

掺 Ti 量对类金刚石薄膜机械性能的影响

祝闻¹, 冉春华¹, 金义栋¹, 聂朝胤¹, 王振林²

(1. 西南大学 材料科学与工程学院, 重庆 400715;

2. 重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400050)

[摘要] 采用非平衡磁控溅射技术,通过改变 Ti 靶溅射电流,在不锈钢衬底表面沉积了不同掺 Ti 量的类金刚石薄膜(Ti-DLC),研究了掺 Ti 量对薄膜的显微硬度、弹性模量、膜/基结合强度、断裂韧性及摩擦磨损行为的影响。结果表明:DLC 薄膜掺杂 Ti 后,硬度明显提高,且随着 Ti 靶溅射电流的增大,薄膜硬度先增加、后降低,Ti 靶溅射电流为 1.5 A 时,薄膜硬度最高;掺杂适量的 Ti,可以明显改善 DLC 薄膜的膜/基结合强度和断裂韧性,并能明显降低 DLC 薄膜的摩擦系数。

[关键词] 非平衡磁控溅射; 掺 Ti 类金刚石薄膜; 结合强度; 摩擦磨损性能

[中图分类号] TN305.92; O484

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0007-04

The Effect of Ti Content on Mechanical Properties of DLC Films

ZHU Wen¹, RAN Chun-hua¹, JIN Yi-dong¹, NIE Chao-yin¹, WANG Zhen-lin²

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China)

[Abstract] Using unbalanced magnetron sputtering technique, diamond-like carbon films with different titanium contents(Ti-DLC) were deposited on stainless steel substrates by changing Ti target sputtering current. Investigated the influences of Ti content on microhardness, elastic modulus, film-substrate cohesion, fracture toughness, friction and wear behavior of films. Results showed that the hardness of the Ti-DLC films increases obviously compared with the pure DLC films. In the meantime, the hardness of the Ti-DLC films increases first and then decreases with the increase of the Ti target sputtering current and reaches the highest when Ti target sputtering current is increased to 1.5A. Film-substrate cohesion and fracture toughness of the films are improved by depositing some Ti. The friction coefficient of DLC films decreases significantly with the deposition of Ti.

[Key words] unbalanced magnetron sputtering; Ti-DLC; cohesion; tribological and wear properties

类金刚石薄膜(DLC)是一种新型的硬质润滑功能薄膜材料,是含有金刚石相的非晶碳膜^[1],薄膜中的碳原子部分处于 sp^2 杂化状态,部分处于 sp^3 杂化状态,同时也有极少数处于 sp^1 杂化状态^[2]。它硬度高,化学稳定性好,有着非常广泛的应用前景^[3-4]。DLC 薄膜尽管具有如此多的优异性能,但在实际工程应用中还存在着诸多问题,主要有:1)与衬底的结合力较差;2)内部应力很大,如果在附着力差的衬底上沉积薄膜,巨大的内应力很容易引发膜的开裂和剥落;3)热稳定性较差。为改善 DLC 薄膜的特性,尤其是附着力,许多科研工作人员从多方面进行了探索和研究。

目前,国内外改善薄膜特性的主要方法有:1)在薄膜与基体间设置过渡层、梯度层,或在沉积过渡层和梯度层的同时进行离子注入^[5];2)掺杂第三元素,尤其 DLC 薄膜中掺杂金属的研究备受关注,但是金属的掺杂往往会导致薄膜硬度的下降^[6];3)进行退火处理,但该方法在降低内应力的同时,也会不同程度地牺牲薄膜的硬度,而且为了避免基体材料硬度的降低,对基体材料的回火温度有所要求,此外也是增加了一道后处理工序。文中采用非平衡磁控溅射技术,在不锈钢衬底表面沉积掺 Ti 的 DLC 薄膜,研究 Ti 掺杂量对 DLC 薄膜机械性能的影响,拟通过优化 Ti 掺杂量,制备出

[收稿日期] 2012-06-15; **[修回日期]** 2012-08-01

[基金项目] 重庆市科技攻关项目(CSTC, 2008AC4017)

[作者简介] 祝闻(1989—),女,江西上饶人,硕士生,主攻硬质薄膜与表面技术改进。

[通信作者] 聂朝胤(1964—),男,博士,教授,主要研究方向为硬质薄膜材料及材料表面改性。

具有优良综合力学性能的 DLC 薄膜。

1 DLC 薄膜沉积与检测方法

基体材料为 10 mm×20 mm×0.5 mm 的抛光不锈钢片。不锈钢片放入真空室前,用丙酮和乙醇分别超声波清洗 10 min,烘干后放进真空室。沉积采用沈科仪 LD600 型非平衡磁控溅射沉积装置,用固体石墨靶和乙炔作为 C 源,用高纯度金属 Ti 靶作为 Ti 掺杂源,通过改变 Ti 靶的溅射电流来调整 DLC 薄膜中 Ti 的含量,Ti 靶溅射电流分别为 0,1.0,1.5,2.0 A。调节沉积时间,将所有样片的膜厚控制在 1 μm 左右。

用纳米压痕仪检测薄膜的显微硬度,每个样片测 5 个点,取平均值。用瑞士 CSM 公司生产的球-盘式摩擦磨损试验机进行摩擦磨损实验,对磨材料为 φ6 mm 的 Si₃N₄ 磨球,以研究 Ti 含量对 DLC 薄膜摩擦磨损行为的影响。实验条件为:室温,空气中,干摩擦,单次滑动行程为 6 mm,总滑动行程为 200 m。用表面微米划痕仪及 HR-150A 型洛氏硬度仪(压痕法)研究 Ti 含量对 DLC 薄膜膜/基结合强度及断裂韧性的影响。洛氏硬度仪(压痕法)施加的载荷为 980 N,保压时间为 15 s,为了确保测试数据的可靠性,每个试样在同一条件下进行 5 次压痕试验,共计 20 次,取其中最具代表性的压痕进行观察与分析。

2 结果与讨论

2.1 掺钛量对 DLC 薄膜硬度的影响

实验中采用连续刚度法测量了薄膜的纳米硬度和弹性模量。图 1 为纯 Ar 气氛下,Ti 靶溅射电流为 0 和 1.0 A 时沉积的薄膜的加载-卸载曲线。由图 1 可见,无论是无掺杂的 DLC,还是 Ti-DLC,除了斜率不同外,其加载和卸载曲线均连续光滑,且每个图中的 5 条采样曲线均吻合良好,说明所沉积的 DLC 及 Ti-DLC 薄膜硬度分布均匀,也间接说明其结构具有较好的均匀性。

无掺杂 DLC 薄膜和 Ti-DLC 薄膜的显微硬度和弹性模量见表 1。由表 1 可以看出,DLC 及 Ti-DLC 薄膜的硬度均大于 871HV,弹性模量大于 116 GPa,而不锈钢基体的硬度约为 254.7HV。与无掺杂 DLC 薄膜相比,掺杂 Ti 后,薄膜的硬度明显增大,且随着 Ti 靶溅射电流的增大,薄膜的硬度先增加后降低,在 Ti 靶溅射电流为 1.5 A 时,薄膜的硬度值最大。

笔者项目组在先前的研究中发现,无掺杂 DLC 薄膜的 sp³ 含量最高,随着 Ti 靶溅射电流的增加,Ti 含

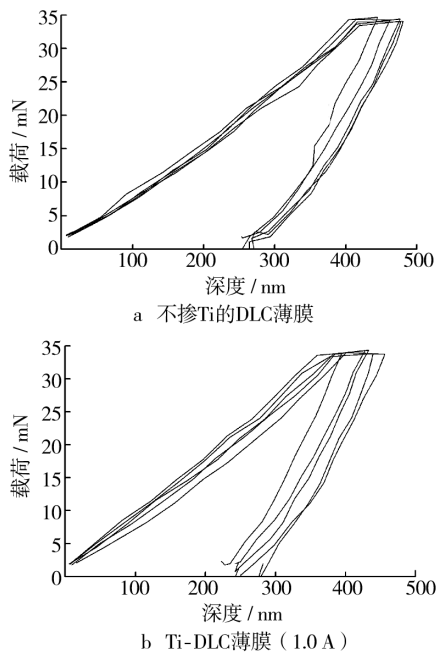


图 1 薄膜的加载-卸载曲线

Fig. 1 Loading-unloading images of films

表 1 薄膜的显微硬度和弹性模量

Tab.1 Micro-hardness and elastic modulus of films

Ti 靶溅射电流/A	硬度(HV)	弹性模量/GPa
0	871.065	116.479
1.0	1014.836	139.310
1.5	1736.816	185.186
2.0	1080.986	117.338

量增加,sp³ 含量减少。Beghi 和 Ferrari 等^[7]认为,类金刚石薄膜的性能取决于薄膜的碳键结构及各种键的含量,DLC 薄膜中既含有 sp² 杂化键,又含有 sp³ 杂化键,sp³ 杂化键控制着类金刚石膜的机械性能,而 sp² 杂化键控制着薄膜的光学和电学性能。按上述理论,薄膜的硬度应该随着 sp³ 含量的减少而降低。本实验制备的 Ti-DLC 薄膜中的 sp³ 含量随着 Ti 含量的增加而降低,但其纳米硬度和弹性模量不仅没有随着 Ti 含量的增加而降低,反而有一定程度的提高。由此可见,Ti-DLC 薄膜中存在比 sp³ 结构强度更高的硬质颗粒。Yang 等^[8]认为掺杂微量的 Ti 元素,随着掺 Ti 量的增加,含碳纳米晶的非晶态 DLC 薄膜先转变为 Ti 掺杂非晶 Ti-DLC 薄膜,然后转变为非晶碳网络结构中均匀分布有 TiC 纳米晶的复合结构薄膜(即 TiC-DLC),再转变为 Ti 的碳化物薄膜。而具有 TiC 纳米晶均匀分布的晶相/非晶相纳米复合结构的薄膜具有很高的硬度^[9-10]。基于以上分析,在本实验中,随着 Ti 含量的增加,一方面可能产生键能较小的 Ti—C 结合,导致薄膜的硬度有降低趋势,另一方面可能形成 TiC 纳米晶,TiC 纳米晶均匀分布的非晶结构的形成又有助

于硬度的提高,两方面的结果导致薄膜的硬度先升高,后降低^[11]。

2.2 钛含量对膜基结合强度的影响

采用表面微米划痕仪考察了 Ti-DLC 薄膜的膜/基结合强度,图 2 为不同 Ti 含量 DLC 薄膜划痕的尾部图。由图 2 可以看出,Ti 靶溅射电流为 1.5 A 时,Ti-DLC 薄膜划痕周围剥落最少,无掺杂 DLC 薄膜剥落最为严重。这说明掺杂适量的 Ti 可以明显改善薄膜的膜/基结合强度,Ti 含量过大反而会使膜/基结合强度降低。

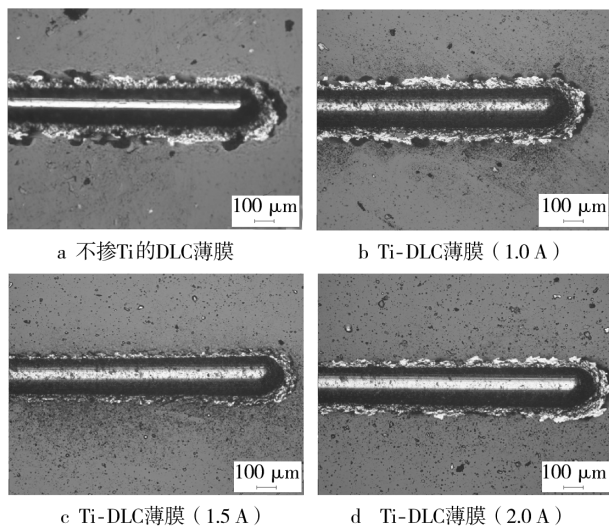


图 2 薄膜的划痕图

Fig. 2 Scratch graphs of films

利用洛氏硬度仪,采用压痕法研究了 Ti-DLC 薄膜的断裂韧性,图 3 为不同 Ti 含量 DLC 薄膜在 980 N 载荷作用下的压痕形貌图。

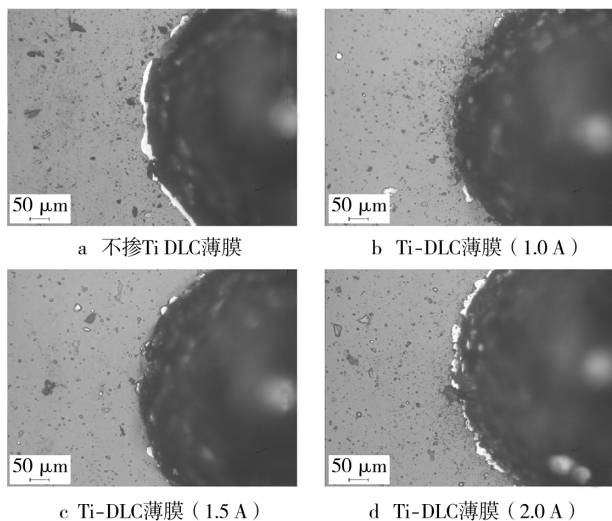


图 3 薄膜的压痕图

Fig. 3 Indentation graphs of films

从图 3 可以看出,所有的 DLC 薄膜都发生了脆性断裂,压痕周围出现环绕状裂纹。由图 3b, c 和 d 可

知,随着 Ti 含量的增加,发生断裂的区域面积愈来愈大,但是总体上比无掺杂 DLC 薄膜的断裂区域小。Lawn B R 等研究人员认为^[12-13],随着载荷加大,表面径向裂纹扩展,在残余应力作用下呈弧状向表面扩展,形成周向环绕状裂纹。而本实验中,由于薄膜与基体在弹性模量方面存在差异,卸载过程中会在两者间产生更大的弹性不匹配和更大的残余应力,导致了环绕状裂纹的出现。从表 1 数据可知,随着钛含量的增加,薄膜的弹性模量先增大,后减小。显然,薄膜发生脆性断裂的主要原因是,薄膜与基体在弹性模量上存在差异,产生环绕状裂纹,从而导致薄膜脆性断裂。从图 3 可知,适量掺杂 Ti 可以明显改善 DLC 薄膜的断裂韧性,Ti 含量过高或过低,薄膜的断裂韧性均较差。

2.3 钛含量对 DLC 薄膜摩擦磨损性能的影响

由前述分析检测结果可知,Ti 掺杂到 DLC 薄膜中,改变了其结构和力学性能,而薄膜结构及力学性能的变化会影响到 DLC 薄膜的摩擦磨损性能。图 4 为不同 Ti 含量 DLC 薄膜的摩擦磨损曲线图。

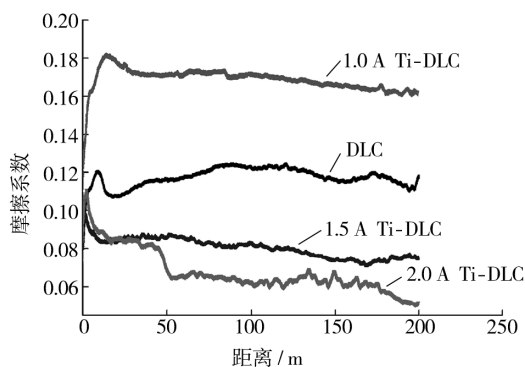


图 4 薄膜的摩擦磨损曲线

Fig. 4 The friction and wear curves of films

从图 4 可以看出,Ti 靶溅射电流为 2.0 A 时,Ti-DLC 薄膜表现出最低的摩擦系数;Ti 靶溅射电流为 1.0 A 时,Ti-DLC 薄膜的摩擦系数最大;无掺杂 DLC 薄膜的摩擦系数介于它们之间。在干摩擦条件下,Ti-DLC 薄膜的摩擦系数随摩擦距离的增加经历了三个阶段(见图 4)——初始阶段、稳定阶段及后期阶段。在摩擦初期,Ti-DLC 薄膜表面存在吸附层,吸附层能抑制粘着磨损的产生,起到减摩的作用,使得薄膜的摩擦系数偏低。当吸附层脱落后, Si_3N_4 球面直接与薄膜表面接触,摩擦副发生粘着,摩擦系数逐渐增大;同时,由以前的研究可知,摩擦过程中会产生硬质 TiC 磨粒,硬质 TiC 磨粒增强了犁削作用,导致薄膜摩擦系数继续增大,最后达到稳定。

由于沉积过程中以固体石墨靶和乙炔作为 C 源,因此 Ti-DLC 薄膜中存在氢原子。Ti 掺杂到 DLC 薄膜中形成 Ti—C 键,减少了薄膜中氢原子所占的比

例,氢原子与碳原子形成的 C—H 键数量减少。而 C—H 键是结合能高、键合较为稳定的化学键,氢原子在 DLC 表面能够在两摩擦副之间起到钝化作用,钝化会使薄膜表面的摩擦系数降低^[14-15]。因此,无掺杂 DLC 薄膜的摩擦系数低于 Ti 靶溅射电流为 1.0 A 时的 Ti-DLC 薄膜。随着 Ti 含量的增大,薄膜中生成大量的 TiC 硬质颗粒,大大减少了薄膜中氢原子的含量,氢原子含量的减少使得薄膜在剪切作用下极易石墨化,从而降低了摩擦系数^[12]。因此,无掺杂 DLC 薄膜的摩擦系数高于 Ti 靶溅射电流为 1.5、2.0 A 时的 Ti-DLC 薄膜。

图 5 为掺 Ti 和不掺 Ti 的 DLC 薄膜在载荷 1 N、滑移速度 8 cm/s 的条件下磨损后的磨痕图。从图 5 可以看出,无论是否掺杂 Ti 元素,DLC 薄膜的表面都产生了磨损。产生磨损的主要原因为:1) Si_3N_4 球面对 DLC 薄膜的“犁削”作用;2) 在摩擦过程中,脱落的 TiC 硬质颗粒可能对 DLC 薄膜产生“划蚀”作用。由图 5 还可以看出,Ti 靶溅射电流为 1.5 A 时的薄膜的磨痕明显浅于无掺杂 DLC 薄膜,其主要原因在于:Ti-DLC 薄膜的硬度和弹性模量均比无掺杂 DLC 薄膜高(见表 1),薄膜在摩擦过程中产生 TiC 硬质磨粒,增强了抗局部变形能力,同时对 Si_3N_4 球有一定的支撑作用,使得薄膜的抗磨损性能变强。

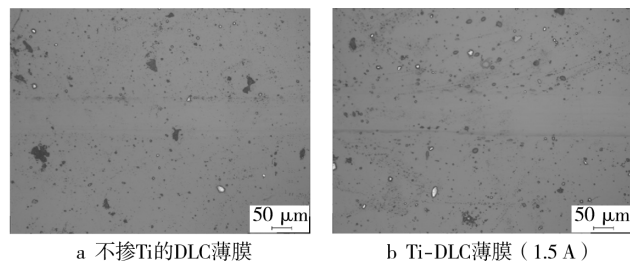


图 5 薄膜的磨痕图

Fig. 5 The wear scar graphs of films

3 结论

1) DLC 薄膜掺杂 Ti 后,硬度明显增加,且随着 Ti 靶溅射电流的增大,薄膜的硬度呈先增加、后降低的趋势。Ti 靶溅射电流为 1.5 A 时,薄膜硬度值最大。

2) 掺杂适量的 Ti 可以明显改善 DLC 薄膜的膜/基结合力和断裂韧性。而掺 Ti 量过高,会降低膜/基结合力,还会因为晶粒长大、强化作用减弱,使断裂韧性变差。

3) Ti 靶溅射电流为 2.0 A 时,Ti-DLC 薄膜表现出最低的摩擦系数;Ti 靶溅射电流为 1.0 A 时,Ti-DLC 薄膜的摩擦系数最大;无掺杂 DLC 薄膜的摩擦系数介于它们之间。

[参 考 文 献]

- [1] 付亚波,桑立军,常龙龙,等. DBD 等离子体合成类金刚石薄膜及其性能表征[J]. 包装工程,2008,29(12):44—46.
- [2] 郭延龙,王淑云,王小兵,等. 脉冲激光沉积类金刚石膜技术Ⅳ[J]. 激光与光电子学进展,2008,45(3):32—37.
- [3] VOEVODIN A A, SCHNEIDER J M, REBHOL C, et al. Multilayer Composite Ceramic-metal DLC Coatings for Sliding Wear Applications [J]. Tribology International, 1996, 29(7):653—663.
- [4] ZHAO J F, LIU Z H, MCLAUGHLIN J. The Wear Effect on Microstructure of DLC Films PECVD-deposited on Al_2O_3 : TiC Substrates—a Confocal Micro-Raman Study [J]. Thin Solid Films, 1999, 375:159—165.
- [5] BONETTI L F, CAPOTE G, SANTOS L V, et al. Adhesion Studies of Diamond-like Carbon Films Deposited on Ti6Al4V Substrate with a Silicon Interlayer [J]. Thin Solid Films, 2006, 515:375—379.
- [6] 付永辉,朱晓东,何家文,等. 非平衡磁控溅射沉积类石墨膜及其摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报,2003,23(6):463—467.
- [7] BEGHI M G, FERRARI A C, TEO K B K, et al. Bonding and Mechanical Properties of Ultrathin Diamond-like Carbon Films [J]. Appl Phys Lett, 2002, 81:3804—3806.
- [8] YANG B, HUANG Z H, LIU C S, et al. Tribological Performance and Liquid Impact Erosion Resistance of Ti-containing Amorphous Carbon Coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(9/10/11):5157—5160.
- [9] VEPREK S, HANSSMANN M, REIPRIEH S, et al. Novel Thermodynamically Stable and Oxidation Resistant Superhard Coating Materials [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86/87:394—401.
- [10] MOURA C W, SILVA E, BRANCO J R T, et al. Characterization of Magnetron Co-sputtered W-doped C-based Films [J]. Thin Solid Films, 2006, 515(3):1063—1068.
- [11] 聂朝胤,谢红梅,陈志谦,等. 非平衡磁控溅射 Ti 掺杂类金刚石薄膜的基本性能[J]. 材料热处理学报,2008,29(3):147—151.
- [12] LAW B R, SWAIN M V. Microfracture Beneath Point Indentation in Brittle Solids [J]. Mater Sci, 1975, 10:961—976.
- [13] PONTON C P, RAWLINGS R D. Vickers Indentation Fracture Toughness Test: Part II, Application and Critical Evaluation of Standardised Indentation Toughness Equation [J]. Mater Sci, 1989, 5(10):961—976.
- [14] ERDEMIR A. The Role of Hydrogen in Tribological Properties of Diamond-like Carbon Films [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146/147:292—297.
- [15] DONNET C, FONTAINE J, GRILL A, et al. The Role of Hydrogen on the Friction Mechanism of Diamond-like Carbon Films [J]. Tribology Letters, 2000, 9:137—142.