

# 偏压对四面体非晶碳膜结构和性能的影响

李洪<sup>1</sup>, 李玉婷<sup>2</sup>, 林松盛<sup>1</sup>, 石倩<sup>1</sup>, 郭朝乾<sup>1</sup>, 苏一凡<sup>1</sup>, 代明江<sup>1</sup>

(1.广东省现代表面工程技术重点实验室 现代材料表面工程技术国家工程实验室 广东省科学院新材料研究所, 广州 510651; 2.广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

**摘要:** **目的** 通过系统研究电弧离子镀偏压对四面体非晶碳膜 (ta-C 膜) 结构及性能的影响规律, 阐明偏压对 ta-C 膜结构及性能的影响机制, 为拓展 ta-C 膜的应用提供一定的理论依据。 **方法** 改变电弧离子镀偏压工艺, 在硬质合金基体表面沉积 ta-C 单层膜。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 表征 ta-C 膜表面及截面显微形貌, 采用 Raman 光谱和 X 射线电子能谱 (XPS) 表征 ta-C 膜物相结构, 利用划痕仪测量 ta-C 膜结合力, 采用应力仪测试 ta-C 膜残余应力, 利用压痕试验及纳米硬度计测量 ta-C 膜韧性及硬度, 采用摩擦磨损试验机测试 ta-C 膜摩擦磨损性能。 **结果** 随着偏压升高, ta-C 膜表面大尺寸碳颗粒数量逐渐增加, 小尺寸碳颗粒由于反溅射作用, 其数量逐渐减少; ta-C 膜硬度、sp<sup>3</sup> 键含量及残余应力先升高后降低, 偏压为 -180 V 时达到最大; ta-C 膜与基体结合力先增加后降低, 偏压为 -140 V 时达到最大; 耐磨性表现为先升高、后下降的趋势, 偏压为 -140 V 时, 磨损率最低, 达  $1.39 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。 **结论** 随着偏压升高, ta-C 膜沉积到基体表面入射能量升高, 表面大颗粒数量逐渐增多, 膜层内残余应力增加, 硬度升高, 耐磨性增加; 但随着偏压的继续升高, 膜层表面小尺寸颗粒由于反溅射作用逐渐减少, 膜层内石墨化程度增加, ta-C 膜耐磨性下降。

**关键词:** 四面体非晶碳膜; 偏压; 电弧离子镀; 结构; 性能

**中图分类号:** TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)03-0284-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.03.030

## Effect of Bias Voltage on Structure and Properties of Tetrahedral Amorphous Carbon Film

LI Hong<sup>1</sup>, LI Yu-ting<sup>2</sup>, LIN Song-sheng<sup>1</sup>, SHI Qian<sup>1</sup>, GUO Chao-qian<sup>1</sup>, SU Yi-fan<sup>1</sup>, DAI Ming-jiang<sup>1</sup>

(1. The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China; 2. School of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**ABSTRACT:** To systematically study the influence of arc ion plating bias on the structure and performance of ta-C film, clarify

收稿日期: 2020-06-23; 修订日期: 2021-02-06

**Received:** 2020-06-23; **Revised:** 2021-02-06

**基金项目:** 广东省重点领域研发计划项目 (2020B010185001); 广州市重点领域研发计划项目 (202007020008); 清远市科技计划项目 (2019A002); 广州市科技计划项目 (201904010261); 广东省科学院项目 (2020GDASYL-20200105004, 2018GDASCX-0402, 2018GDASCX-0111)

**Fund:** Supported by the Research and Development Projects in Key Fields of Guangdong Province (2020B010185001), Research and Development Projects in Key Fields of Guangzhou City (202007020008), Science and Technology Projects of Qingyuan City (2019A002), Science and Technology Projects of Guangzhou City (201904010261) and Project of Guangdong Academy of Sciences (2020GDASYL-20200105004, 2018GDASCX-0402, 2018GDASCX-0111)

**作者简介:** 李洪 (1987—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为材料表面工程。邮箱: lihong@gdinm.com

**Biography:** LI Hong (1987—), Male, Doctor, Engineer, Research focus: surface engineering. E-mail: lihong@gdinm.com

**引文格式:** 李洪, 李玉婷, 林松盛, 等. 偏压对四面体非晶碳膜结构和性能的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 284-292.

LI Hong, LI Yu-ting, LIN Song-sheng, et al. Effect of bias voltage on structure and properties of tetrahedral amorphous carbon film[J]. Surface technology, 2021, 50(3): 284-292.

the mechanism of bias on the structure and performance of ta-C film, and provide a certain theoretical basis for expanding the application of ta-C film. The bias voltage process of arc ion plating was changed to deposit ta-C monolayer on the surface of cemented carbide substrate. Field emission scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the surface and cross-sectional micro-morphology of ta-C film. Raman spectroscopy and X-ray electron energy spectroscopy (XPS) were used to characterize the phase structure of ta-C film. Using a scratch tester to measure the ta-C film binding force, a stress meter to test the residual stress of ta-C film, the indentation test and nano hardness tester to measure the toughness and hardness of ta-C film, and a friction and wear testing machine to test the friction and wear performance of ta-C film. As the bias voltage increased, the number of large-size carbon particles on the surface of the ta-C film gradually increased, and the number of small-sized carbon particles gradually decreased due to reverse sputtering. The hardness of the ta-C film,  $sp^3$  bond content and residual stress are now increased and then decreased, the bias voltage is  $-180$  V. As the bias voltage is increased, the binding force of the ta-C film and the substrate first increases and then decreases, and the maximum value is reached when the bias voltage is  $-140$  V. With the increase of bias voltage, the wear resistance first increases and then decreases, when the bias voltage is  $-140$  V, the lowest wear rate is  $1.39 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ . The incident energy of the ta-C film deposited on the substrate surface increases, the number of large particles on the surface gradually increases, the residual stress in the film layer increases, the hardness increases, and the wear resistance increases. As the bias voltage increases due to the reverse sputtering effect, the small-sized particles on the surface of the film layer gradually decrease, the degree of graphitization in the film layer increases, and the wear resistance of the ta-C film decreases.

**KEY WORDS:** tetrahedral amorphous carbon film; bias voltage; arc ion plating; structure and property

四面体非晶碳 (ta-C) 膜比传统的  $\text{Ti}(\text{Al}, \text{Cr})\text{N}^{[1-3]}$ 、 $\text{TiCN}$  及类金刚石薄膜 (DLC) 等硬质膜层具有更高的硬度 ( $\geq 40 \text{ GPa}$ )、更好的耐磨性, 且不易与被加工金属发生粘黏, 被认为是性能最接近金刚石的涂层材料<sup>[4]</sup>, 在铝合金加工, 尤其是精密加工领域, 拥有极大的应用前景<sup>[5]</sup>。然而利用电弧离子镀技术制备 ta-C 膜存在两个缺点: 1) 在制备过程中会产生很大的残余应力, 导致 ta-C 薄膜与基底的结合性能差, 不利于沉积厚膜<sup>[4,6]</sup>; 2) ta-C 膜中存在许多“大颗粒”, 直接影响膜表面形貌和耐磨性, 导致 ta-C 膜难以在高精密切割领域实现更为广泛的应用<sup>[7]</sup>。

针对残余应力, 可在碳基薄膜中掺杂 N、P<sup>[8]</sup>、Ti<sup>[9]</sup>、Si<sup>[10]</sup>和 Mo<sup>[11]</sup>等微量元素, 当掺杂元素含量较小时, 碳基薄膜残余应力降低且硬度降低, 随着元素含量增加, 残余应力降低速度放缓。Kim 等人<sup>[12]</sup>对碳基薄膜进行退火处理, 由于薄膜原子体积增大, 导致局部应力降低。Han 等<sup>[13]</sup>以 Cr 为过渡层制备的 Cr/ta-C 薄膜比相同厚度的 ta-C 膜的残余应力降低近 30%。Sheeja 等<sup>[14]</sup>通过调节基底偏压, 沉积了两层软硬不同的 ta-C 膜, 软膜吸收了硬膜中的应力, 降低了 ta-C 膜的残余应力。针对“大颗粒”, Hu 等<sup>[15]</sup>研究表明, 其密度随着脉冲电源弧流线性增加。田修波<sup>[16]</sup>在电弧石墨靶表面增加励磁线圈, 形成轴向电磁场和机械磁场, 进而对靶表面阴极弧斑进行控制, 从而达到抑制大颗粒产生的目的。采用磁过滤阴极弧技术, 在阴极电弧靶和基体之间安装一个绕有励磁线圈的过滤管, 正离子被电子吸引到真空室中, “大颗粒”则被过滤管屏蔽, 可减少电弧“大颗粒”在膜层表面沉积<sup>[17]</sup>。

综上所述, 通过掺杂微量元素、采用退火处理及添加过渡层, 可减小 ta-C 残余应力; 同时, 增加靶表面轴向磁场和磁过滤装置可有效抑制 ta-C 膜“大颗粒”产生, 但围绕工艺参数对 ta-C 膜的微观结构、碳-碳键结构、力学性能及机械性能的综合研究不多。本文将系统地研究偏压对 ta-C 膜残余应力、大颗粒、微观结构及性能的影响规律, 阐明工艺条件-组织结构-性能之间的映射关系, 为 ta-C 膜的进一步应用提供理论基础。

## 1 试验

### 1.1 ta-C 膜制备

采用荷兰豪泽 Flexicoat ® 850 功能薄膜沉积设备, 设备包含镀膜系统、沉积系统、夹具、冷却系统及工艺控制系统。设备内部有 3 列磁控靶 (本文用到其中一列 Cr 靶, 99.99%) 及 1 列电弧靶 (石墨靶, 99.99%), 每列可垂直安装 3 个靶材。设备负偏压范围为  $0 \sim -1000 \text{ V}$ , 极限真空  $< 5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ , 加热温度  $0 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ , 工件架可公自转, 转速在  $0 \sim 10 \text{ r/min}$  可调。热电偶位于工件架下方, 用于测量镀膜腔室内温度。

采用 YG6 硬质合金 (尺寸  $\phi 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ , 成分为 WC-6at.% Co, 湖南株洲精钻硬质合金有限公司)、P(100)型单晶硅、不锈钢片 (尺寸  $60 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ ) 为基体。抛光后的 YG6 硬质合金片、Si 片及不锈钢片经过超声清洗后, 放入烘箱进行干燥, 备用。炉腔清理完成后, 在放入样品镀膜

前,先在工件架上镀一层 Cr,以避免工件架上残留物质对 ta-C 膜造成影响。基体经过预处理(抽真空—

加热—刻蚀—氩离子清洗)后,按照表 1 所列参数镀 ta-C 膜。

表 1 镀 ta-C 膜工艺参数  
Tab.1 Ta-C coating process parameter

Parameter	Electric current/A	Time/min	Temperature/°C	Furnace pressure/Pa	Bias/V
Transition layer	3	15	200	0.5	-300
Ta-C coating	40	40	150	0.5	-60, -100, -140, -180, -220, -260

## 1.2 ta-C 膜结构表征及性能测试

利用场发射扫描电子显微镜(SEM, FEI, NanoSEM 430)对 ta-C 膜表面、截面及磨损后的显微结构进行观察。利用拉曼光谱(Raman, Renishaw, in Via)及 X 射线光电子能谱(XPS, Fisher-VG, ESCALAB 250)对 ta-C 膜相结构进行分析。

利用纳米压痕仪(Bruker, Nano Indenter XPTM, 恒定载荷 3 mN, 载荷分辨率 50 nN)及洛氏硬度计(莱州市得川试验仪器有限公司, HR-150A, 载荷 150 kg, 保载时间 15 s)对 ta-C 膜硬度及韧性进行测量。利用薄膜应力测量仪(深圳市速普仪器有限公司, FST1000)对 ta-C 膜残余应力进行测试。利用多功能材料表面性能测试仪(兰州华汇仪器科技有限公司, MFT-4000)及金相显微镜(LEICA, MW550)对 ta-C 膜与基体的结合力进行测试及判定,加载速度 100 N/min,结束载荷 100 N,划痕长度 5 mm。利用摩擦磨损试验仪(兰州华汇仪器科技有限公司, MS-T3001)及三维轮廓仪(Bruker, DEKTAK XT)对 ta-C 膜摩擦系数及磨损率进行测量,对摩材料为

$\phi 4$  mm 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 载荷 1000 g, 线速度 0.2 m/s, 时间 120 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 偏压对 ta-C 薄膜显微形貌的影响

图 1 是不同偏压下 Si 片表面沉积 ta-C 薄膜的表面 SEM 显微形貌。从图中可以看出,偏压在 -60~-100 V 时,薄膜表面小粒径碳颗粒数量增多。在 -140~-260 V 时,薄膜表面小粒径碳颗粒数量逐渐减少,大粒径碳颗粒数量增多。阴极电弧离子镀过程中,阴极弧斑在石墨靶表面持续燃烧,形成“熔池”,进射出电子、离子及碳颗粒,碳颗粒与周围正离子碰撞结合成带正电粒子<sup>[18]</sup>,当偏压在 -60~-100 V 时,随着偏压升高,更多带正电小粒径碳颗粒沉积到基体表面,此时电场还不足以使带正电大粒径碳颗粒沿着电场方向沉积到基体表面,因此随着偏压升高,小粒径碳颗粒数量增多。随着偏压继续增加,靶材与基体之间的电场强度增加,更多带正电大粒径碳颗粒沉积到靶材表面,由

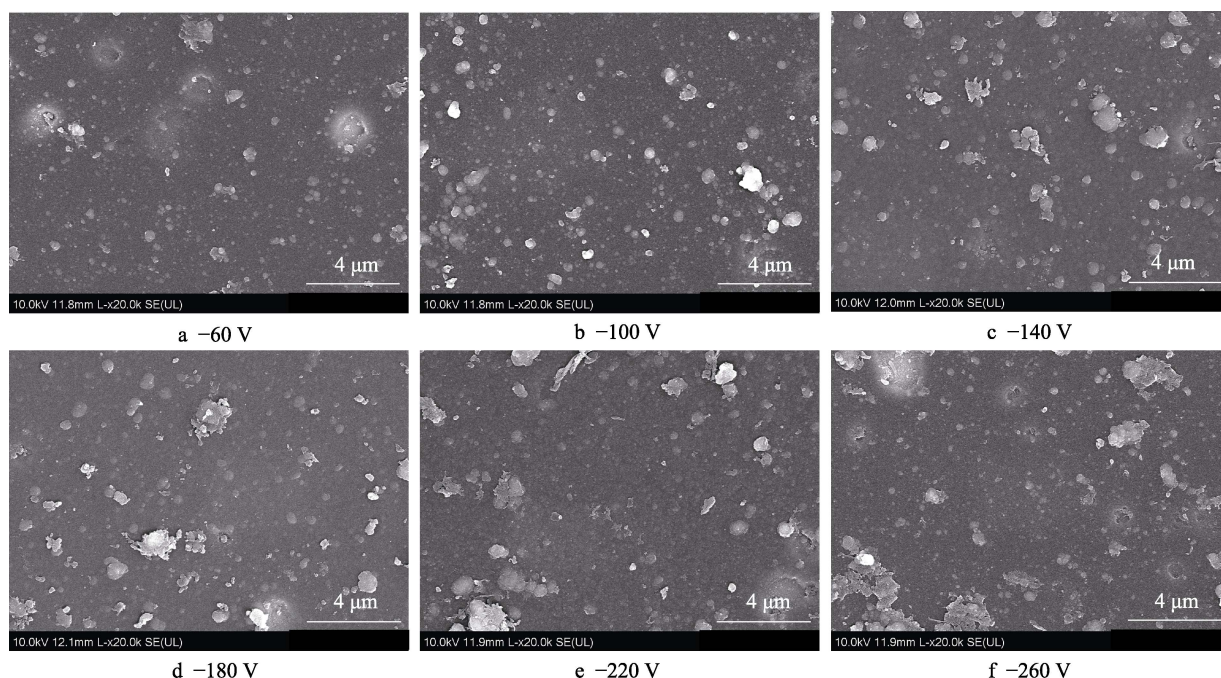


图 1 不同偏压下 Si 片上沉积的 ta-C 薄膜的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of ta-C films on Si sheets under different bias pressures



于粒子轰击能量增加,在靶材表面发生反溅射,更多沉积到靶材表面的小粒径碳颗粒被溅射掉,从而导致随着偏压继续增加,基体表面大粒径碳颗粒数量增加,小粒径碳颗粒数量减少。

图 2 是不同偏压下 Si 片上沉积 ta-C 薄膜的截面 SEM 显微形貌, Cr 层沉积时间 15 min, ta-C 膜沉积

时间 40 min。从图中可以看出,在不同偏压条件下, Cr 过渡层厚度约  $0.1\ \mu\text{m}$  左右, ta-C 膜厚度约  $0.5\ \mu\text{m}$  左右,偏压对薄膜厚度影响不大,沉积时间是影响膜层厚度的最关键因素。此外,还可以看出,基体与 Cr 层之间及 Cr 层与 ta-C 膜之间的层间界面清晰,无明显缝隙。

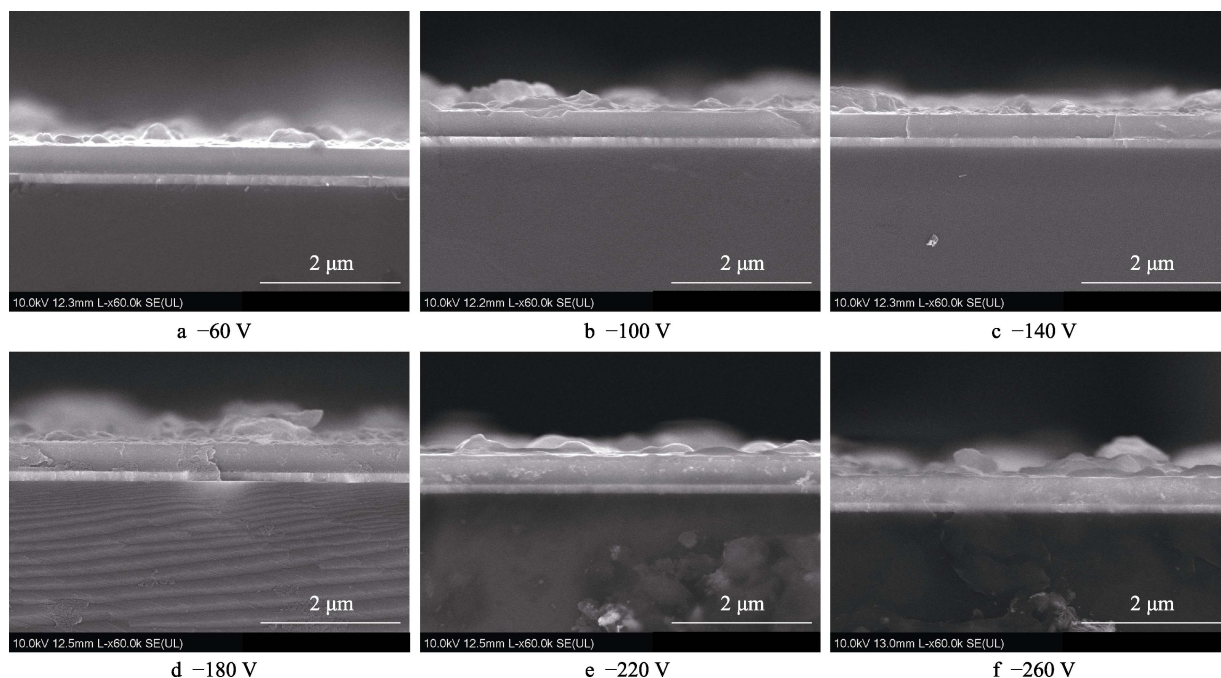


图 2 不同偏压下 Si 片上沉积的 ta-C 薄膜的截面形貌

Fig.2 Cross-section morphology of ta-C films on Si sheets under different bias pressures

## 2.2 偏压对 ta-C 薄膜结构的影响

图 3 是不同偏压 ta-C 薄膜的可见光 Raman 图谱。在  $1100\sim 1800\ \text{cm}^{-1}$  范围内,偏压从  $-60\ \text{V}$  到  $-260\ \text{V}$  的薄膜的拉曼光谱都是非对称的宽峰,这是典型的非晶碳拉曼谱峰,随着偏压从  $-60\ \text{V}$  增加到  $-260\ \text{V}$ , G 峰宽化程度增加。

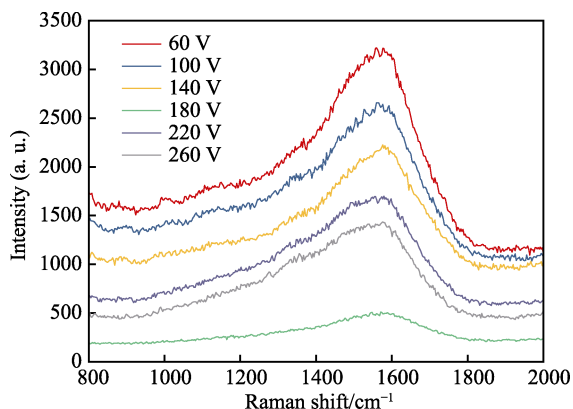


图 3 不同偏压 ta-C 薄膜的可见光 Raman 图谱

Fig.3 Visible Raman spectra of ta-C films at different bias voltages

利用高斯函数将 ta-C 薄膜 Raman 光谱分为  $1360\ \text{cm}^{-1}$  处的 D 峰和  $1580\ \text{cm}^{-1}$  处的 G 峰 (图 4a), 获得薄膜中碳原子的键结构。D 峰和 G 峰都反映了  $\text{sp}^2$  杂化碳的不同构型。D 峰对应于膜层内石墨晶粒边界无序结构, 由石墨结构中无序碳键伸缩振动 ( $\text{A}_{1g}$ ) 引起; G 峰对应膜层内  $\text{sp}^2$  片层团簇结构, 由石墨结构中 C—C 键伸缩震动 ( $\text{E}_{2g}$ ) 引起<sup>[19]</sup>。由于碳基薄膜内  $\text{sp}^3$  键的拉曼散射峰 ( $1332\ \text{cm}^{-1}$ ) 与 D 峰 ( $1355\ \text{cm}^{-1}$ ) 接近, 且石墨结构引起的拉曼散射强度是金刚石的 30~60 倍, 通常认为  $\text{sp}^3$  键拉曼散射峰湮没于石墨结构 D 峰中<sup>[20]</sup>。利用 Raman 光谱无法直接获得 ta-C 膜中  $\text{sp}^3$  键含量, 但可以通过 D 峰和 G 峰的相对强度比来定性判断薄膜中  $\text{sp}^3$  键含量变化,  $I_D/I_G$  的值越小, 薄膜中  $\text{sp}^3$  键含量越高, 薄膜的硬度就越大。偏压从  $-60\ \text{V}$  到  $-180\ \text{V}$ ,  $I_D/I_G$  值逐渐减小, ta-C 薄膜中  $\text{sp}^3$  键含量增加; 偏压从  $-180\ \text{V}$  到  $-260\ \text{V}$ ,  $I_D/I_G$  值逐渐增加, ta-C 薄膜中  $\text{sp}^3$  键含量减少 (图 5a)。利用电弧离子镀技术制备 ta-C 膜的过程中, 随着偏压升高, 入射能量增加, 膜内残余应力增加,  $\text{sp}^3$  键含量增加。随着偏压持续增加, 入射的高能离子破坏膜中的  $\text{sp}^3$  键结构, 使其发生石墨化转变,  $\text{sp}^3$  键

含量降低。图 5b 是不同偏压下 G 峰峰位, 通过 G 峰峰位变化也可间接判断 ta-C 膜中  $sp^3$  键含量变化: G 峰峰位向高波数移动, 膜层中  $sp^3$  键含量增加; G 峰峰位向低波数移动, 膜层中  $sp^3$  键含量降低。从图中

可看出, 偏压从 -60 V 到 -180 V, ta-C 膜中 G 峰向高波数移动, 膜中  $sp^3$  键含量增加; 偏压从 -180 V 到 -260 V, ta-C 膜中 G 峰向低波数移动, 膜中  $sp^3$  键含量降低。

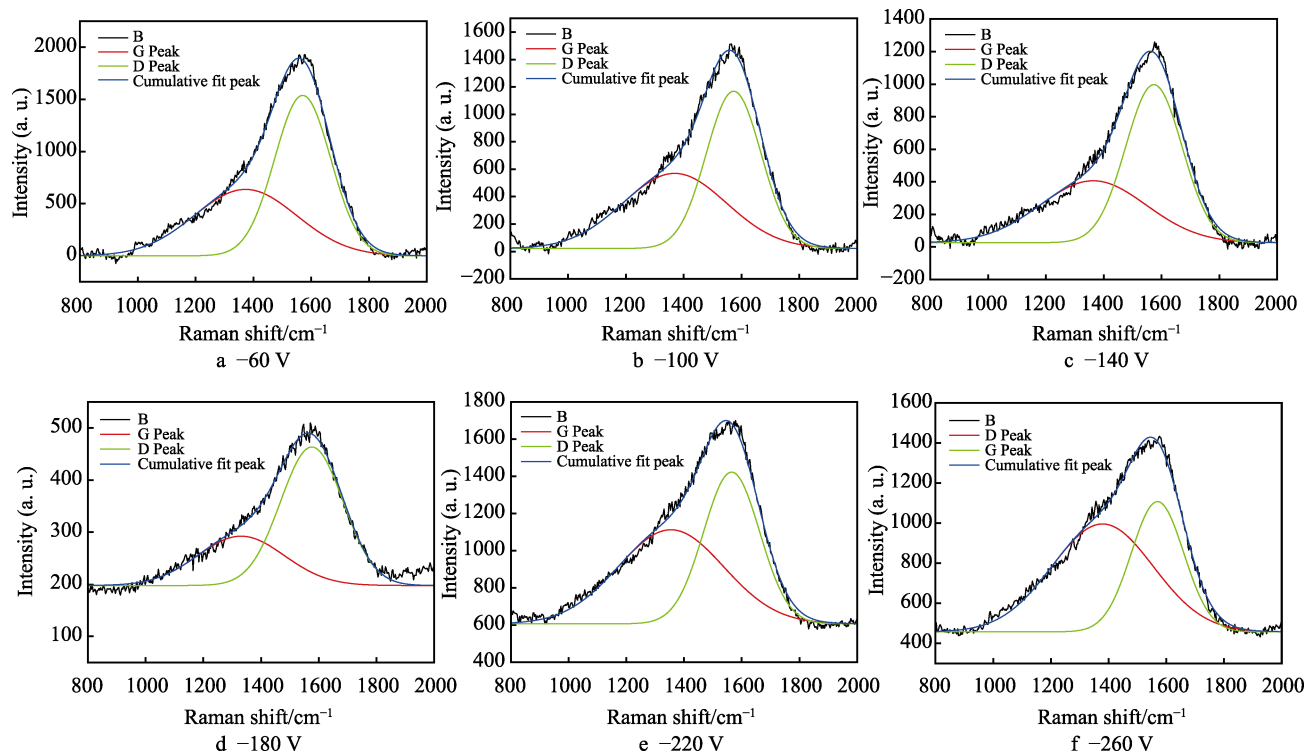


图 4 不同偏压 ta-C 薄膜可见光 Raman 谱的高斯分峰  
Fig.4 Gauss peaks of Raman spectra of ta-C films at different bias voltages

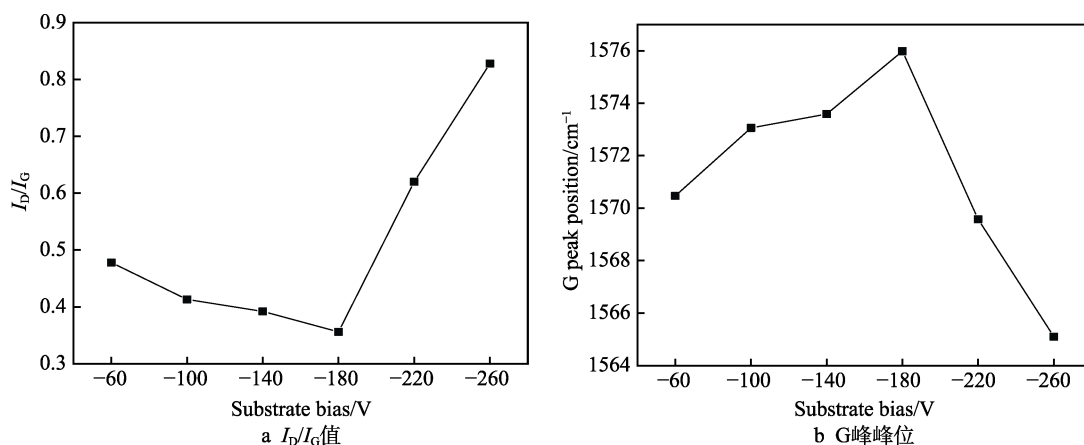


图 5 不同偏压 ta-C 薄膜的  $I_D/I_G$  值和 G 峰峰位  
Fig.5  $I_D/I_G$  value (a) and G peak position (b) of ta-C films under different bias voltages

利用拉曼光谱仅可定性判断薄膜中  $sp^3$  键和  $sp^2$  键相对含量的变化, 利用薄膜的 XPS 图谱可对 ta-C 膜中  $sp^3$  和  $sp^2$  键含量进行定量分析。利用高斯函数对不同偏压下 ta-C 膜 XPS 图谱中的 C1s 峰进行分峰处理 (图 6), 再利用公式(1)对  $sp^3$  键含量进行计算, 见图 7。

$$C_{sp^3} = \frac{I_{sp^3}}{I_{sp^3} + I_{sp^2}} \times 100\% \quad (1)$$

从图中可以看出, 偏压从 -60 V 到 -180 V,  $sp^3$  键含量逐渐增加, 偏压从 -180 V 到 -260 V,  $sp^3$  键含量减少, 当偏压为 -180 V 时,  $sp^3$  键含量最高, 为 62%。

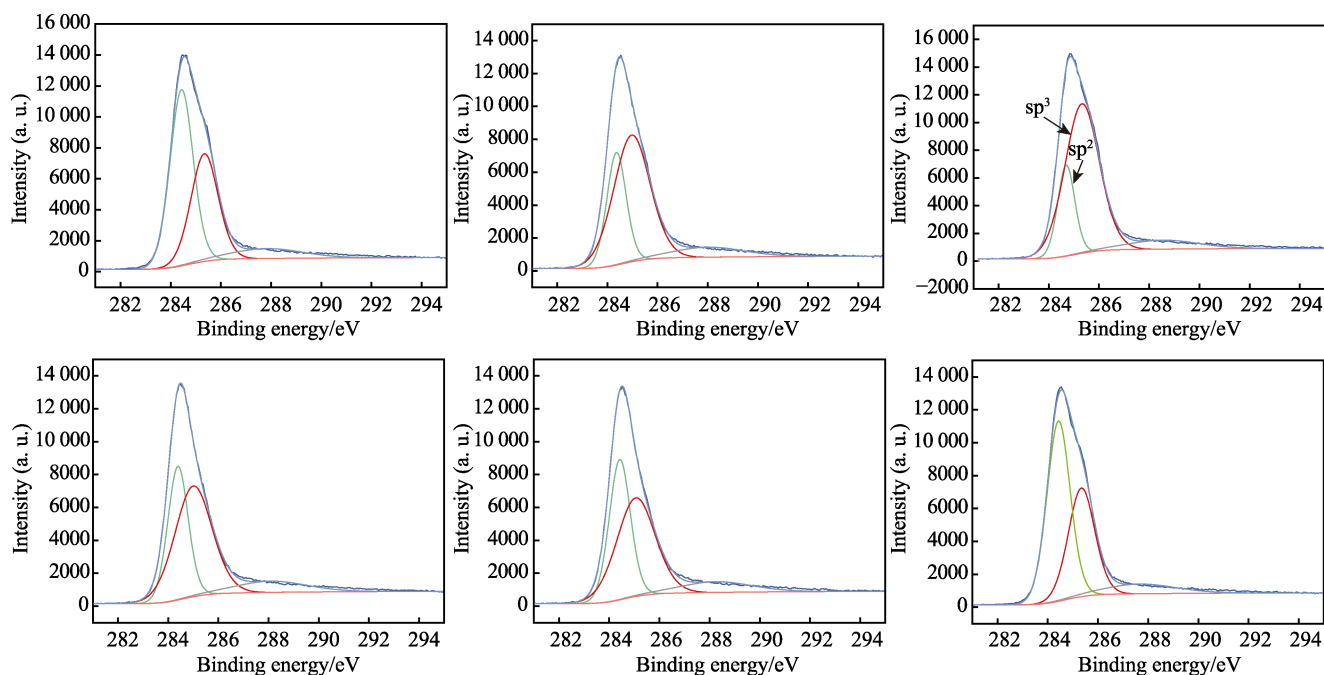
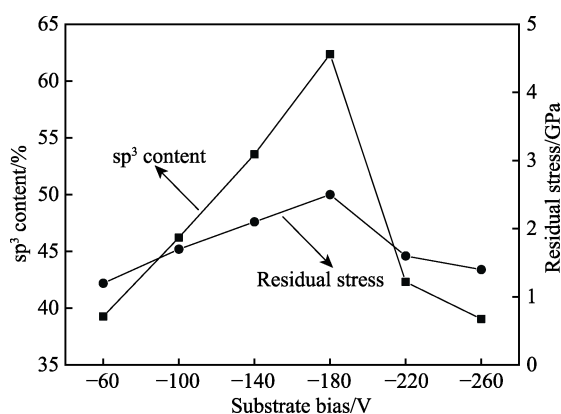


图 6 不同偏压 ta-C 薄膜 C1s 的 XPS 窄扫描谱

Fig.6 XPS narrow scanning spectra of C1s in ta-C thin films under different bias pressures

图 7 不同偏压 ta-C 膜  $sp^3$  键含量及残余应力Fig.7  $sp^3$  bond content and residual stress of ta-C films under different bias

## 2.3 偏压对 ta-C 薄膜硬度的影响

图 8 是不同偏压 ta-C 膜的硬度及弹性模量。从图中可以看出, 偏压从 -60 V 到 -180 V, ta-C 膜硬度和弹性模量逐渐增加; 偏压从 -180 V 到 -260 V, ta-C 膜硬度和弹性模量逐渐减小。当偏压为 -180 V 时, ta-C 膜硬度和弹性模量最高, 分别为 83 GPa 和 1879 GPa。随着偏压的增加, 碳离子入射能量增加, 根据 Robertson 表面注入模型<sup>[21]</sup>, 部分碳离子穿透表面层, 进入亚表面层, 填充了亚表面层的间隙, 增加了局部应力和原子密度, 碳原子的价态便会调整, 产生更多的  $sp^3$  键, 薄膜的硬度增加。碳离子进入亚表面层具有一个临界值, 超过这个临界值, 碳离子多余的能量将会以热能的形式释放出来, 这样将导致传热和密度的松弛, 石墨化的程度增大, 膜层的硬度降低<sup>[22]</sup>。弹

性模量反映了材料在外力作用下变形阻力的大小, 弹性模量越大, 材料变形阻力越大, ta-C 膜弹性模量与膜内结构相关。

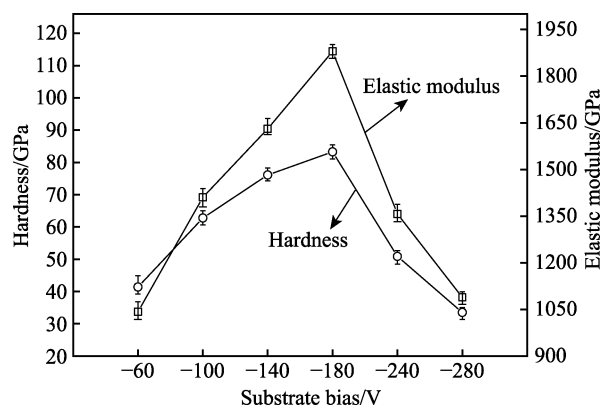


图 8 不同偏压 ta-C 膜的硬度及弹性模量

Fig.8 Hardness and elastic modulus of ta-C films under different bias voltages

## 2.4 偏压对 ta-C 薄膜结合强度的影响

图 9 是不同偏压样品的压痕形貌。可以看到, 偏压从 -60 V 到 -140 V, ta-C 薄膜表面压痕裂纹较小, 其数量及长度逐渐增加; 偏压 -180 V 下制备的 ta-C 膜表面压痕裂纹数量减少, 裂纹长度增加; 偏压 -220 V 和 -260 V 下制备的 ta-C 膜表面压痕裂纹逐渐减少, 压痕边缘塌陷。偏压从 -60 V 到 -180 V, 随着 ta-C 膜内残余应力逐渐增加, 在外力作用下产生裂纹, 随着残余应力增加, 裂纹的数量及长度增加, 当残余应力达到最大 (-180 V) 时, 发生应力集中, 微裂纹数量



减少,长度达到最大。偏压从-220 V到-260 V,随着膜层内石墨化程度增加,膜层内残余应力降低,硬

度降低。在外力作用下,裂纹数量减少,同时压痕边缘容易发生软化塌陷。

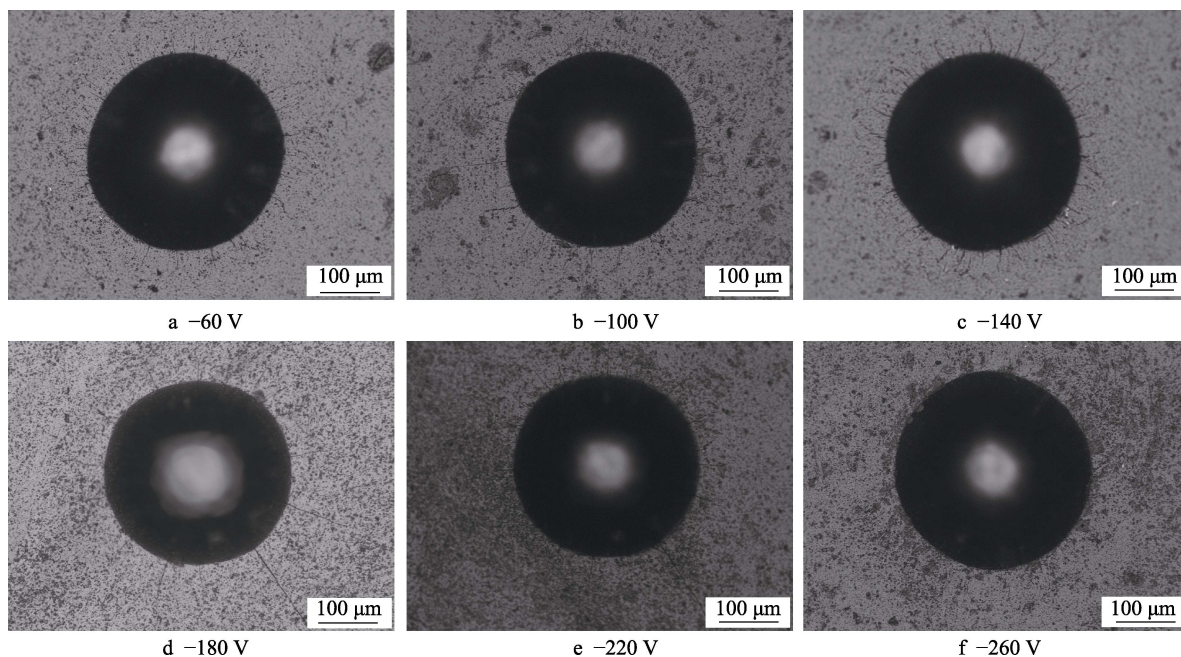


图9 不同偏压 ta-C 薄膜的压痕形貌图

Fig.9 The indentation morphology of ta-C films under different bias voltages

图 10 是不同偏压 ta-C 薄膜的划痕形貌图。可以看出,随着偏压升高,ta-C 膜与基体的结合力先升高后降低,偏压-140 V 时,结合力达到最大(83 N)。在较低的偏压下,离子沉积到基体的能量也比较小,导致膜层不致密,结合力较小;随着偏压升高,离子沉积到基体的能量增加,结合力增加;随着偏压继续升高,入射到基体的碳离子对基体表面形成反溅射,更多的大尺寸碳颗粒形成,膜层内石墨化程度逐渐增加,导致 ta-C 膜结合力逐渐降低<sup>[23]</sup>。

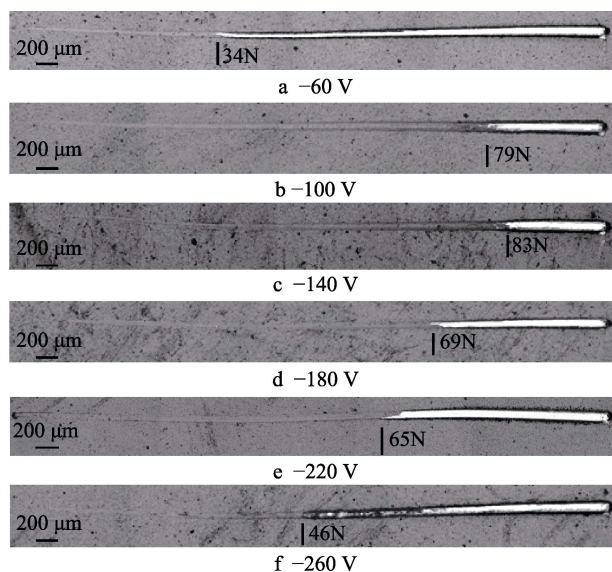


图 10 不同偏压 ta-C 薄膜的划痕形貌图

Fig.10 Scratch morphology of ta-C films under different bias voltages

## 2.5 偏压对 ta-C 薄膜摩擦学性能的影响

图 11 是不同偏压 ta-C 薄膜与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷球对磨的摩擦系数随时间的变化曲线。从图中可以看出,在偏压-60~-180 V 下制备的 ta-C 膜在摩擦磨损过程中,经过初始阶段的磨合后,摩擦系数逐渐趋于稳定。偏压-60 V 时,摩擦系数稳定在 0.13 左右;偏压-100 V 时,摩擦系数稳定在 0.08 左右;偏压-140 V 时,摩擦系数稳定在 0.09 左右;偏压-180 V 时,摩擦系数稳定在 0.11 左右;偏压-220 V 时,摩擦系数稳定在 0.12 左右。由于表面碳颗粒的影响,摩擦磨损过程中出现了摩擦系数凸起。偏压-220 V 时,表面存在更大碳颗粒,摩擦系数高且不稳定。

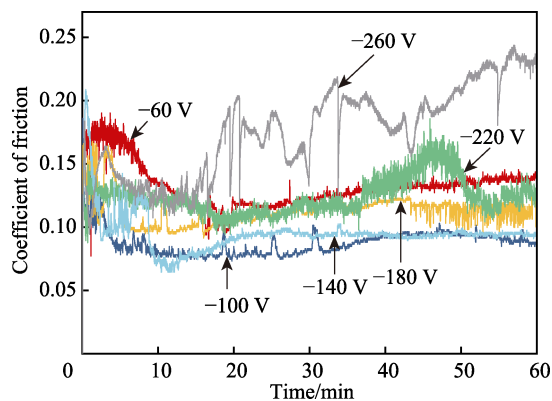


图 11 不同偏压 ta-C 薄膜的摩擦系数曲线

Fig.11 Friction coefficient curves of ta-C thin films under different bias pressures

图 12 是不同偏压 ta-C 薄膜的磨痕 SEM 形貌。从图中可以看出, 偏压-60 V 时, 样品磨痕周围出现大量磨屑, 且一侧出现裂纹; 偏压-100 V 时, 样品磨痕两侧出现裂纹; 偏压-140 V 时, 样品磨痕内部光滑, 无明显裂纹; 偏压-180 V 时, 样品磨痕两侧出现裂纹; 偏压-220 V 时, 样品划痕内部光

滑, 一侧出现裂纹; 偏压-260 V 时, 样品划痕宽度增加, 一侧出现裂纹。对与不同偏压的 ta-C 薄膜对磨的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  球进行 EDS 分析, 所有  $\text{Si}_3\text{N}_4$  球表面都存在 C, 表明摩擦过程中在 ta-C 薄膜表面存在石墨转移膜, 起到了润滑剂的作用, 提高了薄膜的耐磨性<sup>[24]</sup>。

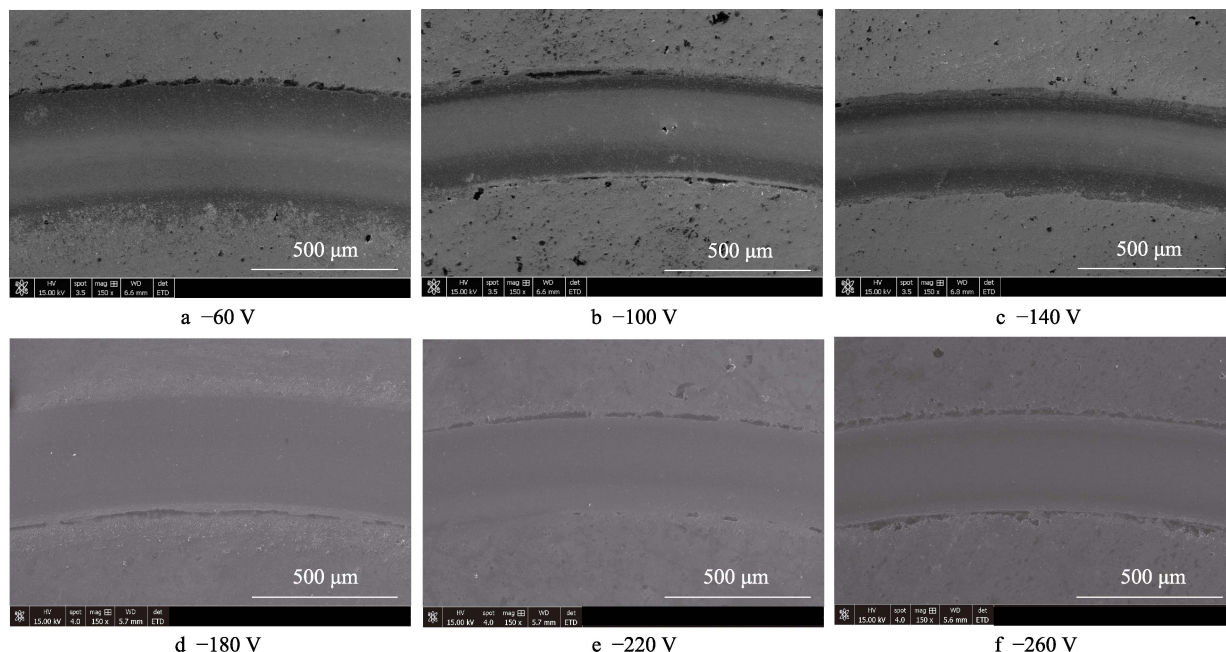


图 12 不同偏压 ta-C 薄膜的磨痕形貌图

Fig.12 Wear track morphologies of ta-C thin films under different bias pressures

图 13 是不同偏压 ta-C 薄膜摩擦磨损后的磨痕宽度及磨损率。偏压从-60 V 到-260 V 时, 磨痕的宽度先减小后增加, 当偏压为-140 V 时, 磨痕宽度最小。通过磨痕宽度及轮廓仪测得磨痕深度, 并计算得到 ta-C 膜磨损率, 其变化趋势与磨痕宽度一致, 当偏压为-140 V 时, ta-C 膜磨损率最小, 达  $1.39 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 即耐磨性最高。随着偏压的增加, ta-C 薄膜的耐磨性先增加后降低, 这主要是由薄膜的硬度、残余应力及摩擦磨损过程共同决定。随着偏压增加, ta-C 薄膜的

硬度和残余应力逐渐增加, 偏压小于-140 V 时, 膜层硬度对耐磨性的贡献大于残余应力对膜层耐磨性的牺牲, 使得在偏压从-60 V 到-140 V 时, 随着偏压的增加, 膜层耐磨性增加。偏压从-140 V 到-180 V 时, 膜层硬度和残余应力继续增加, 此时残余应力对膜层耐磨性的牺牲大于膜层硬度对耐磨性的贡献, 导致膜层耐磨性下降。随着偏压继续增加, 膜层硬度降低, 膜层石墨化程度增加, ta-C 膜耐磨性降低, 但磨粒磨损现象减少。

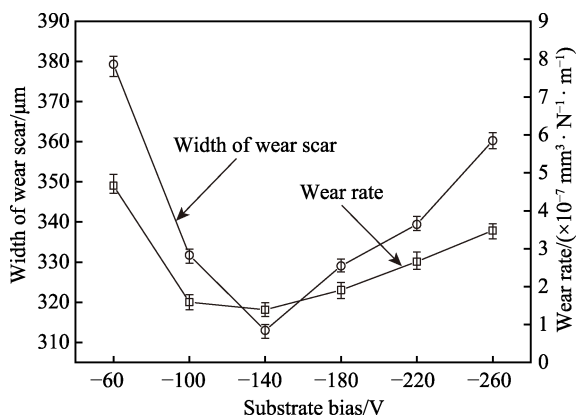


图 13 不同偏压下 ta-C 薄膜的磨痕宽度及磨损率

Fig.13 Width of wear scar and wear rate of ta-C films under different bias pressure

### 3 结论

1) 随着偏压升高, ta-C 膜表面大尺寸碳颗粒数量逐渐增加, 小尺寸碳颗粒由于反溅射作用, 其数量逐渐减少。

2) 随着偏压升高, ta-C 膜硬度、 $\text{sp}^3$  键含量及残余应力升高后降低, 偏压为-180 V 时, 硬度达到最大 83 GPa,  $\text{sp}^3$  键含量亦达到最大 62%。

3) 随着偏压升高, ta-C 膜与基体结合力先增加后降低, 偏压为-140 V 时, 达到最大, 为 83 N。

4) 偏压为-100 V 和-140 V 时, ta-C 膜摩擦系数稳定且最低, 保持在 0.08~0.09 之间。摩擦磨损过程中, 偏压较低的薄膜以滑动磨损和磨粒磨损为主。随着偏压



继续升高, ta-C 膜石墨化程度增加, 磨粒磨损现象减少。偏压为-140 V 时, 磨损率最低, 达  $1.39 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

5) 通过综合研究 ta-C 膜结构及性能随偏压的变化规律发现, 当偏压为-140 V 时, ta-C 膜结构及综合性能达到最优。

#### 参考文献:

- [1] 杨鸿泰, 代明江, 李洪, 等. Al 含量对 TiAlN 涂层组织结构和性能的影响[J]. 材料导报, 2018, 32(20): 88-93.  
YANG Hong-tai, DAI Ming-jiang, LI Hong, et al. Effect of Al content on microstructure and properties of TiAlN coating[J]. Materials reports, 2018, 32(20): 88-93.
- [2] CHEN Q, ZHANG E G, ZHANG S H. Preparation and cutting performance of TiAlN and TiAlSiN coating[J]. Surface technology, 2017, 46(1): 118-124.
- [3] MO J L, ZHU M H, LEI B, et al. Comparison of tribological behaviours of AlCrN and TiAlN coatings—Deposited by physical vapor deposition[J]. Wear, 2007, 263(7-12): 1423-1429.
- [4] LEE C S, LEE K R, SUH S H. Mechanical property optimisation of materials by nanostructuring: reduction of residual compressive stress in ta-C film[J]. Metal science journal, 2004, 20(8): 993-995.
- [5] YOKOTA T, SAWA T, YOKOUCHI M, et al. Frictional properties of diamond-like carbon coated tool in dry intermittent machining of aluminum alloy 5052[J]. Precision engineering, 2014, 38(2): 365-370.
- [6] JANG Y J, KANG Y J, KIM G T, et al. Tribology coating study of thick DLC (ta-C) film[J]. Journal of the Korean Society of Tribologists & Lubrication Engineers, 2016, 32(4): 125-131.
- [7] 邱家稳, 赵栋才. 电弧离子镀技术及其在硬质薄膜方面的应用[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 93-100.  
QIU Jia-wen, ZHAO Dong-cai. A review of vacuum arc deposition and its application in hardness films[J]. Surface technology, 2012, 41(2): 93-100.
- [8] PANWAR O S, KHAN M A, SATYANARAYANA B S, et al. Properties of boron and phosphorous incorporated tetrahedral amorphous carbon films grown using filtered cathodic vacuum arc process[J]. Applied surface science, 2010, 256(13): 4383-4390.
- [9] DING X Z, LI Y J, SUN Z, et al. Electron field emission from Ti-containing tetrahedral amorphous carbon films deposited by filtered cathodic vacuum arc[J]. Journal of applied physics, 2000, 88(11): 6842-6849.
- [10] MASAMI I, SETSUO N, TSUTOMU S, et al. Improvement of corrosion protection property of Mg-alloy by DLC and Si-DLC coatings with PBII technique and multi-target DC-RF magnetron sputtering[J]. Nuclear instruments & methods in physics research, 2009, 267(8-9): 1675-1679.
- [11] PASAJA N, SANSONGSIRI S, INTARASIRI S, et al. Mo-containing tetrahedral amorphous carbon deposited by dual filtered cathodic vacuum arc with selective pulsed bias voltage[J]. Nuclear instruments & methods in physics research B: Beam interactions with materials and atoms, 2007, 259(2): 867-870.
- [12] KIM K S, LEE S C, LEE K R, et al. Effects of thermal annealing on the atomic structure of ta-C films using molecular dynamics study[J]. Solid state phenomena, 2007, 124-126: 1685-1688.
- [13] XIAO H, ZHU J, HAN J, et al. Stress, mechanical and adhesion properties of multilayer tetrahedral amorphous carbon films[J]. Applied surface science, 2008, 255(2): 607-609.
- [14] SHEEJA D, TAY B K, LAU S P, et al. Structural and tribological characterization of multilayer ta-C films prepared by filtered cathodic vacuum arc with substrate pulse biasing[J]. Surface & coatings technology, 2000, 132(2-3): 228-232.
- [15] HU Y W, DAI L H, LI X L, et al. Effects of pulsing parameters on production and distribution of macroparticles in cathodic vacuum arc deposition[J]. Journal of vacuum science & technology, 2006, 24(4): 957-961.
- [16] 张招. 石墨阴极弧源复合磁场设计及 ta-C 薄膜沉积[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.  
ZHANG Zhao. Design of hybrid magnetic field for the graphite cathode arc source and preparation of ta-C film[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [17] HAN L, YANG L, WANG Y W, et al. Effect of magnetic filtering coil current on the tribology property of tetrahedral amorphous carbon films[J]. Acta physica sinica, 2011, 60(4): 046802.
- [18] JAGER H U, BELOV A Y. ta-C deposition simulations: Film properties and time-resolved dynamics of film formation[J]. Physical review B, 2003, 68(2): 201-204.
- [19] 桑利军, 陈强. ECR-RF 双功率源等离子体化学气相沉积制备类金刚石薄膜的研究[J]. 包装工程, 2008, 9(10): 25-27.  
SANG Li-jun, CHEN Qiang. Study of diamond-like carbon films prepared by ECR-RF dual-power source plasma chemical vapor deposition[J]. Packaging engineering, 2008, 9(10): 25-27.
- [20] NAGASHIMA K, NARA M, MATSUDA J. Raman spectroscopic study of diamond and graphite in ureilites and the origin of diamonds[J]. Meteoritics & planetary science, 2012, 47(11): 1728-1737.
- [21] ROBERTSON J. The deposition mechanism of diamond-like a-C and a-C:H[J]. Diamond & related materials, 1994, 3(4-6): 361-368.
- [22] 伍醒, 蒋爱华, 程勇. 射频功率对 DLC 薄膜结构和力学性能的影响[J]. 真空, 2019, 56(4): 34-36.  
WU Xing, JIANG Ai-hua, CHENG Yong. Effect of RF power on structure and mechanical properties of DLC films[J]. Vacuum, 2019, 56(4): 34-36.
- [23] 梁戈, 郑彬娜, 蒋百灵, 等. 磁控溅射离子镀基体偏压对类石墨碳膜组织形貌及性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2007(4): 13-16.  
LIANG Ge, ZHENG Bin-na, JIANG Bai-ling, et al. Effect of bias voltage on morphology and performance of magnetron sputter ion plating graphite-like carbon coatings[J]. Ordnance material science and engineering, 2007(4): 13-16.
- [24] TASDEMIR H A, WAKAYAMA M, TOKOROYAMA T, et al. Ultra-low friction of tetrahedral amorphous diamond-like carbon (ta-C DLC) under boundary lubrication in poly alpha-olefin (PAO) with additives[J]. Tribology international, 2013, 65: 286-294.
- [25] XIA Ye-ting, BAI Yan-yun, GAO Ke-wei, et al. Residual stress and microstructure effects on mechanical, tribological and electrical properties of TiN coatings on 304 stainless steel[J]. Ceramics international, 2018, 44(13): 15851-15858.