

偏压对 DLC 薄膜结构及摩擦学性能的影响

刘长鑫^a, 李璐璐^a, 王少峰^a, 杨庆祥^b, 周野飞^{a,b}

(燕山大学 a.机械工程学院 b.亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: **目的** 通过调节偏压, 改善无氢 DLC 薄膜的微观结构, 提高其力学性能和减摩抗磨性能。**方法** 采用离子束辅助增强磁控溅射系统, 沉积不同偏压工艺的 DLC 薄膜。采用原子力显微镜 (AFM) 观察薄膜表面形貌, 采用拉曼光谱仪对薄膜的微观结构进行分析, 采用纳米压痕仪测试薄膜硬度及弹性模量, 采用表面轮廓仪测定薄膜沉积前/后基体曲率变化, 并计算薄膜的残余应力, 采用大载荷划痕仪分析薄膜与不锈钢基体的结合力, 采用 TRB 球-盘摩擦磨损试验机评价薄膜的摩擦学性能, 采用白光共聚焦显微镜测量薄膜磨痕轮廓, 并计算薄膜的磨损率。**结果** 偏压对 DLC 薄膜表面形貌、微观结构、力学性能、摩擦学性能都有不同程度的影响。偏压升高导致碳离子能量升高, 表面粗糙度呈现先减小后增加的趋势, -400 V 的薄膜表面具有最小的表面粗糙度且 C—C sp^3 键含量最多, 这也导致了此偏压下薄膜的硬度最大。薄膜的结合性能与碳离子能量大小呈正相关, -800 V 时具有 3.98 N 的最优结合性能。不同偏压工艺制备的薄膜摩擦系数随湿度的增加, 均呈现减小的趋势, 偏压为 -400 V 时, 薄膜在不同湿度环境中均显示出最优的摩擦学性能。**结论** 偏压为 -400 V 时, DLC 薄膜综合性能最优, 其表面粗糙度、硬度、结合力和摩擦系数分别为 2.5 nm、17.1 GPa、2.81 N 和 0.11。

关键词: DLC 薄膜; 磁控溅射沉积; 偏压; 微观结构; 耐磨性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)03-0141-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.03.018

Effect of Bias on Structure and Tribological Properties of Diamond-like Carbon Films

LIU Chang-xin^a, LI Lu-lu^a, WANG Shao-feng^a, YANG Qing-xiang^b, ZHOU Ye-fei^{a,b}

(a.School of Mechanical Engineering, b.State Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

ABSTRACT: The work aims to refine the microstructure and improve the mechanical properties and anti-friction and anti-wear properties of the hydrogen-free diamond-like carbon (DLC) films by adjusting the bias. Ion beam assisted magnetron sputtering

收稿日期: 2019-06-10; 修订日期: 2020-02-04

Received: 2019-06-10; Revised: 2020-02-04

基金项目: 国家自然科学基金 (51705447, 51905466); 河北省高等学校青年拔尖人才计划 (BJ2019058)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51705447, 51905466), Youth Top Talent Project of Hebei Province Higher Education (BJ2019058)

作者简介: 刘长鑫 (1988—), 男, 硕士, 实验师, 主要研究方向为摩擦学。

Biography: LIU Chang-xin (1988—), Male, Master, Experimentingist, Research focus: tribology.

通讯作者: 周野飞 (1985—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面工程与摩擦学。邮箱: yfzhou@ysu.edu.cn

Corresponding author: ZHOU Ye-fei (1985—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering and tribology. E-mail: yfzhou@ysu.edu.cn

引文格式: 刘长鑫, 李璐璐, 王少峰, 等. 偏压对 DLC 薄膜结构及摩擦学性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 141-147.

LIU Chang-xin, LI Lu-lu, WANG Shao-feng, et al. Effect of bias on structure and tribological properties of diamond-like carbon films[J]. Surface technology, 2020, 49(3): 141-147.

system was used to deposit DLC films with different bias. The surface morphology was observed by atomic force microscope (AFM), microstructure was analyzed by Raman spectrometer, hardness and elastic modulus were tested by nano-indentation apparatus, change of substrate curvature before and after deposition was measured by surface profiler and residual stress was calculated, binding force between films and stainless steel substrate was investigated by large load scratch tester, tribological properties of films were evaluated by TRB ball-plate friction and wear tester and profile of the film wear marks was measured by white light confocal microscope and the wear rate of the film was calculated. The bias had different effects on the surface morphology, microstructure, mechanical properties and tribological properties of DLC films. The increased bias lead to the increase of carbon ion energy and the surface roughness firstly decreased and then increased. When the bias was -400 V , the surface roughness of the DLC film reached the minimum and the $\text{C}-\text{C sp}^3$ bond content was up to the maximum, which lead to the maximum hardness at this bias. The binding performance of the film was positively correlated with the carbon ions energy, and the optimal binding performance was 3.98 N when the bias was -800 V . The friction coefficient of the DLC film under different bias decreased obviously with the increased humidity. When the bias was -400 V , the DLC films showed the best friction properties in different humidity environment. When the bias is -400 V , the DLC film has the best comprehensive performance, and its surface roughness, hardness, binding force and friction coefficient are 2.5 nm , 17.1 GPa , 2.81 N and 0.11 respectively.

KEY WORDS: DLC film; magnetron sputtering deposition; bias; microstructure; wear resistance

类金刚石 (Diamond-like Carbon, DLC) 薄膜是一类由石墨结构的 sp^2 杂化碳原子和金刚石结构的 sp^3 杂化碳原子混合在一起, 组成的三维网状结构的亚稳态无定形碳^[1-2]。因其具有高硬度^[3]、高弹性模量、高热导率^[4]、低摩擦系数^[5]、低介电常数和高耐磨性, DLC 薄膜在机械^[6-7]、电子、航空航天^[8]、生物医学^[9-10]、光学^[11]和化工^[12]等多个领域拥有广阔的应用前景。

DLC 薄膜的制备方法和工艺参数对其结构和性能影响显著。自从 Aisenberg 和 Chabot^[13]通过离子束沉积 (Ion beam deposition, IBD) 的方法制备出类金刚石薄膜以来, 国内外学者对类金刚石薄膜的制备技术进行了深入地研究。传统的平衡磁控溅射技术由于磁力线的闭合, 使等离子体主要集中在靶材附近, 很少有离子和电子撞击基体, 这也使得薄膜相对疏松。为了解决这一不足, 非平衡磁控溅射技术应运而生^[14]。该技术通过磁场设计使靶材外环磁场强度高于芯部, 并且磁力线没有完全闭合, 部分磁力线延伸到基体表面, 使等离子体能沿着磁力线逸出靶材表面, 到达基体表面, 增加了离子束流密度^[15]。据此, 国内外许多学者对非平衡磁控溅射技术沉积 DLC 薄膜进行了研究。其中, An 等人^[16]探究了不同高能脉冲偏压制备的 DLC 薄膜的结构和摩擦学性能, 并通过适当调节 sp^3 的含量, 获得磨损率、摩擦系数分别为 $0.86 \times 10^{-15}\text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 和 0.12 的 DLC 薄膜。Liu 等人^[17]研究表明, DLC 薄膜在不同气压 ($0.8 \sim 1.4\text{ Pa}$) 下的摩擦系数最低为 0.25 。Bernd 等人^[18]的研究表明, 不同的润滑油条件对 DLC 薄膜的摩擦学性能有很大影响。类比上述研究可知, 沉积偏压和气压对 DLC 薄膜沉积离子能量的调控以及应用环境, 对其结构和摩擦学性能的改变有很大的影响。在非平衡磁控溅射的

基础上, 采用离子束辅助增强可以进一步提高氩气电离率, 再以高能 Ar^+ 轰击碳靶, 可提高薄膜沉积效率和致密度。

此外, DLC 薄膜的摩擦学行为与环境湿度密切相关^[16], 但目前学者对此方面的研究较少, 鉴于 DLC 薄膜在不同湿度环境下的摩擦学性能对拓展该薄膜的应用具有重要意义, 本文采用离子束辅助增强磁控溅射技术沉积 DLC 薄膜, 研究不同基体偏压对薄膜的微观结构、力学性能和摩擦学性能的影响及变化规律。在此基础上, 考察不同基体偏压工艺制备的 DLC 薄膜分别在 $20\% \pm 3\%$ 、 $50\% \pm 3\%$ 、 $80\% \pm 3\%$ 环境湿度下的摩擦学性能。

1 试验

1.1 薄膜制备

采用离子束辅助增强磁控溅射系统制备 DLC 薄膜, 溅射电源选用直流磁控溅射电源, 靶材选用纯度 99.99% 的石墨靶 ($85\text{ mm} \times 245\text{ mm} \times 10\text{ mm}$), 工作气体采用纯度为 99.99% 的 Ar 气。为表征薄膜结构和性能, 分别选用抛光的硅片 P(100) 和 304 不锈钢片作为基体材料。镀膜前, 先将基体在酒精中超声波清洗 15 min , 并用干燥 N_2 将基体吹干后装入腔体样品架, 基体与靶材的靶基距为 100 mm 。将腔体预抽真空至 $1.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。在偏压为 -300 V 的条件下, 利用离子束离化 Ar 气进行基体的刻蚀清洗, 以去除基体表面残留的大颗粒杂质及氧化污染物, 同时改善基体表面粗糙度。采用腔体气压为 $6.0 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ 、Ti 靶电流为 3 A 的工艺参数沉积 Ti 过渡层。随后进行不同偏压工艺的 DLC 薄膜制备, 具体沉积工艺参数如表 1 所示。

表 1 DLC 薄膜沉积工艺参数
Tab.1 Deposition process parameters of DLC films

Parameters	a	b	c	d
Time/min	200	200	200	200
Bias/V	-200	-400	-600	-800
Ion beam voltage/V	1300	1300	1300	1300
C target current/A	3	3	3	3
Ar gas flow/(mL·min ⁻¹)	25	25	25	25

1.2 测试与表征

采用 CSPM 4000 型原子力显微镜 (AFM) 对薄膜表面形貌进行观察。采用激光波长为 532 nm 的 Xplora plus 拉曼光谱仪对薄膜的微观结构进行测试, 信号收集范围为 800~1900 cm⁻¹。采用 CPX-NHT² 纳米压痕仪测试薄膜的硬度和弹性模量, 为了减小基体硬度对薄膜测量结果的影响, 控制 Berkovich 压头最大压入深度小于薄膜厚度的十分之一。用大载荷划痕仪分析薄膜与基体的结合力, 试验采用曲率半径为 200 μm 的 120°锥金刚石压头, 在划痕过程中, 法向载荷从 1 N 增加至 20 N, 加载速率为 0.5 N/s, 划痕长度为 2 mm。将薄膜首次剥落时的载荷定义为薄膜的临界载荷 L_{C2} , 以此来表征薄膜的结合力。采用 Alpha-Step D-500 表面轮廓仪测试薄膜沉积前后基体曲率变化, 并采用 Stoney 公式进行残余应力计算。

采用 TRB 球-盘摩擦磨损试验机, 评价室温大气环境及不同湿度环境下 DLC 薄膜的摩擦学性能。采用 GRZ5601 分流法湿度发生器, 控制摩擦过程的环境湿度分别为 20%±3%、50%±3%和 80%±3%。摩擦磨损实验后, 利用白光共聚焦显微镜测量薄膜磨痕轮廓, 并利用公式 $K=V/(F \cdot S)$ 计算薄膜的磨损率。

2 结果与讨论

2.1 偏压对 DLC 薄膜表面形貌的影响

不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜表面形貌如图 1 所示。从图中可以看出, 随着偏压的增加, DLC 薄膜的表面粗糙度先降低后升高。偏压为-200 V 时, DLC 薄膜的表面粗糙度为 3.33 nm。较小的偏压对基片热效应影响并不显著, 薄膜沉积时, 碳粒子扩散能力受到限制, 使薄膜表面存在微孔洞, 表面粗糙。当偏压为-400 V 时, DLC 薄膜的表面粗糙度减小至 2.5 nm。对比偏压为-200 V 的薄膜样品, 偏压增加至-400 V 时, 由于溅射离子的能量增加, 薄膜沉积时, 碳粒子扩散更加充分, 在一定程度上降低了微孔洞的出现, 使薄膜更加致密, 从而获得了较小的表面粗糙度。当偏压继续增加至-600 V 及-800 V 时, DLC 薄膜的表面粗糙度分别为 4.37 nm 和 6.01 nm。偏压的继续增大导致碳离子能量升高, 沉积过程中对基体的

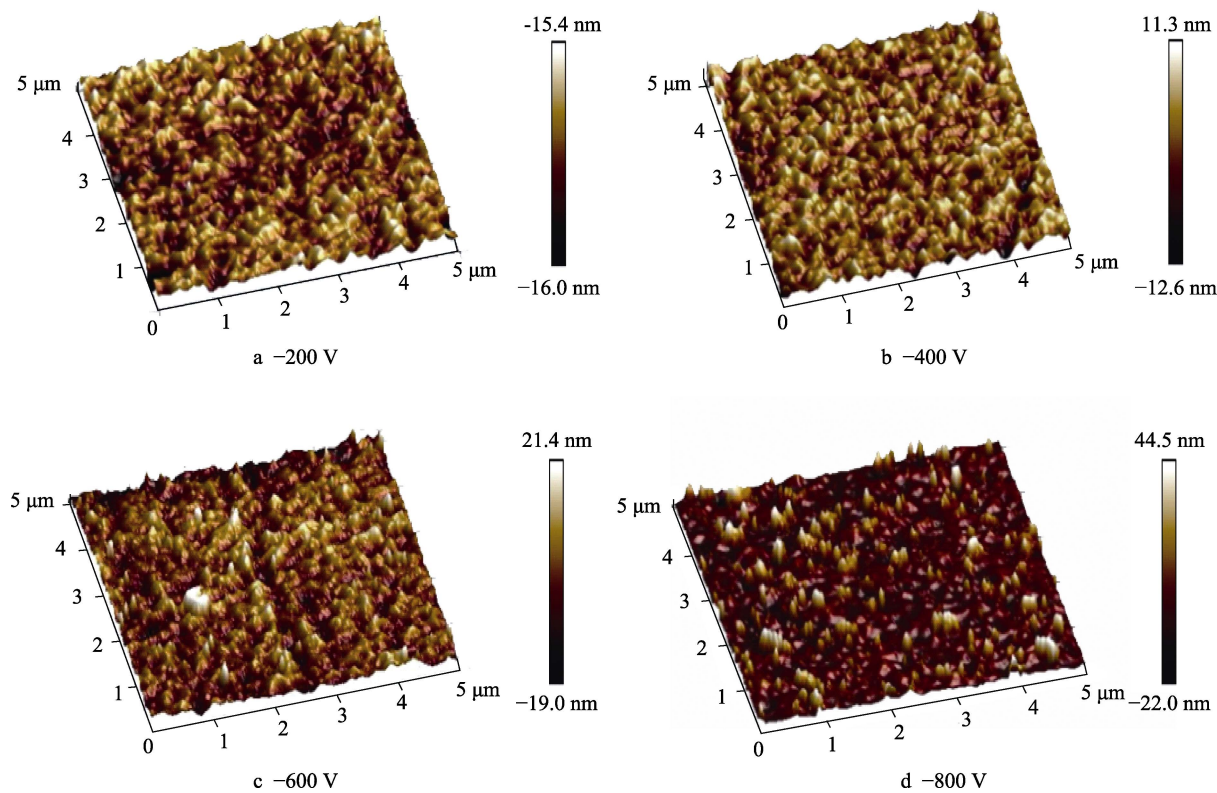


图 1 不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜的 AFM 图
Fig.1 AFM morphology of DLC films prepared at different bias processes

刻蚀作用增强,破坏了碳网状结构形态,导致 DLC 薄膜的表面粗糙度增大^[19]。此外,基体温度升高产生的热峰效应也是薄膜表面粗糙度增加的原因。

2.2 偏压对 DLC 薄膜结构的影响

不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜的拉曼图谱及 Gaussian 拟合结果如图 2 所示。由图中可以看出,不同偏压工艺所制备的 DLC 薄膜的拉曼光谱均在 800~1900 cm^{-1} 范围内形成了一个宽峰,表现出典型的 DLC 薄膜拉曼光谱特征。利用 Gaussian 函数对测试结果进行拟合,可将其分解为仅显示出环状形式的 C—C sp^2 键的呼吸振动模式的 D 峰和显示出链状或芳香环状形式的 C—C sp^3 键的伸缩振动模式的 G 峰。利用 I_D 值和 I_G 值分别表示 D 峰和 G 峰,通过统计可以看出,随偏压不断增加, G 峰峰位和 I_D/I_G 值都出

现了先减小后增加的变化趋势。

当偏压从 -200 V 增加到 -400 V 时, DLC 薄膜的 G 峰峰位从 1525.75 cm^{-1} 减小至 1513.19 cm^{-1} , I_D/I_G 值从 2.37 降低至 1.84; 偏压继续增加至 -600 V 和 -800 V 时, G 峰峰位分别增加至 1521.94 cm^{-1} 和 1529.27 cm^{-1} , I_D/I_G 值分别增加至 2.82 和 3.63。偏压增加至 -400 V 时,薄膜 C—C sp^3 键含量增加,这与薄膜力学性能的改变密切相关。当偏压继续增加至 -600 V 和 -800 V 时,沉积过程中碳离子能量进一步升高,使 DLC 薄膜内部原子发生局域结构和应力弛豫,促使部分 sp^3 杂化键转变为 sp^2 杂化键。对谱图的半高宽进行分析可知,此偏压工艺下, DLC 薄膜 G 峰的半高宽先增大后减小。这一结果表明, DLC 薄膜中 sp^2 团簇尺寸先降低后增加, sp^2 团簇键角混乱度则先升高后降低。

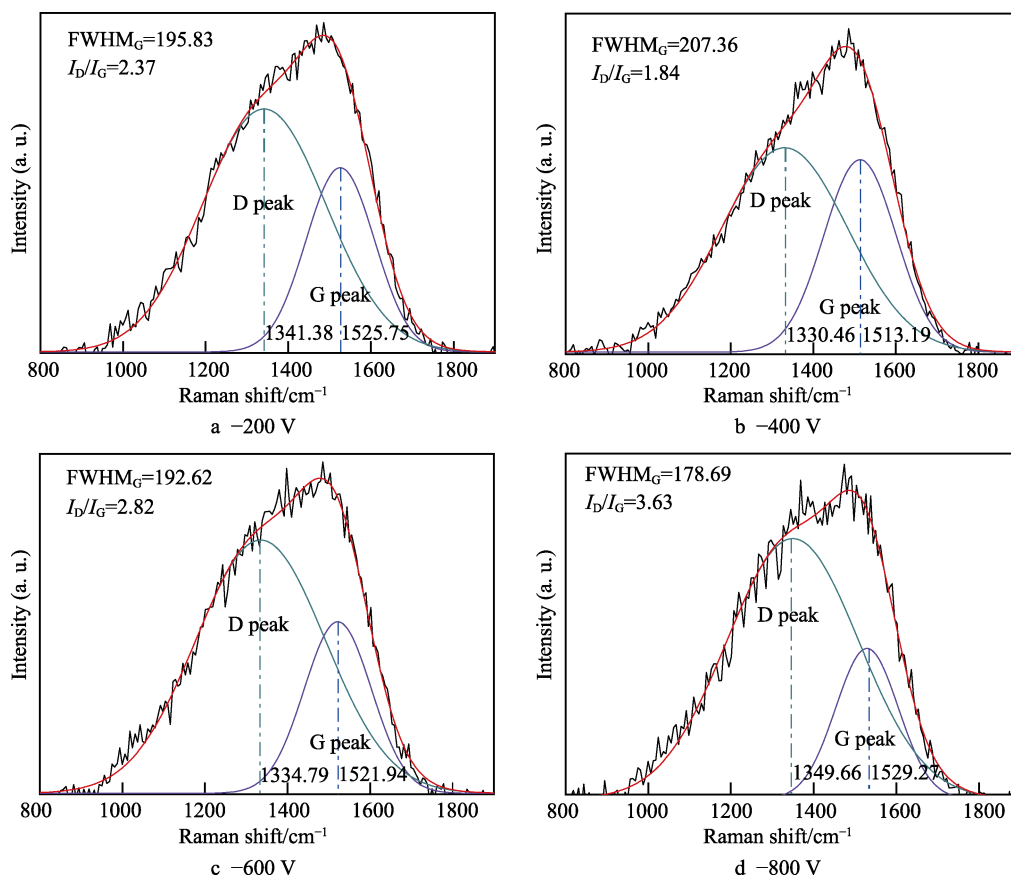


图 2 不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜的拉曼图谱及 Gaussian 拟合结果
Fig.2 Raman diagram and Gaussian fitting results of DLC films at different bias processes

2.3 偏压对 DLC 薄膜力学性能的影响

不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜的硬度和弹性模量如图 3 所示。由图中可以看出,随着偏压的增加, DLC 薄膜的硬度和弹性模量呈现先升高后降低的趋势。当偏压为 -200 V 时,薄膜的硬度和弹性模量分别为 (16.3 ± 0.7) GPa 和 (180 ± 3) GPa。当偏压为 -400 V 时,薄膜的硬度和弹性模量显著增加且达到最大值,

其值分别为 (17.1 ± 0.5) GPa 和 (192 ± 4) GPa。当偏压继续增大至 -600 V 和 -800 V 时,薄膜硬度分别为 (12.1 ± 1.2) GPa 和 (10.2 ± 0.6) GPa,弹性模量分别为 (167 ± 8) GPa 和 (145 ± 3) GPa。综合 DLC 薄膜结构和表面形貌结果可知,当偏压为 -400 V 时,薄膜 sp^3 杂化键含量最多,这有利于提高薄膜的硬度和弹性模量。与此同时,薄膜的表面粗糙度低,这有利于减小硬度测量时的误差范围。随偏压继续增大,薄膜中 sp^3 杂

化键含量逐渐减少,表现出石墨化趋势。因此,过高的偏压导致 DLC 薄膜的硬度和弹性模量降低。

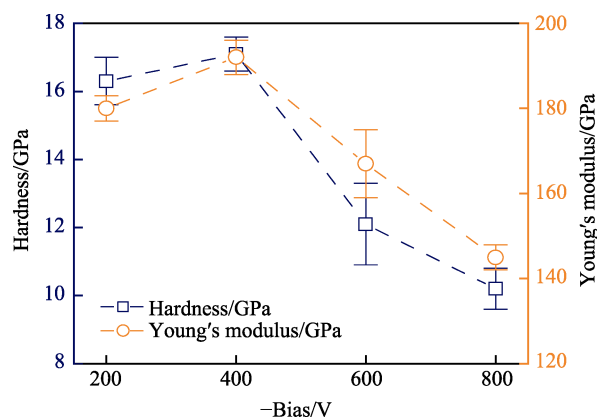


图 3 不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜的硬度和弹性模量
Fig.3 Hardness and elastic modulus of DLC films at different bias processes

不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜与 304 不锈钢基体的结合力和薄膜内应力如图 4 所示, DLC 薄膜划痕形貌如图 5 所示。从图中可以看出,随偏压的增加, DLC 薄膜的结合力逐渐增加。较小的偏压使沉积过程中碳粒子能量过低,沉积过程中与基体的结合力较差。当偏压逐渐升高至-800 V 时, DLC 薄膜的结合力明显提升。当偏压为-800 V 时,薄膜与 304 不锈钢基体的临界载荷 L_{C2} 达到最大值,为 3.98 N。这一结果主要取决于以下两方面:一方面,薄膜内应力的下降有助于提升其与基体的结合力;另一方面,沉积

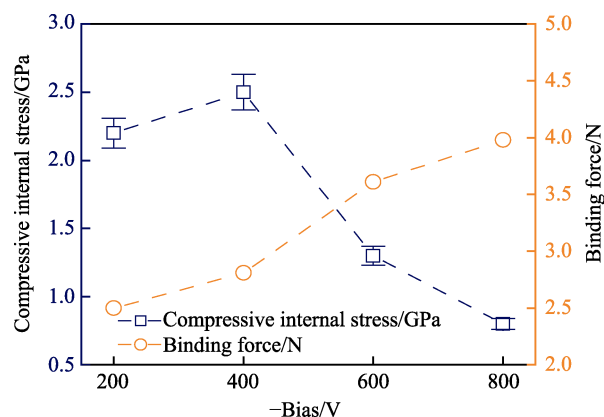


图 4 不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜的结合力和内应力
Fig.4 Binding force and internal stress of DLC films at different bias processes

粒子能量随偏压升高而升高,粒子对表面有强烈的轰击作用,有助于促进薄膜与基体的结合,提高薄膜的结合力。

内应力方面,随着偏压的升高, DLC 薄膜的内应力先升高后降低。当偏压为-200 V 时,薄膜的内应力为 (2.2 ± 0.11) GPa。当偏压增加至-400 V 时,薄膜的内应力明显升高,达到 (2.5 ± 0.13) GPa。当偏压继续升高至-600 V 和-800 V 时,薄膜的内应力显著降低,其值分别为 (1.3 ± 0.07) GPa 和 (0.8 ± 0.04) GPa。偏压变化引起 DLC 薄膜中 sp^3 键相对含量及 sp^2 团簇键角混乱度的变化,是薄膜内应力改变的主要原因。当偏压过大时, DLC 薄膜中 sp^3 键含量显著降低, sp^2 团簇键角混乱度逐渐减小, DLC 薄膜出现石墨化趋

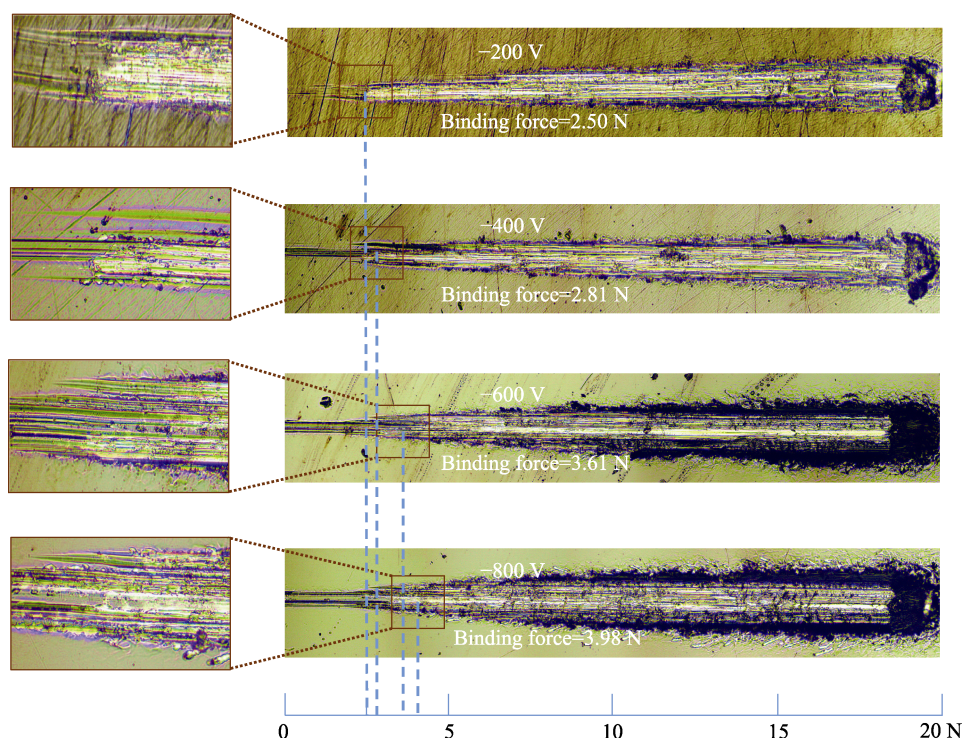


图 5 不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜的划痕形貌
Fig.5 Scratch morphology of DLC films at different bias processes

势, DLC 薄膜内应力随之降低。这一结果与 Davis 提出的薄膜应力大小模型相符合^[20]。

2.4 偏压对 DLC 薄膜摩擦学性能的影响

在室温大气环境中,对不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜进行摩擦学评价,其摩擦系数随时间的变化曲线如图 6 所示。从图中可以看出,在摩擦过程中,薄膜经历跑和期后达到平稳。当偏压为-200 V 和-400 V 时,薄膜的硬度较高,对磨副钢球压入基体深度浅,摩擦系数相对更低。在此偏压工艺条件下,薄膜的表面粗糙度较小,因此薄膜跑和期时间较短, DLC 薄膜的摩擦系数随磨损时间呈现逐渐下降至平稳的趋势。随着偏压的增大,薄膜的表面粗糙度逐渐增大,磨损过程中的跑和期随之延长。与此同时,偏压为-600 V 和-800 V 时,薄膜硬度的降低会导致在相同加载力的情况下,摩擦区接触面积增大,因此薄膜的摩擦系数随之升高。

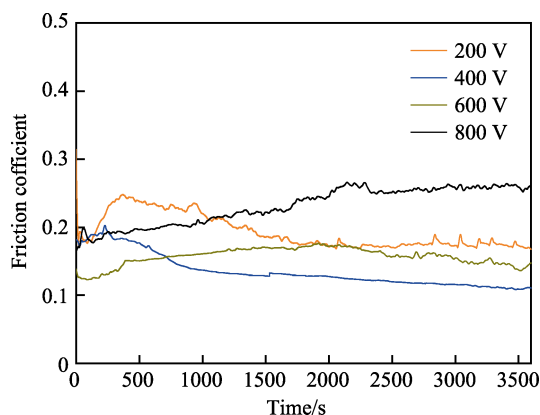


图 6 不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜的摩擦系数变化趋势
Fig.6 Friction coefficient trend of DLC films at different bias processes

不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜平稳期摩擦系数及磨损率变化如图 7 所示。由图中可以看出,室温大气环境下, DLC 薄膜的摩擦系数和磨损率均随偏压的升高,呈现先降低后升高的趋势,且不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜均表现出良好的减摩抗磨作用。当偏压为-200 V 时, DLC 薄膜稳定磨损阶段的摩擦系数为 0.17 ± 0.0085 , 磨损率为 $(5.7 \pm 0.285) \times 10^{-16} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。随偏压升高至-400 V 时, DLC 薄膜的减摩抗磨性能达到最优。此工艺条件下, DLC 薄膜稳定磨损阶段摩擦系数为 (0.11 ± 0.0055) , 磨损率为 $(5 \pm 0.25) \times 10^{-16} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。随偏压继续升高至-600 V 和-800 V 时, 稳定磨损阶段的摩擦系数在 (0.16 ± 0.008) 和 (0.25 ± 0.0125) 之间, 其磨损率在 $(6.2 \pm 0.31) \times 10^{-16} \sim (7.3 \pm 0.365) \times 10^{-16} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 之间。

由图 8 不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜磨损形貌, 可以直观地看出 DLC 薄膜的磨损程度, 当偏压从

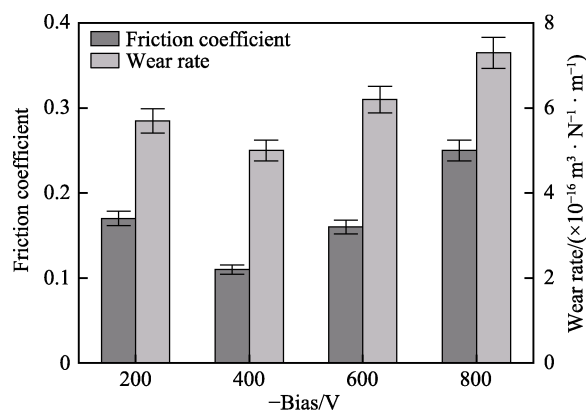


图 7 不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜平稳期的摩擦系数及磨损率

Fig.7 Friction coefficient and wear rate of DLC films at different bias processes

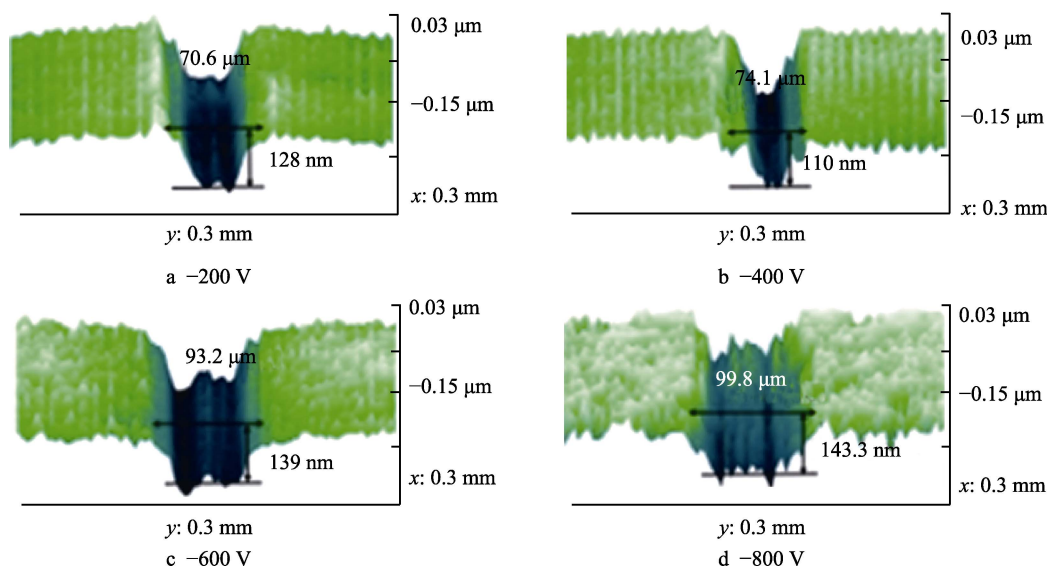


图 8 不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜磨损形貌
Fig.8 Wear morphologies of DLC films at different bias processes

-200 V 升高至-400 V 时, 磨痕深度变浅, 磨损量减小。偏压继续升高至-600 V 和-800 V 时, 磨痕宽度和深度都逐渐升高, 磨损量增大。综合 DLC 薄膜的硬度和表面粗糙度分析可知, 当偏压为-400 V 时, 薄膜的硬度最大且表面粗糙度最低, 这一结果有利于减小试验误差, 并提高 DLC 薄膜的摩擦学性能。而当偏压继续升高时, 薄膜的硬度明显下降, 且薄膜的表面粗糙度明显增大, 这也促使 DLC 薄膜减摩抗磨性能下降。

对不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜进行不同湿度环境的摩擦磨损评价, 结果如图 9 所示。从图中可以看出, 当环境湿度由 20%±3% 增加至 80%±3% 时, DLC 薄膜稳定磨损阶段的摩擦系数逐渐下降。当环境湿度较低时 (20%±3%), 不同偏压工艺制备的 DLC 薄膜的摩擦系数在 0.17~0.25 范围内变化; 当环境湿度增加至 50%±3% 时, DLC 薄膜稳定磨损阶段的摩擦系数在 0.15~0.2 范围内变化; 在高湿环境 (80%±3%) 下, DLC 薄膜稳定磨损阶段的摩擦系数继续降低至 0.12~0.15 范围内。

综上结果可以看出, 环境湿度的大小直接影响着 DLC 薄膜的摩擦学性能。在低湿环境中, 无氢 DLC 薄膜暴露出来的自由悬键会引起非常强的粘着作用^[21], 薄膜摩擦滑动过程中强烈的共价键相互作用导致摩擦系数较高。环境湿度的增加会钝化 DLC 薄膜表面的自由悬键, 并隔离高摩擦的接触表面, 不利于其摩擦化学反应的发生。此外, 对摩擦副钢球中富含 Cr 元素, 在潮湿环境下, 其表面可发生 $2\text{Cr}+3\text{H}_2\text{O}=\text{Cr}_2\text{O}_3+3\text{H}_2$ 的反应, 形成硬度高且致密的 Cr_2O_3 氧化膜, 阻碍了 DLC 薄膜表面在摩擦过程中与氧气的反应, 两种因素共同作用导致不同偏压工艺制备的薄膜摩擦系数均随环境湿度增加而减小。综上结果还可以发现, 偏压为-400 V 制备的 DLC 薄膜在不同湿度下均拥有最低的摩擦系数, 这与其本身的高硬度密切相关。

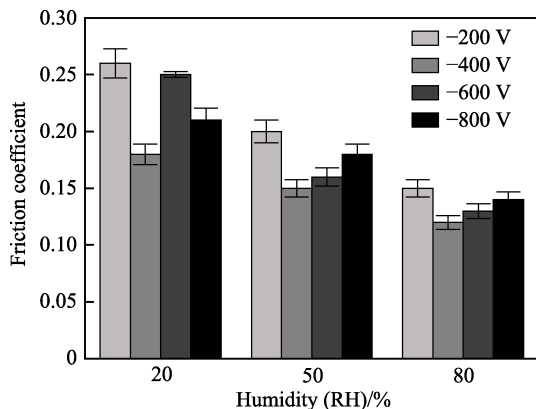


图 9 DLC 薄膜在 20%、50%、80% 湿度下的摩擦系数

Fig.9 Friction coefficient of DLC films at different humidity of 20%, 50% and 80%

3 结论

1) 采用离子束辅助增强磁控溅射系统制备出不同偏压工艺的 DLC 薄膜, 其表面粗糙度和微观结构不同。偏压为-400 V 时, DLC 薄膜表面粗糙度和 I_b/I_G 最低, 分别为 2.5 nm 和 1.84。

2) DLC 薄膜力学性能主要取决于表面粗糙度及 C—C sp^3 键的含量, 随偏压的增大, DLC 薄膜硬度和弹性模量呈现先增加、后降低的趋势, 偏压-400 V 时, DLC 薄膜综合性能最优, 其表面粗糙度、硬度、结合力和摩擦系数分别为 2.5 nm、17.1 GPa、2.81 N 和 0.11。

3) DLC 薄膜内应力的大小与其非晶结构中 C—C sp^3 键含量导致的无序度密切相关, 沉积过程中碳离子的能量大小决定薄膜与基体的结合性能, 偏压为-800 V 时, 溅射离子的能量大, 导致薄膜的致密度高、结合力好。

4) 偏压为-400 V 的 DLC 薄膜具有优异的微观结构和力学性能, 使其在大气及不同湿度环境下均具有最优的摩擦学性能。

参考文献:

- [1] SUAREZ S, REINERT L, ZEIGER M, et al. In-situ nanodiamond to carbon onion transformation in metal matrix composites[J]. Carbon, 2018, 129: 631-636.
- [2] MI D B B, MARTIN J M, AVILA J, et al. Diamond-like carbon coating under oleic acid lubrication: Evidence for graphene oxide formation in superlow friction[J]. Scientific reports, 2017, 7: 46394.
- [3] TAKAHIRO I, TORU H, TSUYOSHI T, et al. Hydrogen-free fluorinated DLC films with high hardness prepared by using T-shape filtered arc deposition system[J]. Vacuum, 2019, 167: 536-541.
- [4] 艾立强, 张相雄, 陈民, 等. 类金刚石薄膜在硅基底上的沉积及其热导率[J]. 物理学报, 2016, 65(9): 257-263. AI Li-qiang, ZHANG Xiang-xiong, CHEN Min, et al. Deposition and thermal conductivity of diamond-like carbon films on silicon substrates[J]. Journal of physics, 2016, 65(9): 257-263.
- [5] KOVACI H, BARAN Ö, YETIM A F, et al. The friction and wear performance of DLC coatings deposited on plasma nitrided AISI 4140 steel by magnetron sputtering under air and vacuum conditions[J]. Surface and coatings technology, 2018, 349(15): 969-979.
- [6] ZHANG S, LIU J, ZHOU Y. Effect of DLC coating on the friction power loss between apex seal and housing in small wankel rotary engine[J]. Tribology international, 2019, 134: 365-371.

- FT-Raman spectroscopic study on polymer based high pressure digestion vessels[J]. *Croatica chemica acta*, 2006, 79: 497-501.
- [17] WANG Y, LIU X W, ZHANG H F, et al. Fabrication of super-hydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings[J]. *AIP advances*, 2014, 4(3): 3636.
- [18] JAFARI R, MENINI R, FARZANEH M. Superhydrophobic and icephobic surfaces prepared by RF-sputtered polytetrafluoroethylene coatings[J]. *Applied surface science*, 2010, 257(5): 1540-1543.
- [19] UNAL H, MIMAROGLU A, KADIGLU U, et al. Sliding friction and wear behaviour of polytetrafluoroethylene and its composites under dry conditions[J]. *Materials & design*, 2004, 25(3): 239-245.
- [20] BURRIS D L, SAWYER W G. Improved wear resistance in alumina-teflon nanocomposites with regular shaped nanoparticles[J]. *Wear*, 2006, 260(7): 915-918.
- [21] BECKFORD S, ZOU M. Wear resistant PTFE thin film enabled by a polydopamine adhesive layer[J]. *Applied surface science*, 2014, 292: 350-356.
- [22] 贾晓梅, 王黎钦, 应丽霞, 等. 特氟龙基复合材料在干摩擦和液氮介质中的摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2007, 27(2): 181-186.
- JIO Xiao-mei, WANG Li-qin, YING Li-xia, et al. Friction and wear properties of teflon matrix composites in dry friction and liquid nitrogen media[J]. *Journal of tribology*, 2007, 27(2): 181-186.
- [23] ZHOU Z R, ZHOU J. Friction and wear performance of CF/PTFE composites in water lubrication[J]. *Applied mechanics & materials*, 2013, 392: 62-67.
- [24] 汪怀远, 冯新, 史以俊, 等. 不同介质中聚四氟乙烯复合材料的摩擦磨损性能[J]. *化工学报*, 2007(4): 1053-1058.
- WANG Huai-yuan, FENG Xin, SHI Yi-jun, et al. Friction and wear properties of polytetrafluoroethylene composites in different media[J]. *Journal of chemical industry and engineering (China)*, 2007(4): 1053-1058.
-
- (上接第 147 页)
- [7] NIE C, ZHENG D, GU L, et al. Comparison of interface mechanics characteristics of DLC coating deposited on bearing steel and ceramics[J]. *Applied surface science*, 2014, 317(30): 188-197.
- [8] MASRIPIAN N A B, OHARA K, UMEHARA N, et al. Hardness effect of DLC on tribological properties for sliding bearing under boundary lubrication condition in additive-free mineral base oil[J]. *Tribology international*, 2013, 65(3): 265-269.
- [9] GOTZMANN G, BECKMANN J, WETZEL C, et al. Electron-beam modification of DLC coatings for biomedical applications[J]. *Surface & coatings technology*, 2017, 311(15): 248-256.
- [10] GASAB M T I, UCHIYAMA M, NAKATANI T, et al. Advanced DLC coating technique on silicone-based tubular medical devices[J]. *Surface & coatings technology*, 2016, 307(15): 1084-1087.
- [11] STOCK F, ANTONI F, DIEBOLD L, et al. UV laser annealing of diamond-like carbon layers obtained by pulsed laser deposition for optical and photovoltaic applications[J]. *Applied surface science*, 2018, 464(15): 562-566.
- [12] WANG Z, WANG C, WANG Q, et al. Electrochemical corrosion behaviors of a-C:H and a-C:Nx:H control-insistent pang[J]. *Applied surface science*, 2008, 254(10): 3021-3025.
- [13] AISENBERG S, CHABOT R. Ion beam deposition of thin films of diamond-like carbon[J]. *Journal of vacuum science & technology*, 1971, 42(7): 2953-2958.
- [14] WINDOW B. Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes[J]. *Journal of vacuum science & technology A (vacuum, surfaces, and, films)*, 1986, 4(3): 453-456.
- [15] 薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- XUE Qun-ji, WANG Li-ping. Diamond-like carbon-based film materials[J]. Beijing: State Key Laboratory of Solid Lubrication, 2012.
- [16] AN X K, WU Z Z, LIU L I, et al. High-ion-energy and low-temperature deposition of diamond-like carbon (DLC) coatings with pulsed kV bias[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 365(15): 152-157.
- [17] LIU J Q, LI L J, WEI B, et al. Effect of sputtering pressure on the surface topography, structure, wettability and tribological performance of DLC films coated on rubber by magnetron sputtering[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 365(15): 33-40.
- [18] RÜBIG B, HEIMA D, FORSICH C, et al. Tribological behavior of thick DLC coatings under lubricated conditions[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 314(25): 13-17.
- [19] LI H, XU T, WANG C, et al. Tribochemical effects on the friction and wear behaviors of a-C:H and a-C films in different environment[J]. *Tribology international*, 2007, 40(1): 132-138.
- [20] DAVIS C A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment[J]. *Thin solid films*, 1993, 226(1): 30-34.
- [21] ANDERSSON J, ERCK R A, ERDEMIR A. Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres[J]. *Wear*, 2003, 254(11): 1070-1075.