

化学气相沉积温度对 AZ31 镁合金表面制备 DLC 薄膜微观结构及机械性能的影响

杨利, 张桐, 陈东旭, 王亚男, 周艳文, 陈树江

(辽宁科技大学 材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: **目的** 提高镁合金表面硬度及耐磨性, 给出最佳性能薄膜的制备温度。**方法** 采用化学气相沉积 (PECVD) 技术在 AZ31 镁合金表面制备了含氢 DLC 薄膜, 研究了沉积温度对 DLC 薄膜厚度、表面形貌、硬度、杨氏模量、耐磨性能、膜基结合力以及 sp^3 键含量的影响, 并对相应的影响机制进行了讨论。**结果** 沉积温度对 AZ31 镁合金表面 DLC 膜的组织及性能有显著影响。温度较低时, 碳粒子能量较低, 无法注入薄膜亚表层, 只能停留在表面以 sp^2 杂化方式生长。随着温度的升高, 碳粒子能量增加, 更多的 sp^3 杂化键形成。沉积温度为 75 °C 时, 薄膜中 sp^3 杂化键含量最多, 此时薄膜最厚约为 7.67 μm , 硬度最大可达 5.95 GPa, 杨氏模量值最高达到 43.2 GPa, 并且摩擦系数最低仅为 0.03。随着温度进一步升高, 碳粒子能量持续增加, 轰击薄膜表面时会使得碳-氢键断裂, 造成氢的脱附, 使薄膜中 sp^3 杂化键减少, 从而降低了薄膜的硬度及耐磨性等机械性能。**结论** 在本研究工作温度范围内, 75 °C 为 AZ31 镁合金表面制备 DLC 薄膜的最佳温度。

关键词: 等离子体增强化学气相沉积; 类金刚石薄膜; AZ31 镁合金; 沉积温度; 机械性能

中图分类号: TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)05-0317-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.05.038

Effect of Temperature on Microstructures and Mechanical Properties of DLC Films Prepared on AZ31 Magnesium Alloy by Chemical Vapor Deposition

YANG Li, ZHANG Tong, CHEN Dong-xu, WANG Ya-nan, ZHOU Yan-wen, CHEN Shu-jiang

(School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

ABSTRACT: The work aims to enhance the surface hardness and wear resistance of magnesium alloy. Provide the optimal preparation temperature of excellent properties of the film. A hydrogen-containing DLC film was prepared on the surface of

收稿日期: 2019-06-02; 修订日期: 2019-09-17

Received: 2019-06-02; Revised: 2019-09-17

基金项目: 辽宁省自然科学基金 (20180510001); 辽宁科技大学校人才计划 (2018RC03); 辽宁省教育厅项目 (SKLMEA-USTL(201709), SKLMEA-USTLN (201909)); 辽宁科技大学创新团队项目 (2017TD01)

Fund: Supported by the Liaoning Provincial Natural Science Foundation (20180510001), Liaoning University of Science and Technology Talent Program (2018RC03), Liaoning Provincial Department of Education Project (SKLMEA-USTL (201709) and SKLMEA-USTLN (201909)) and Innovation Team Project of University of Science and Technology Liaoning (2017TD01)

作者简介: 杨利 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为镁合金表面改性。

Biography: YANG Li (1993—), Male, Master, Research focus: materials surface modification.

通讯作者: 陈东旭 (1984—), 男, 博士, 讲师, 主要从事表面工程技术相关研究。邮箱: dxchen11b@alum.imr.ac.cn

Corresponding author: CHEN Dong-xu (1984—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: surface engineering related research. E-mail: dxchen11b@alum.imr.ac.cn

引文格式: 杨利, 张桐, 陈东旭, 等. 化学气相沉积温度对 AZ31 镁合金表面制备 DLC 薄膜微观结构及机械性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 317-324.

YANG Li, ZHANG Tong, CHEN Dong-xu, et al. Effect of temperature on microstructures and mechanical properties of DLC films prepared on AZ31 magnesium alloy by chemical vapor deposition [J]. Surface technology, 2020, 49(5): 317-324.

AZ31 magnesium alloy by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technology. The effects of deposition temperatures on the thickness, surface morphologies, hardness, Young's modulus, wear resistance, bonding force and the contents of sp^3 bond were studied. The corresponding mechanism of the influence of temperature was also discussed. The results show that the deposition temperatures have significant effect on the microstructures and properties of the DLC film on the surface of AZ31 magnesium alloy. At lower temperatures, the energy of carbon particles were lower. Therefore, the carbon particles cannot be injected into the subsurface of the film. They can only stay on the surface and growth by the form of sp^2 hybrid. With the increase of temperature, the energy of carbon particles were increased and more sp^3 hybrid bonds were formed. The hybrid forms of DLC film are mainly sp^3 bonds at the deposition temperature is 75 °C. At this temperature, the value of film thickness is about 7.67 μm , the value of film hardness is 5.95 GPa, the value of film Young's modulus is 43.2 GPa and the value of film friction coefficient is only 0.03. As the further increase of temperature, the energy of the carbon particles are increased continually. Therefore, the carbon-hydrogen bonds are broken under the bombardment of high energy carbon particles. The bombardment can result in the desorption of hydrogen, which can reduce the content of sp^3 hybrid bond in the film. Therefore, the mechanical properties such as hardness and wear resistance are decreased. In this study, the optimum temperature for the preparation of DLC film on the surface of AZ31 magnesium alloy is 75 °C.

KEY WORDS: plasma enhanced chemical vapor deposition; diamond-like-carbon film; AZ31 magnesium alloy; deposition temperature; mechanical behavior

镁合金具有密度小、质量轻、比强度高、导电导热性能好、稳定性高、电磁屏蔽性能好、易加工、无污染无毒性、可回收利用及环保等优点,而被广泛应用于汽车、航空航天、生物医学等领域^[1-4]。然而,硬度低及耐磨性差等缺点在一定程度上制约了镁合金的应用。因此,如何提高镁合金表面硬度与耐磨性成为近年来的研究热点,受到越来越多的关注。

表面改性技术可有效提高镁合金表面硬度与耐磨性。近年来,表面改性技术取得了突飞猛进的发展。其中,等离子体增强化学气相沉积(PECVD)^[5]、磁控溅射、热喷涂等表面改性技术都得到了大的发展。表面改性技术的发展也促进了各种表面改性材料的应用,类金刚石(DLC)薄膜材料具有硬度高、摩擦系数低和化学稳定性高等优点而受到了广泛的关注。利用PECVD技术制备DLC薄膜,在提高轻质合金及轴承合金表面的硬度与耐磨性等方面,有着广泛应用^[6-7]。通常情况下,温度对DLC膜的性能有显著影响^[8-11]。研究表明^[8-9,12-14],沉积温度是影响 sp^2 键和 sp^3 键杂化方式的重要因素之一。而 sp^2 键和 sp^3 键的含量对DLC薄膜的机械性能、力学性能及摩擦学性能等均起着决定性的作用。丁旭丽^[8]等人研究了沉积温度对DLC薄膜的光学透过率和电阻率等物理性能的影响,但并没有对力学性能及机械性能进行进一步深入的研究。Huang等人^[10]在不同温度下,利用线性离子源在YG6硬质合金表面沉积了DLC薄膜,研究认为温度对DLC薄膜的表面粗糙度有很大的影响,并且对相应影响机理做了一定的阐述。Bhargava等人^[11]着重研究了DLC薄膜在不同温度下的生长过程,但是由于其研究的温度较高,其研究结果并不能给镁合金表面沉积DLC薄膜的生长机制提供直接参考。

综上所述,目前关于沉积温度对DLC薄膜性能影响的相关研究主要集中在光学特性、电阻率及摩擦学特征等物理性能方面。然而,关于温度对DLC薄膜中 sp^2 及 sp^3 键含量影响,并导致机械、力学性能变化的相关工作较少,更没有关于利用PECVD技术在不同温度下于镁合金表面制备含氢DLC薄膜的相关研究报道。因此,本文以AZ31镁合金为研究对象,利用PECVD技术在不同沉积温度条件下,在其表面制备DLC薄膜。分别利用台阶仪、Raman光谱、红外光谱、原子力显微镜、纳米压痕仪、摩擦磨损仪及划痕仪,对薄膜的厚度、成分、表面形貌、硬度、模量、耐磨性、薄膜与基体的结合力进行检测,并讨论温度对成膜过程及薄膜性能影响的相关机理,找出利用PECVD技术在AZ31镁合金表面制备DLC膜的最佳温度工艺,为镁合金表面膜的制备提供技术支撑和理论依据。

1 实验

1.1 实验材料

实验材料选用AZ31镁合金。试样从AZ31镁合金块上切割并加工成尺寸为20 mm×10 mm×5 mm的小方块。使用金相砂纸将试样依次打磨至2000#,然后用金相研磨膏抛光。将抛光完成的试样放入无水乙醇中进行超声波清洗,之后取出吹干并放入干燥箱中备用。

1.2 实验过程及参数

将磨抛后的AZ31镁合金试样放置于PECVD设备的真空室内,分别打开机械泵与分子泵,当真空室

压强降到 2.0×10^{-3} Pa 时, 打开加热器加热至 100 ℃ 除去真空腔内的水蒸气。然后, 向真空室内通入 100 mL/min 的氩气 20 min, 以便除去未被抽出的空气。用 3300 V 的脉冲偏压清洗试样表面 20 min, 以便除去镁合金表面的氧化层。清洗完成后, 保持脉冲电压 3100 V 恒定不变, 向炉内通入 40 mL/min 的四甲基硅烷 40 min。之后, 打开乙炔气瓶阀门, 以 20 mL/min 的流量通入乙炔 20 min, 并使四甲基硅烷气体流量降至 20 mL/min 通入 20 min, 然后向真空室内通入体积比为 1 : 3 的氩气和乙炔, 在镁合金表面沉积 DLC 薄膜 5 h, 具体实验参数如表 1 所示。

表 1 实验参数
Tab.1 Experimental parameters

Serial number	Voltage/V	Intensity of pressure/Pa	Temperature/℃	V(Ar) : V(C ₂ H ₂)
1#	3100	2	50	1 : 3
2#	3100	2	75	1 : 3
3#	3100	2	100	1 : 3
4#	3100	2	125	1 : 3

完成镀膜后, 利用型号为 AlphaStepD-600 的台阶仪对 DLC 薄膜的厚度进行表征, 利用型号为 XploRA PLUS 的 Raman 光谱仪和 Cary 630FTIR 红外光谱仪对 DLC 薄膜的成分进行表征, 采用型号为 GSPM5500 的原子力显微镜对 DLC 薄膜的表面形貌

进行观察, 利用型号为 G200 的纳米压痕仪对 DLC 薄膜的纳米硬度及杨氏模量进行表征, 利用型号为 MST-3000 摩擦磨损试验机对 DLC 薄膜的耐磨损性能进行表征, 利用型号为 MST-4000 的划痕仪对 DLC 薄膜与基体的结合强度进行表征。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌分析

图 1 为不同温度下制备的 DLC 薄膜的原子力显微镜三维形貌图。从图 1 中可以明显地看出, 沉积温度对 DLC 薄膜的粗糙度有着明显的影响。随着沉积温度的升高, 薄膜的粗糙度先减小后增大。根据“浅注入模型”^[15], 当沉积温度为 50 ℃ 时, 碳粒子能量较低, 无法注入到基体亚表层, 沉积在表面上的碳粒子大多以 sp^2 杂化方式生长, 因此表面较为粗糙 (图 1a)。当温度升高到 75 ℃ 时, 碳粒子注入到基体亚表面下, 形成置换原子或间隙原子, 产生内应力, 有利于碳-碳 sp^3 键的形成, 致使薄膜的粗糙度降低 (图 1b、c)。当沉积温度继续升高时, 能量较高的亚表面原子会向表面溢出, 在不受应力作用下, 以碳-碳 sp^2 键的形式生长。同时, 随着温度的升高, 入射粒子的能量持续增大, 此时在成膜的过程中会出现强烈的等离子体刻蚀效应, 在两种效应的共同作用下, 薄膜表面粗糙度增加 (图 1d)

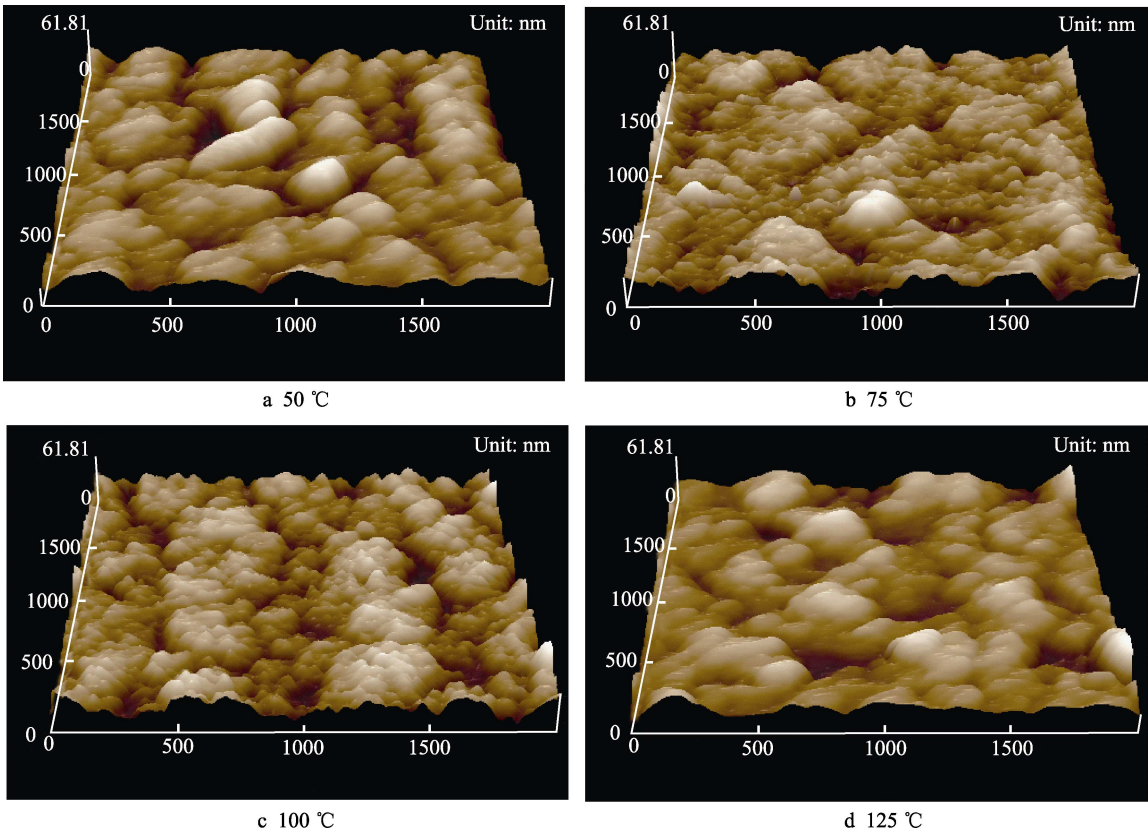


图 1 不同沉积温度下制备的 DLC 薄膜表面形貌原子力三维图

Fig.1 Three-dimensional maps of atomic force of surface morphology of DLC films prepared at different deposition temperatures

2.2 薄膜微观结构表征

图2为不同温度下制备DLC薄膜的Raman光谱和红外光谱结果。其中,Raman光谱是利用532 nm的可见光激发所得到的结果,如图2a所示。可见光激发分别位于1580、1360 cm^{-1} 左右出现G峰和D峰。G峰是石墨状 sp^2 碳杂化碳-碳键散射的结果,来源于 sp^2 碳的伸缩振动模式,而D峰是由于 sp^2 碳原子的呼吸模式造成的^[16]。由图2a可见,在AZ31镁合金基体上沉积的DLC薄膜都表现出明显的非对称宽峰,具有典型的DLC薄膜的特征^[17-18]。

典型的DLC薄膜同石墨相比,DLC薄膜的G峰变窄并向高波数移动,是薄膜中 sp^2 杂化键键角紊乱程度增加和 sp^3 杂化键含量增加的象征。本研究中G峰出现在1590 cm^{-1} 附近,相比于石墨G峰(1580 cm^{-1} 或1575 cm^{-1}),峰位向高波数移动。D峰的出现则是由于 sp^2 杂化键键角紊乱造成的。由于DLC薄膜的力

学及光学等性能都与膜中碳原子的键合方式密切相关,即由膜中 sp^2 杂化键和 sp^3 杂化键的相对含量多少决定,因此对薄膜中的 sp^2 和 sp^3 键的定量分析非常重要^[16]。很多研究均表明,在Raman光谱中的D峰与G峰的相对强度比 I_D/I_G 可作为估算 sp^2 和 sp^3 杂化键相对含量的参数,比值越小,意味着膜中 sp^3 杂化键含量越多^[19-20]。可以运用高斯函数对Raman光谱进行拟合,并计算得到D峰与G峰的面积积分强度比值 I_D/I_G ,用此值来描述膜中 sp^2 和 sp^3 键的相对含量。表2为Raman光谱数据拟合结果,从拟合结果可以看出,随着温度的升高, I_D/I_G 的比值呈现出先减小后增大的趋势。通常情况下, I_D/I_G 越小,表明 sp^3 键含量更多。沉积温度从50 $^{\circ}\text{C}$ 升高到75 $^{\circ}\text{C}$ 时, I_D/I_G 减小,G峰向低波数偏移,说明 sp^3 键数量增加,导致薄膜硬度增加;随着温度升高至100 $^{\circ}\text{C}$, I_D/I_G 增大,此时 sp^3 键数量减少,薄膜硬度降低。

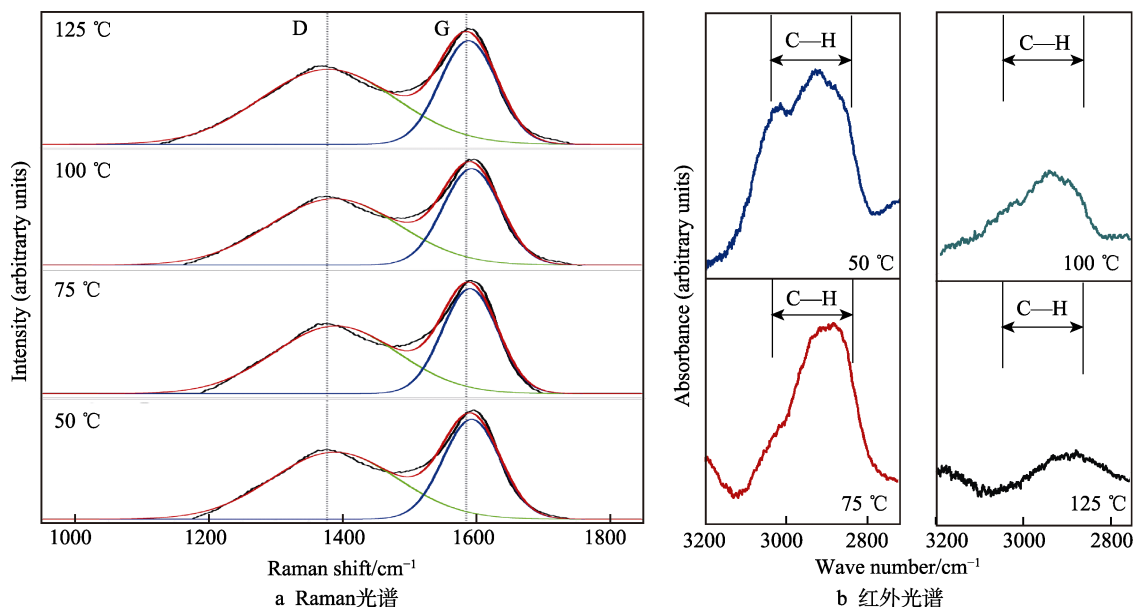


图2 不同温度下制备的DLC薄膜Raman光谱和红外光谱结果
Fig.2 Raman and infrared spectra of DLC films prepared at different temperatures

表2 Raman光谱数据拟合结果
Tab.2 Fitting results of Raman spectral

Temperature / $^{\circ}\text{C}$	D Peak position/ cm^{-1}	FWHM (D)/ cm^{-1}	G Peak position/ cm^{-1}	FWHM (G)/ cm^{-1}	I_D/I_G
50	1389	188	1593	85	1.48
75	1390	185	1590	83	1.44
100	1388	193	1593	86	1.55
125	1379	203	1588	86	1.71

另外,从Raman数据拟合结果还可以发现,温度从75 $^{\circ}\text{C}$ 升高至125 $^{\circ}\text{C}$ 时,FWHM(G)变化不大,说明碳-碳 sp^3 键含量变化不大。然而,从前面的分析结果可知,温度继续升高时,薄膜硬度的下降和 sp^3

键含量密切相关。一般情况下,DLC膜中的 sp^3 键除了由碳-碳键构成外,还可以由碳-氢键构成。由此可知,薄膜中 sp^3 键含量的减少主要是由于碳-氢键 sp^3 减少所致。

由于Raman光谱无法对碳-氢键进行表征,因此进一步利用红外光谱对DLC薄膜中的碳-氢键进行了表征,如图2b所示。对于DLC薄膜的红外吸收谱,2800~3100 cm^{-1} 区域主要是碳-氢振动吸收谱,峰强度越强,表明膜中碳-氢结构含量越多^[21-23]。从图2b中可以明显地看到,温度为50 $^{\circ}\text{C}$ 或75 $^{\circ}\text{C}$ 时,碳-氢键的峰强度较高,此时薄膜中存在较多的碳-氢 sp^3 键。然而,随着温度升高至100 $^{\circ}\text{C}$ 或125 $^{\circ}\text{C}$ 时,碳-氢键的峰强度明显降低,说明此温度下薄膜中的碳-氢 sp^3

键含量明显减少。结合 Raman 拟合结果综合分析认为,随着温度的升高,真空室内粒子的能量越来越大,粒子的不断撞击导致结合较弱的碳-氢键断裂,从而使薄膜中碳-氢 sp^3 键含量减少,最终导致薄膜硬度下降。

2.3 薄膜厚度分析

图 3 为不同沉积温度下制备的 DLC 薄膜的厚度结果。由图 3 可知,薄膜厚度随沉积温度的升高出现先增大后减小的趋势,当温度达到 75 °C 时,薄膜厚度最大,为 7.67 μm ;而随着温度继续升高,薄膜厚度开始下降,在 125 °C 时, DLC 薄膜厚度降至 6.13 μm 。有研究指出等离子体的活性与沉积温度密切相关^[24],沉积温度的升高将导致薄膜表面粒子能量的增加,从而增大含碳粒子团的动能,使得单位时间内沉积到基底上的粒子数量增多。另外,温度的升高会提高沉积粒子的活性,导致原子迁移率增大,加快了薄膜的生长速率,从而使薄膜厚度增大。然而,随着沉积温度继续升高,原子迁移率继续增大,前期成膜的原子集团的活化能增加,在受到轰击的情况下更容易脱离基底而重新回到真空室内,进而导致了薄膜厚度的减小^[25]。综上所述,粒子沉积及等离子体刻蚀是影响薄膜生长的两个主要因素。粒子沉积有利于薄膜的生长,而等离子体刻蚀不利于薄膜厚度的增加。随着温度的增加,粒子沉积速率及刻蚀速率均提高,在一定温度范围内,随着温度的升高,粒子沉积作用更加显著,薄膜厚度显著增加。另一方面,随着温度的继续升高,等离子体刻蚀作用愈发明显,此时薄膜厚度减小。本实验温度范围内,当沉积温度低于 75 °C 时,随着温度的升高,原子集团活化能增加是薄膜继续生长的主要因素。而当沉积温度高于 75 °C 时,等离子体的刻蚀效应是影响膜厚继续增加的主要因素。原子迁移率增大,提高了沉积粒子在膜层表面的扩散速率,使薄膜生长速度加快。随着温度的升高,原子迁移率继续增大,沉积原子能量过高,容易在等离子体刻蚀作用下从膜层中“逃逸”。因此,当沉积到薄膜表面的粒子集团与被等离子体刻蚀效应轰击掉的粒子集团数

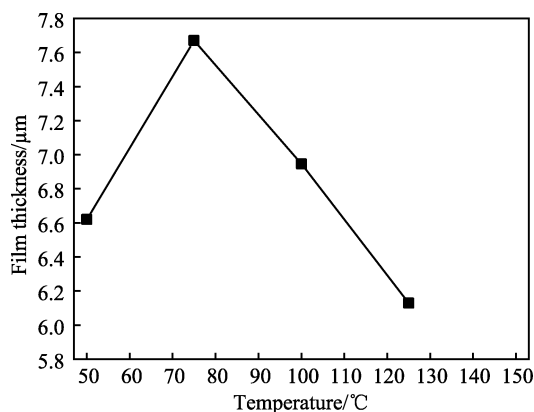


图 3 不同沉积温度下制备的 DLC 薄膜的厚度结果
Fig.3 Thickness results of DLC films at different deposition temperatures

量相等时,薄膜生长处于平衡过程,此时可以认为薄膜的生长速率为零。

2.4 机械性能分析

图 4 为不同沉积温度下制备 DLC 薄膜的硬度及模量结果。从硬度结果可以发现,当沉积温度达到 75 °C 时,薄膜硬度达到最大值 (5.95 GPa),造成这种现象的原因主要是因为在在此温度下生成的 sp^3 键的含量最多,薄膜的结构更偏向于金刚石结构,所以此时的薄膜硬度最大。当沉积温度继续升高时,薄膜中 sp^3 键的含量开始降低,薄膜结构更偏向于石墨,引起薄膜硬度的降低。图 2a Raman 拟合结果与图 4a 硬度结果相符,进一步说明了温度变化对薄膜硬度影响的相关机制。

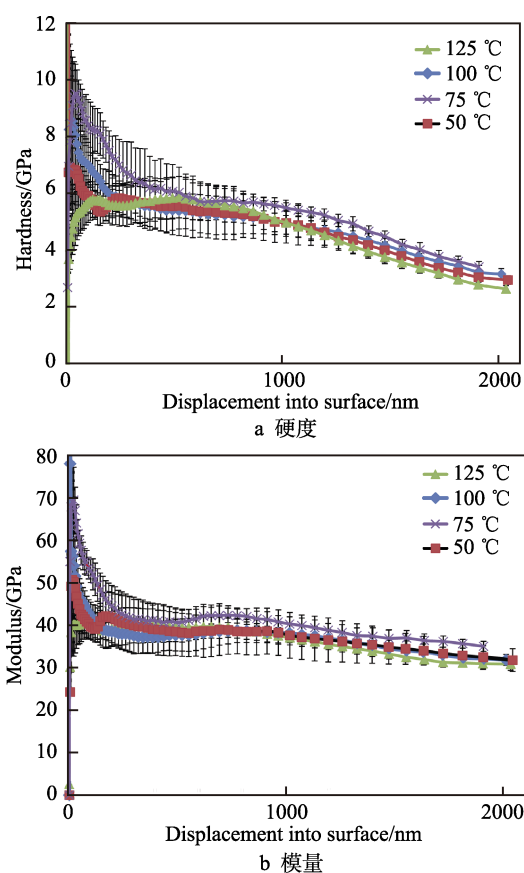


图 4 不同沉积温度下制备 DLC 薄膜的硬度及模量结果
Fig.4 Hardness (a) and modulus (b) results of DLC films at different deposition temperatures

图 5 为不同沉积温度下制备 DLC 薄膜的摩擦系数结果。由图 5 可见,随着温度的升高, DLC 薄膜的摩擦系数先减小后增大,在 75 °C 时摩擦系数最小,约为 0.03。DLC 薄膜在结构上属于无定形碳,由 sp^2 杂化和 sp^3 杂化组成,薄膜中的 sp^3 杂化结构决定了薄膜具有较强的耐磨性和低的摩擦系数^[26]。通常情况下,薄膜表面越平整,粗糙度越小,硬度越大,薄膜的摩擦系数越小,耐磨损性能也越好。沉积温度为 75 °C 时,薄膜表面粗糙度较小,表面较为平整,致使薄膜的耐磨性较好;随着温度继续升高,薄膜结构

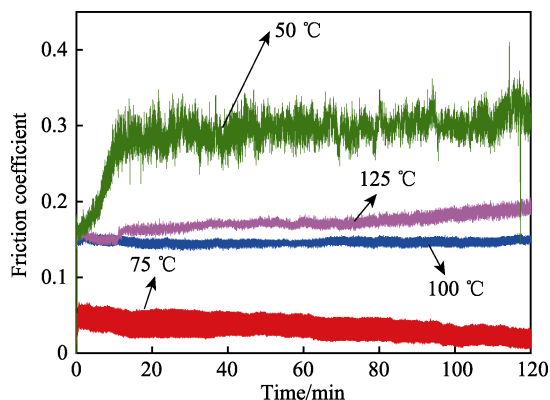


图5 不同沉积温度下制备 DLC 薄膜的摩擦系数结果
Fig.5 Friction coefficient results of the DLC films at different deposition temperatures

发生改变,薄膜的粗糙度增大,导致摩擦系数迅速增大,此时的 DLC 薄膜难以承受长时间的摩擦磨损。结合摩擦系数结果与薄膜原子力形貌,能够清晰地看出 75 °C 时的薄膜摩擦系数最小。因此,结合摩擦系数与硬度测试结果得出,75 °C 时制备的薄膜的磨损

性能最好。

图 6 为不同沉积温度下制备的 DLC 薄膜与基体的划痕形貌及结合力结果。由图 6 可知,50 °C 时薄膜在加载力约为 14 N 时出现连续的声信号,并且摩擦力曲线斜率也出现突变,表明薄膜失效。同时,从划痕形貌也可以发现,50 °C 时划痕周围没有出现明显的剥落现象,进一步表明在 50 °C 条件下,薄膜与基体结合力最佳。同样可以发现,75 °C 时的加载力约为 10 N,100 °C 时的加载力约为 6 N,125 °C 时的加载力约为 7 N。从上述结果可以发现,随着沉积温度的升高,膜基结合力呈现出逐渐减小的趋势。这主要是因为随着温度的升高,薄膜中的碳-氢 sp^3 键减少,致使膜层中的悬挂键减少,膜层中键合结构的交联度减弱,导致薄膜的承载能力下降。特别是当基体硬度也较小的情况下,基体无法对薄膜提供强有力的支撑,在外力载荷作用下,基体会产生很大的塑性变形,导致薄膜与基体界面处产生应力集中,萌生裂纹,最终致使薄膜脱落。

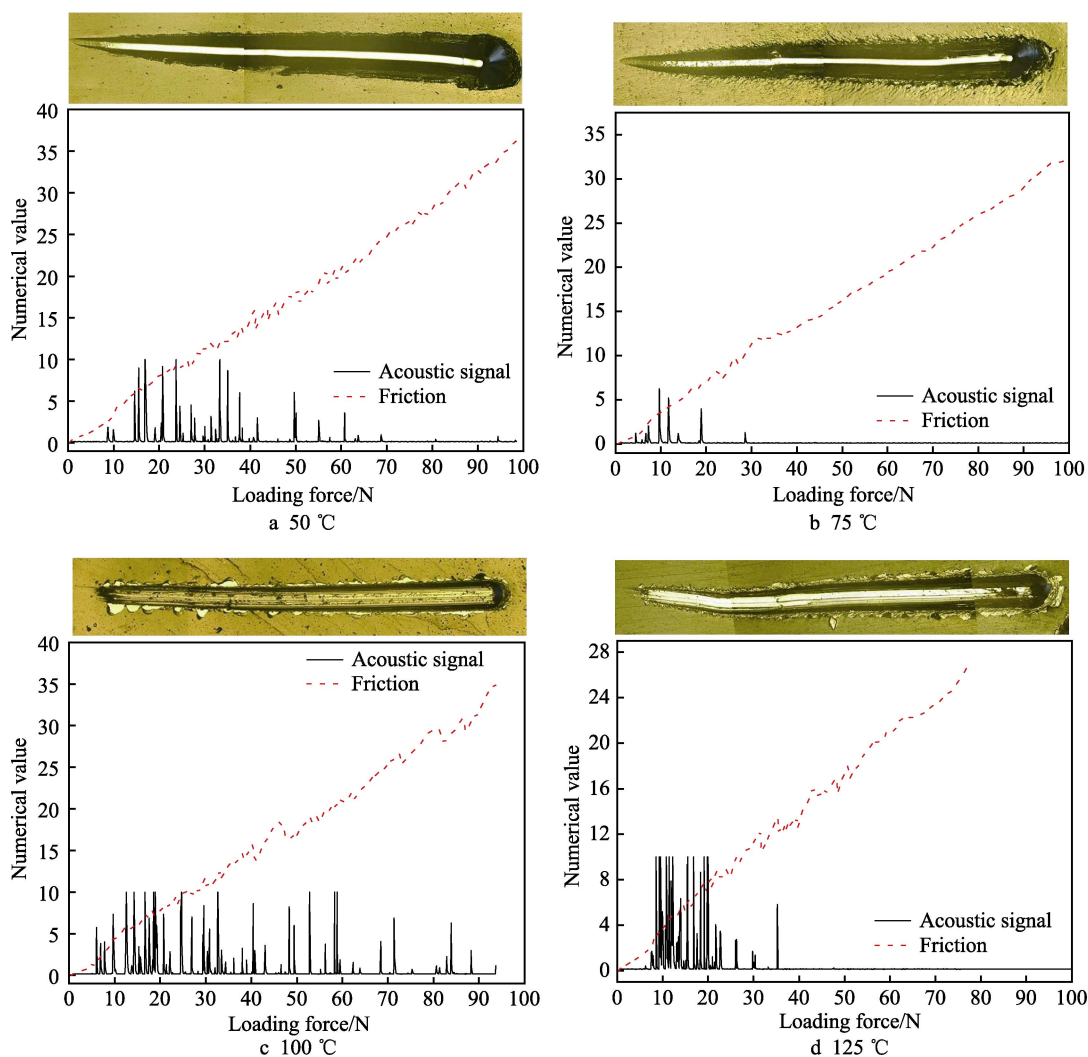


图6 不同沉积温度下制备 DLC 薄膜的结合力结果
Fig.6 Adhesion results between DLC film and matrix at different deposition temperatures

表 3 为不同沉积温度下制备 DLC 薄膜的力学性能测量结果。从表 3 中可以发现，沉积温度对 DLC 膜的模量、硬度、摩擦系数及结合力均有显著影响。在沉积温度为 75 ℃时，DLC 薄膜的模量和硬度最大，摩擦系数最低。另外，对比结合力结果发现，当沉积温度较低时，DLC 膜的膜基结合力较大，但是温度过高时，膜基结合力明显变差，说明在更高的温度下薄膜结构发生转变，内部键合结构发生改变，导致结合强度下降。综合上述机械及力学性能测试结果可知，当沉积温度为 75 ℃时，制备的薄膜在具有高硬度的同时具有高的模量和低的摩擦系数，此温度下制备的 DLC 薄膜是在 AZ31 镁合金表面制备耐磨保护涂层的最佳工艺。

综合以上结果及分析，给出了不同温度下 AZ31 镁合金表面制备 DLC 膜的薄膜生长演变过程示意图，如图 7 所示。温度较低时，碳粒子能量较低，无法注入薄膜亚表层，只能停留在表面以 sp^2 杂化方式生长（图 7a）。随着温度的升高，碳粒子能量增加，

部分碳粒子可以注入薄膜的亚表层，并以 sp^3 形式杂化，更多的 sp^3 杂化键形成。沉积温度为 75 ℃时，薄膜中 sp^3 杂化键含量最多，此时薄膜最厚、硬度最大、杨氏模量值最高并且耐磨性能最好（图 7b）。随着温度进一步升高，碳粒子能量持续增加，轰击薄膜表面时会使亚稳态的碳-氢键断裂，造成氢脱附，使薄膜中 sp^3 杂化键减少，从而降低了薄膜的硬度及耐磨性等机械性能（图 7c、d）。

表 3 不同沉积温度下制备的 DLC 薄膜机械性能结果
Tab.3 Mechanical property results of DLC films at different deposition temperatures

Temperature /℃	Modulus /GPa	Hardness /GPa	Friction coefficient	Binding force/N
50	35.6	4.88	0.17	14
75	43.2	5.95	0.03	10
100	38.5	5.43	0.15	6
125	39.5	5.68	0.17	7

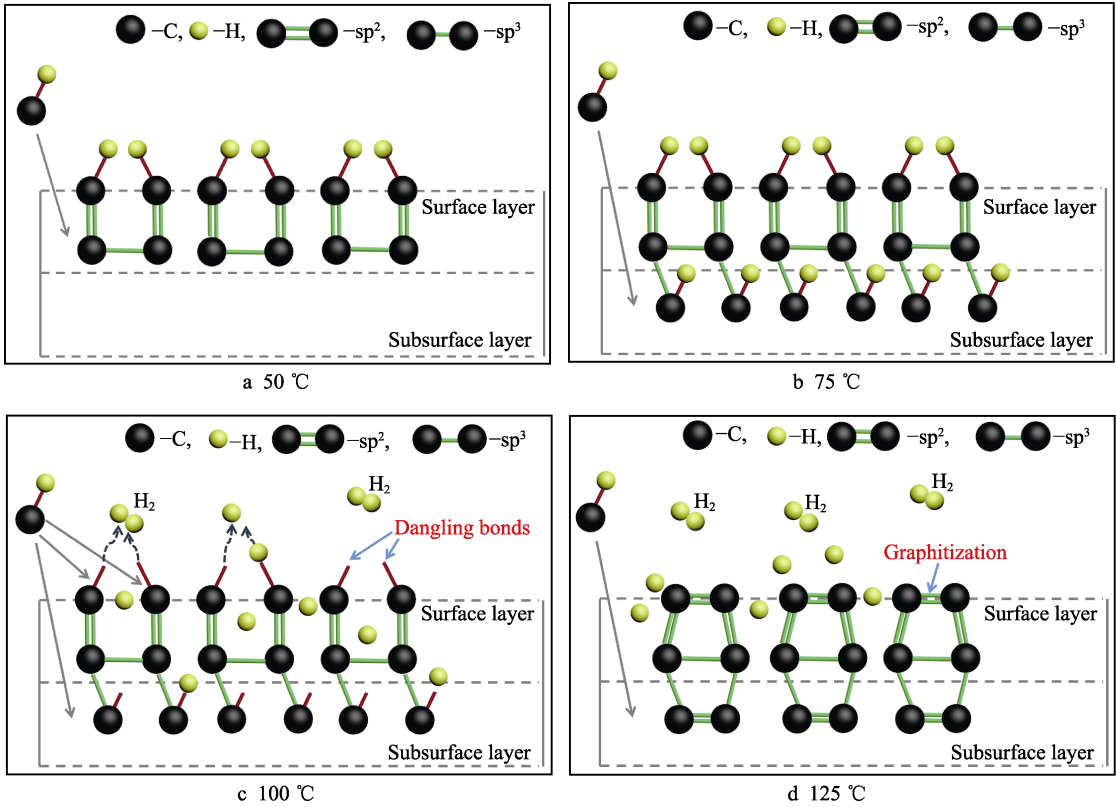


图 7 不同温度下 AZ31 镁合金表面制备的 DLC 薄膜生长演变过程示意图

Fig.7 Schematic diagram of the growth process of DLC film prepared on the surface of AZ31 magnesium alloy at different temperatures

3 结论

- 1) 薄膜厚度及粗糙度均随沉积温度的变化而发生改变。当沉积温度为 75 ℃时，薄膜厚度最大，约为 7.67 μm，且粗糙度最小，薄膜致密性及平整度最高。
- 2) 沉积温度对 DLC 膜的机械及力学性能均有显著影响。沉积温度为 75 ℃时，DLC 薄膜的模量和硬度最大，分别达到 43.2 GPa 和 5.95 GPa，且摩擦系

- 数最低，仅为 0.03。
- 3) 随着沉积温度的不断升高，薄膜中 sp^3 键含量呈现先增大后减小的趋势，当沉积温度为 75 ℃时，薄膜中含有最多的 sp^3 键，此时薄膜机械及力学性能最佳。随着温度进一步升高，薄膜中碳-氢 sp^3 键含量减小，导致薄膜机械性能降低。在本研究工作温度范围内，75 ℃为 AZ31 镁合金表面制备 DLC 薄膜的最佳温度。

参考文献:

- [1] MAO Lin, SHEN Li, CHEN Jia-hui, et al. A promising biodegradable magnesium alloy suitable for clinical vascular stent application [J]. Scientific reports, 2017, 7: 463431-12.
- [2] 姚素娟, 张英, 褚丙武, 等. 镁及镁合金的应用研究 [J]. 世界有色金属, 2005(1): 26-30.
YAO Su-juan, ZHANG Ying, CHU Bing-wu, et al. Application of magnesium and magnesium alloys [J]. World nonferrous metals, 2005(1): 26-30.
- [3] ZHAO Hong-yang, BIAN Pei, JU Dong-ying, et al. Electrochemical performance of magnesium alloy and its application on the sea water battery [J]. Journal of environmental sciences, 2009, 21(S1): S88-S91.
- [4] SONG Y W, SHAN D Y, HAN E H. Electrode position of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application [J]. Materials letters, 2008, 62(17-18): 3276-3279.
- [5] 张敏, 程发良, 姚海军. 类金刚石膜的性质和制备及应用 [J]. 表面技术, 2006, 35(2): 4-9.
ZHANG Min, CHENG Fa-liang, YAO Hai-jun. Properties, preparation and applications of diamond-like carbon films [J]. Surface technology, 2006, 35(2): 4-9.
- [6] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon [J]. Materials science and engineering review, 2002, 37: 129-181.
- [7] ROY M E, WHITESIDE L A, XU J, et al. Diamond-like carbon coatings enhance the hardness and resilience of bearing surfaces for use in joint arthroplasty [J]. Acta biomaterialia, 2010(6): 1619-1624.
- [8] DING Xu-li, LI Qing-shan, KONG Xiang-he. Optical and electrical properties evolution of diamond-like carbon thin films with deposition temperature [J]. Chinese physics letters, 2009(2): 263-266.
- [9] ROMAN E, KALIN M, VIZINTIN J. The effect of temperature on the tribological mechanisms and reactivity of hydrogenated amorphous diamond-like carbon coatings under oil-lubricated conditions [J]. Thin solid films, 2007, 515(7): 3644-3652.
- [10] HUANG Lei, YUAN Jun-tang, WANG Zhen-hua, et al. Effect of the temperature on diamond-like carbon (DLC) thin film based on LIS [J]. Applied mechanics and materials, 2013, 421: 212-216.
- [11] BHARGAVA S, BIST H D, NARLIKAR A V, et al. Effect of substrate temperature and heat treatment on the microstructure of diamond-like carbon films [J]. Journal of applied physics, 1996, 79(4): 1917-1925.
- [12] 梅显秀, 马腾才. 衬底温度对强流脉冲离子束烧蚀沉积类金刚石薄膜化学结构的影响 [J]. 高等学校化学学报, 2003(7): 1262-1265.
MEI Xian-xiu, MA Teng-cai. Effects of substrate temperature on the chemical structure of diamond-like carbon films deposited by high-intensity pulsed ion beam ablation [J]. Chemical journal of Chinese universities, 2003, 24(7): 1262-1265.
- [13] 纪锡旺, 郝俊文, 许振华, 等. 沉积温度对类金刚石涂层表面形貌和性能的影响 [J]. 机械工程材料, 2014, 38(11): 40-45.
JI Xi-wang, HAO Jun-wen, XU Zhen-hua, et al. Effect of deposition temperature on surface morphology and performance of diamond-like-carbon coatings [J]. Materials for mechanical engineering, 2014, 38 (11): 40-45.
- [14] MOBNER C, GRANT P, TRAN H, et al. Characterization of diamond-like carbon by Raman spectroscopy, XPS and optical constants [J]. Thin solid films, 1998, 317(1-2): 397-401.
- [15] LIFSHITZ Y, LEMPET G D, GROSSMAN E. Substantiation of subplantation model for diamond-like film growth by atomic force microscopy [J]. Physical review letters, 1994, 72(17): 2753-2756.
- [16] 薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2015: 8-26.
XUE Qun-ji, WANG Li-ping. Diamond-like carbon-based film material [M]. Beijing: Science Press, 2015: 8-26.
- [17] CASIRAGHI C, PIAZZA F, FERRARI A C, et al. Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy [J]. Diamond and related materials, 2005, 14(3-7): 1098-1102.
- [18] LIU Fan-xin, CAO Zhi-shen, TANG Chao-jun, et al. Ultrathin diamond-like carbon film coated silver nanoparticles-based substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. ACS nano, 2010, 4(5): 2643-2648.
- [19] ROBERTSON J. Amorphous carbon [J]. Current opinion in solid state and materials science, 1996, 1(4): 557-561.
- [20] 孙建华, 刘金龙, 王庆良, 等. 316L 不锈钢表面沉积类金刚石膜的拉曼光谱分析及润湿性研究 [J]. 表面技术, 2011, 40(2): 55-61.
SUN Jian-hua, LIU Jin-long, WANG Qing-liang, et al. Raman spectra and wettability analysis of DLC films deposited on 316L stainless steel [J]. Surface technology, 2011, 40(2): 55-61.
- [21] 吴金龙, 周晖, 郑军, 等. H_2/CH_4 流量比对含氢 DLC 薄膜结构及摩擦学性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(1): 42-48.
WU Jin-long, ZHOU Hui, ZHENG Jun, et al. Effects of flow ratio of H_2 and CH_4 on structure and friction properties of hydrogen diamond-like carbon films [J]. China surface engineering, 2015, 28(1): 42-48.
- [22] RISTEIN J, STIEF R T, LEY L, et al. A comparative analysis of a-C:H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion [J]. Journal of applied physics, 1998, 84(7): 3836-3847.
- [23] 程宇航, 吴一平, 陈建国, 等. 类金刚石膜结构的红外分析 [J]. 硅酸盐学报, 1998(4): 508-512.
CHENG Yu-hang, WU Yi-ping, CHEN Jian-guo, et al. Study on the structure of diamond-like carbon films by FTIR spectroscopy [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1998(4): 508-512.
- [24] ENDO K, TATSUMI T. Fluorinated amorphous carbon thin films grown by helicon plasma enhanced chemical vapor deposition for low dielectric constant interlayer dielectrics [J]. Applied physics letters, 1996, 68(20): 2864-2866.
- [25] 赵海龙, 刘正堂, 田浩, 等. 射频磁控溅射法制备类金刚石薄膜的研究 [J]. 机械科学与技术, 2007, 26(10): 1277-1280.
ZHAO Hai-long, LIU Zheng-tang, TIAN Hao, et al. Investigation on diamond-like carbon films prepared by RF magnetron reactive sputtering [J]. Mechanical science and technology, 2007, 26 (10): 1277-1280.
- [26] 熊礼威, 彭环洋, 张莹, 等. 类金刚石薄膜的摩擦性能及其应用 [J]. 表面技术, 2016, 45(1): 80-88.
XIONG Li-wei, PENG Huan-yang, ZHANG Ying, et al. Tribological properties and application of diamond-like carbon film [J]. Surface technology, 2016, 45(1): 80-88.