的CrC,这种结构的中间层不能均匀传递顶层a-C:H的应力,应力不均匀的释放会在a-C:H形成微观褶皱,导致涂层的粗糙度变大。WOLFGANG等<sup>[19]</sup>将类



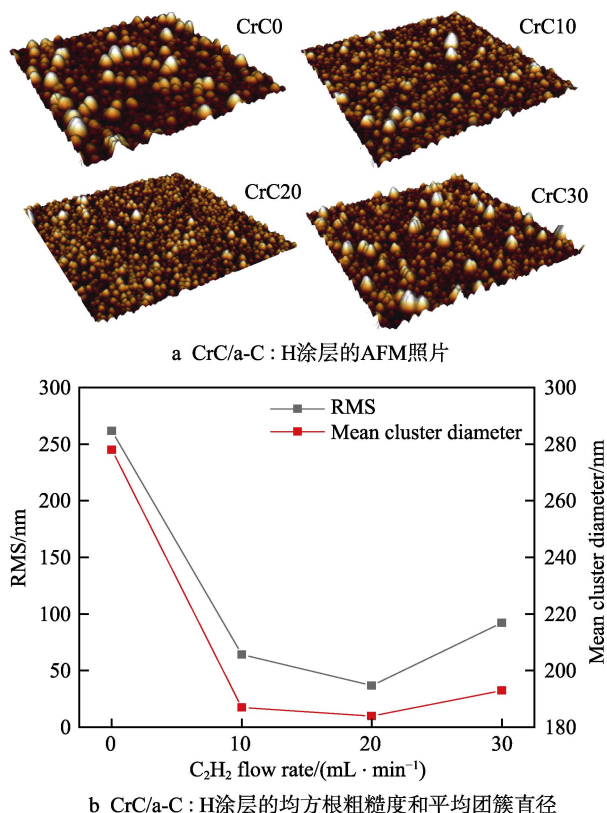


图 5 CrC/a-C:H 涂层的表面形貌 AFM 分析

Fig.5 AFM analysis for surface morphologies of CrC/a-C:H coatings: (a) AFM image of CrC/a-C:H coatings, (b) RMS and mean cluster of CrC/a-C:H coatings

似的表面粗化现象归因于生长缺陷随膜厚增加而增加。对比图 5b 和图 3b 发现, CrC/a-C:H 涂层的表面粗糙度与附着力有很好的对应关系: CrC/a-C:H 涂层表面越光滑, 附着力越好。

图 6 是 CrC20/a-C:H 涂层的截面电镜照片。照片最底部为金属基材, 顶层是 a-C:H 层, 中间是 CrC 过渡层。整个膜系有两个清晰的界面: 基材/CrC 中间层、CrC 中间层/a-C:H 顶层。CrC 中间层呈柱状晶结构, 有清晰的纵向条纹。从制备工艺可知, CrC 中间层实际又可分为三层: 纯 Cr 层、梯度 CrC 层和 CrC 层, 而照片中 CrC 中间层内部界面不可见, 而且从下至上, 颜色逐渐变浅, 这预示着 C 含量的增加。a-C:H 顶层呈现玻璃态, 表面光滑平整。整个膜系结构致密, 层间结合良好。

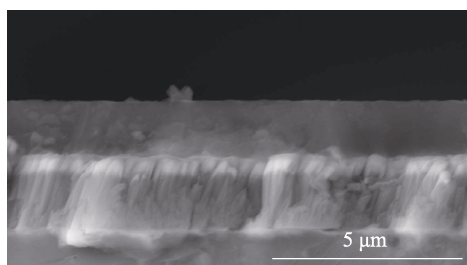


图 6 CrC/a-C:H 涂层的截面形貌 SEM 分析

Fig.6 Cross-section morphologies of CrC/a-C:H coatings

### 3 结论

1) CrC 中间层碳含量对涂层附着力有显著影响, 随着碳含量的增加, 涂层的附着力呈现抛物线型变化, 碳含量过少或过多的 CrC 中间层皆不利于顶层 a-C:H 的附着, 划痕法附着力测试和压痕法附着力测试所得数据规律相符。实验中当 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量为 20 mL/min 时, 涂层具有最大的附着力, 划痕测试结果为 70.5 N, 压痕测试结果为 HF1。

2) 电镜照片显示涂层有两个明显可观察的界面, 即基材/中间层界面和 CrC 中间层/a-C:H 顶层界面, 所有界面中最薄弱的环节为 CrC 中间层与 a-C:H 顶层界面。

3) 涂层的附着力与光洁度存在线性对应关系, 在不同 CrC 中间层和同样 a-C:H 层工艺条件下, 附着力好的涂层同时会更加光滑。

### 参考文献:

- [1] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials science and engineering reports, 2002, 37(4-6): 129-281.
- [2] BEWILOGUA K, HOFMANN D. History of diamond-like carbon films—from first experiments to worldwide applications[J]. Surface and coatings technology, 2014, 242(15): 214-225.
- [3] HÉAU C. DLC films in mechanical, manufacturing industry[C]//Tribology of diamond-like carbon films—fundamentals and applications. New York: Springer, 2008: 469-483.
- [4] HOLLECK H. Material selection for hard coatings[J]. Journal of vacuum science and technology, 1986, 4(6): 2661-2669.
- [5] CEMIN F, BIM L T, LEIDENS L M, et al. Identification of the chemical bonding prompting adhesion of a-C:H thin films on ferrous alloy intermediated by a SiC<sub>x</sub>:H buffer layer[J]. ACS applied materials and interfaces, 2015, 7(29): 15909-15917.
- [6] PAULEAU Y. Residual stresses in DLC films and adhesion to various substrates[C]//Tribology of diamond-like carbon films—fundamentals and applications. New York: Springer, 2008: 102-136.
- [7] VOEVODINA A, CAPANOM A, LAUBES J P, et al. Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti-C thin films[J]. Thin solid films, 1997, 298(1-2): 107-115.
- [8] STÜBER M, ULRICH S, LEISTE H, et al. Graded layer design for stress-reduced and strongly adherent superhard amorphous carbon films[J]. Surface and coatings technology, 1999(116-119): 591-598.
- [9] LEE K R, EUN K Y, KIM I, et al. Design of W buffer

- layer for adhesion improvement of DLC films on tool steel[J]. Thin solid films, 2000(377-378): 261-268.
- [10] VETTER J. 60 years of DLC coatings: historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications[J]. Surface and coatings technology, 2014, 257(25): 213-240.
- [11] BUGAEV S P, PODKOVYROV V G, OSMOKOV K V, et al. Ion assisted pulsed magnetron sputtering deposition of Ta-C films[J]. Thin solid films, 2001, 389(1-2): 16-26.
- [12] DEKOVEN B M, WARD P R, WEIS R E, et al. Carbon thin film deposition using high power pulsed magnetron sputtering[J]. SVC annual technical conference proceedings, 2003(46): 158-165.
- [13] SARA KINOS K, BRAUN A, ZILKENS C, et al. Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films[J]. Surface and coatings technology, 2012, 206(10): 2706-2710.
- [14] CATHERINE Y. Preparation techniques for diamond-like carbon[C]//Diamond and diamond-like films and coatings. New York: Plenum press, 1991: 193-228.
- [15] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. Physical review B: Condensed matter, 2000, 61(20): 14095-14107.
- [16] CASIRAGHI C, FERRARI A C, ROBERTSON J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons[J]. Physical review B: Condensed matter, 2005, 72(8): 85401-85409.
- [17] MARTÍNEZ M, LÓPEZ C, FERNÁNDEZ A, et al. Influence of the microstructure on the mechanical and tribological behavior of TiC/a-C nanocomposite coatings[J]. Thin solid films, 2009, 517(5): 1662-1671.
- [18] KEUNECKE M, BEWILOGUA K, BECKER J, et al. CrC/a-C:H coatings for highly loaded, low friction applications under formulated oil lubrication[J]. Surface and coatings technology, 2012, 207: 270-278.
- [19] WOLFGANG T, NELSON F L D, DOMINIC S. Tribomechanical properties of CrC/a-C thin films sequentially deposited by HIPIMS and MFMS[J]. Surface and coatings technology, 2018, 335: 173-180.