

# 溅射靶功率对 W-C:H 薄膜结构与摩擦学性能的影响

孙尚琪<sup>1,2</sup>, 刘翔<sup>1</sup>, 王永欣<sup>2</sup>, 李金龙<sup>2</sup>, 王立平<sup>2</sup>

(1.昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

**摘要:**目的 研究不同溅射功率对 W-C:H 涂层结构与摩擦学性能的影响。方法 用非平衡磁控溅射 (UBMS) + 等离子体增强化学气相沉积法 (PECVD), 以 WC 靶作为溅射靶, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 为反应气体, 通过调制溅射靶功率, 在 316 不锈钢与 Si(100)基体上制备了 W-C:H 系列薄膜。通过场发射电镜 (FESEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、拉曼光谱对薄膜的微观结构和成分进行了表征。用 UMT-3MT 多功能摩擦机对薄膜的摩擦学性能进行了分析。结果 W-C 主要以  $\beta$ -WC<sub>1-x</sub> 纳米晶的形式均匀分布在非晶碳中, 并表现出 (200) 面择优生长。随着溅射靶功率的上升, 薄膜内 W 含量逐渐升高, (200) 面衍射峰逐渐增强, sp<sup>2</sup> 含量先降低后升高。靶功率在 1.4 kW 时具有较好的摩擦学性能, 摩擦系数为 0.15, 磨损率为  $3.92 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。结论 随着溅射靶功率逐渐升高, 柱状晶逐渐变粗, 涂层的致密性逐渐降低, 薄膜摩擦学性能与 WC 含量密切相关。

**关键词:** W-C:H 薄膜; 溅射靶功率; 结构; 摩擦系数; 磨损率; 韧性

中图分类号: TG174.45 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)11-0104-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.015

## Effect of Sputtering Target Power on Structure and Tribological Properties of W-C:H Films

SUN Shang-qi<sup>1,2</sup>, LIU Xiang<sup>1</sup>, WANG Yong-xin<sup>2</sup>, LI Jing-long<sup>2</sup>, WANG Li-ping<sup>2</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

**ABSTRACT:** The work aims to research effects of different sputtering target power on structure and tribological properties of W-C:H films. With WC target as sputtering target and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> as reaction gas, a series of W-C:H films were prepared on 316

收稿日期: 2017-06-06; 修订日期: 2017-09-12

Received: 2017-06-06; Revised: 2017-09-12

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (A 类) 资助 (XDA13040602)、国家自然科学基金 (51475449)、国家 973 计划项目子课题 (2014CB643302)、宁波市工业重大科技专项 (201701ZD-A01099)

**Fund:** Supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA13040602), the National Natural Science Foundation of China (51475449), the National Basic Research Program of China (2014CB643302) and Industrial major science and technology projects of Ningbo City (201701ZD-A01099)

作者简介: 孙尚琪 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

**Biography:** SUN Shang-qi (1993—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 刘翔 (1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为功能陶瓷及薄膜材料。

**Corresponding author:** LIU Xiang (1973—), Male, Doctor, Professor, Research focus: functional ceramics and thin film materials.

stainless steel and Si(100) substrates by modulating sputtering target power. Microstructure and composition of the films were characterized with FESEM, XRD and Raman spectrum. Tribological properties of the films were analyzed with UMT-3MT multi-function friction machine. W-C was mainly distributed in amorphous carbon in the form of  $\beta$ -WC<sub>1-x</sub> nanocrystals, and it grew preferentially along (200) crystal face. W content in the film gradually increased as the sputtering power increased, diffraction peak of (200) face gradually increased, and sp<sup>2</sup> content first decreased and then increased. The target power exhibited good tribological properties at 1.4 kW, friction coefficient was 0.15 and wear rate is 3.92×10<sup>-7</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m). As the sputtering target power gradually increases, the columnar crystals become thicker and the coating density decreases gradually. Tribological properties of the films are closely related to WC content.

**KEY WORDS:** W-C:H film; sputtering target power; structure; friction coefficient; wear rate; toughness

W 属于过渡金属 VIB 族,其碳化物掺杂进类金刚石 (DLC) 薄膜<sup>[1-2]</sup>中时,以 WC 或 W<sub>2</sub>C 纳米晶的形式均匀分布。这不仅能够有效缓解 DLC 薄膜的内应力,而且能减少 C 的配位原子数<sup>[3]</sup>。C 配位原子数的减少和局部 C 原子密度的降低导致 DLC 薄膜中 sp<sup>2</sup> 杂化键含量上升,薄膜硬度降低,但却有利于薄膜应力释放,使薄膜耐磨损、耐腐蚀性能得到提升,磨损率得到降低。该技术已经被广泛应用于发动机、航天零部件、刀具等领域<sup>[4-5]</sup>。

不同的沉积技术可获得 WC/C 和 W-C:H 两种碳膜。文献报道 a-C 的氢化虽然降低了薄膜硬度,但是也改善了薄膜的摩擦学性能,而且氢化导致 sp<sup>3</sup>/sp<sup>2</sup> 值增加,使硬化效果增强,摩擦学性能更好<sup>[6]</sup>。近年来,人们利用磁控溅射等技术制备 WC/C 薄膜,并对其做了大量研究,但是使用磁控溅射与 PECVD 复合技术制备 W-C:H 薄膜,并通过沉积参数的变化来研究其结构与摩擦学性能的文献却不多见。

本文利用 UBMS+PECVD 技术<sup>[7]</sup>制备 W-C:H 系列薄膜,研究溅射功率对薄膜微观结构、物相组成等性能的影响,并在大气环境下进行摩擦实验,研究溅射靶功率对薄膜摩擦磨损性能的影响,为进一步优化 W-C:H 薄膜工艺提供指导。

# 1 实验部分

## 1.1 薄膜的制备

实验选用 316 不锈钢 (30 mm×20 mm×2 mm) 和抛光的单晶硅片 Si(100)作为基底材料,为缓解薄膜内应力,采用 Cr→WC→W-C:H 的梯度结构进行沉积。利用 Hauzer 公司生产的 Flexcoat-850 磁控溅射沉积系统制备薄膜。

基底材料经过丙酮、酒精、去离子水分别超声清洗 15 min,然后用 N<sub>2</sub> 吹干并放入腔体,抽真空至 4.0×10<sup>-3</sup> Pa,通过离子源激发 Ar 对基底材料表面刻蚀 40 min,清除基底材料表面的氧化层与附着物,以

增加膜基结合强度。靶材采用 WC 拼接靶,气体使用高纯 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,在 30 V 偏压下通过等离子体离化 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 Ar 溅射 WC 靶制备 W-C:H 薄膜。通过改变 WC 靶的溅射靶功率 1.2、1.4、1.6、1.8、2.0 kW,获得 5 组 W-C:H 薄膜。不同溅射靶功率为的样品分别记为 S1、S2、S3、S4 和 S5,具体试验工艺参数见表 1。

表 1 W-C:H 薄膜的沉积工艺  
Tab.1 Deposition process of W-C:H films

Parameters	Cr	Cr/WC	W-C:H
Flow rate of C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	0	0	50
Flow rate of Ar (sccm)	50	50	150
Bias/V	0	0	30
Target power/kW	4	4	1.2/1.4/1.6/1.8/2.0
Time/min	15	15	180

## 1.2 薄膜的表征

采用 HITACHI-S4800 场发射扫描电镜 (FE-SEM) 对 Si(100)基底沉积样品进行截面形貌观察。利用共聚焦显微拉曼光谱仪 (Renishaw inVia Reflex) 和 X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE) 对 W-C:H 薄膜的物相结构进行分析。其中,拉曼测试的激发器波长为 532 nm,扫描范围为 900~1900 cm<sup>-1</sup>。XRD 采用 Cu 靶 K $\alpha$  射线 (0.154 nm、40kV、40 mA),扫描范围为 10°~90°。

## 1.3 摩擦磨损性能测试

采用 UMT-3MT 往复式摩擦磨损试验机在大气环境中对 316 不锈钢基底沉积涂层进行摩擦试验,加载载荷为 5 N,频率为 5 Hz,摩擦时间为 30 min,摩擦配副为  $\phi$ 6 mm、硬度 8 GPa 的 GCr15 钢球。所有试验均在 (20±5) °C 下进行,相对湿度为 (40±10)%。采用表面轮廓仪 (Alpha-Step IQ) 测定磨损率,每道磨痕测量 3 次,并计算磨损体积  $V$ ,最后根据公式  $W=V/(SL)$  计算体磨损率。式中, $S$  为总滑移距离, $L$  为垂直方向加载力。使用场发射扫描电镜观察磨痕形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜结构

图1为W-C:H薄膜的X射线衍射分析图谱。从图中可以看到,所有样品均在 $2\theta$ 为 $44^\circ$ 左右出现 $\beta$ -WC<sub>1-x</sub>相的特征峰,而 $\alpha$ -WC<sub>1-x</sub>的特征峰却没有出现。这是因为在沉积过程中,W-C在真空环境中被打断,并重新生成了新相。随着溅射靶功率的升高,有效溅射出的WC数量增多,导致薄膜中WC的含量逐渐升高,衍射峰逐渐增强,薄膜中 $\beta$ -WC<sub>1-x</sub>相的数量逐渐增多。此外,从图中还可以看到W-C:H薄膜呈现明显的(200)择优取向<sup>[8]</sup>,并且与标准卡片相比,其峰位有一定角度的右移。根据布拉格定律,当入射波长不变时,角度增加相当于片层间距减小,说明沉积过程中产生了内应力,使片层间距减小。图中出现了Cr峰和基底峰,是因为X射线能量过强,穿透薄膜并扫描到了Cr过渡层和基底。

图2为不同功率W-C:H薄膜的断面形貌。从图中可以看到,随着溅射靶功率的升高,薄膜厚度呈上升趋势,从 $2.30\ \mu\text{m}$ 上升到 $3.19\ \mu\text{m}$ 。这是因为靶功率的升高伴随着溅射效率的提升,在相同时间内溅射出的WC数量增多,而且溅射功率越高,Ar离子轰击出的WC能量越高,到达基体的数量越多,导致沉积速率提升。此外,从图中可以看到,随着溅射靶功率的上升,柱状晶变粗、变大且不连续,在断面上有一些黏附,薄膜的致密度下降,柱状晶逐渐从致密态

(S1)向疏松态(S4、S5)转变。这是由于在生长过程中晶粒择优取向生长或在制备过程中生成了随机产物,XRD结果分析证明是前者。柱状晶越多,薄膜中的缺陷越多,性能越差。

图3为不同功率W-C:H薄膜的拉曼图谱。由图可见,所有薄膜均在 $1100\sim 1700\ \text{cm}^{-1}$ 处存在一个不对称的类金刚石薄膜宽峰,与金刚石、石墨和非晶碳的拉曼光谱特征存在显著差别。利用洛伦兹函数可以将该峰拟合为两个峰:位于 $1580\ \text{cm}^{-1}$ 左右的 $\text{sp}^2$ 碳簇(链状和芳香环状)G峰和位于 $1350\ \text{cm}^{-1}$ 左右的六元环状石墨结构D峰<sup>[19-11]</sup>。

图4a为不同功率W-C:H薄膜的D峰和G峰强度。由图可知,随着溅射靶功率的上升,G峰强度先降低、后升高,D峰强度先降低、后升高、再降低。

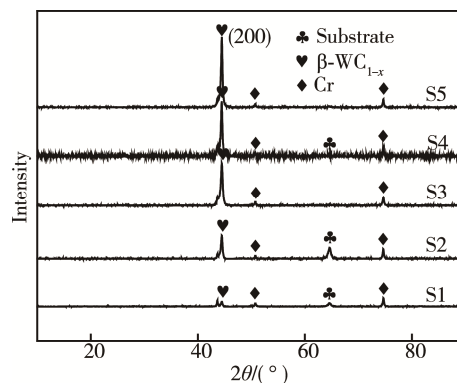


图1 W-C:H薄膜的XRD图谱  
Fig.1 XRD patterns of W-C:H films

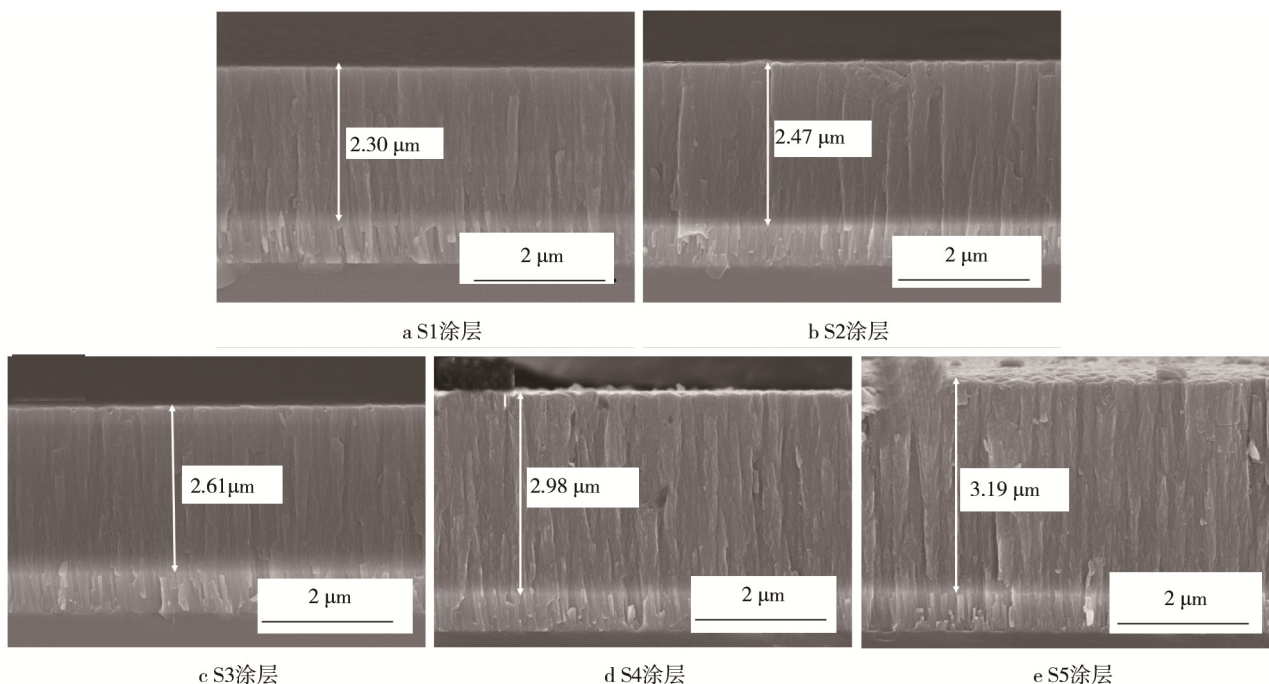


图2 W-C:H薄膜的截面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphology of W-C:H films: a) S1 coating, b) S2 coating, c) S3 coating, d) S4 coating, e) S5 coating

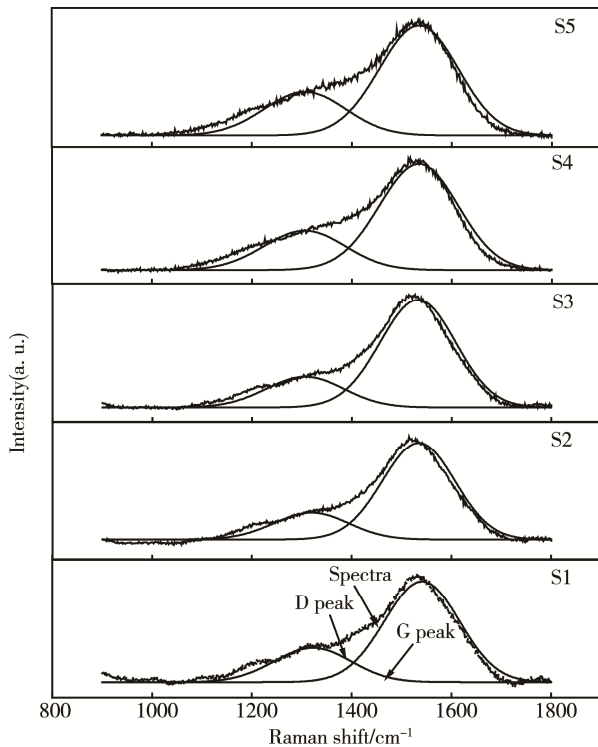


图 3 W-C:H 薄膜的拉曼图谱  
Fig.3 Raman spectra of W-C:H films

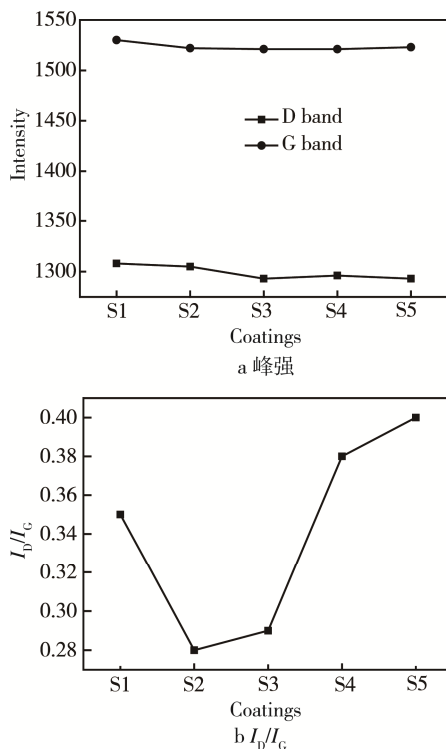


图 4 从拉曼光谱获得的峰强和  $I_D/I_G$  比值

Fig.4 Peak intensity (a) and  $I_D/I_G$  (b) from Raman spectra

这是因为 WC 的掺杂可减少 C 的配位原子数, 导致  $sp^2$  含量升高。但是过量的掺杂会导致薄膜中微晶弥散强化过饱和, 陶瓷相含量过高, 薄膜脆性增加。 $I_D/I_G$  值可用来估算薄膜中  $sp^3$  的含量<sup>[11]</sup>, 比值小意味着薄膜中  $sp^3$  含量高。从图 4b 可以看到, 随着溅射靶功率

的上升,  $I_D/I_G$  值先降低后升高。S2 的比值最小, 为 0.28, 薄膜中  $sp^3$  含量最低。所有样品的  $I_D/I_G$  值均低于 1, 证明薄膜  $sp^3$  含量超过 50%。

## 2.2 力学性能

图 5 为 W-C:H 薄膜的纳米硬度和弹性模量图。从图中可以看出, 纳米硬度随着溅射功率的升高而降低, 但是弹性模量在 S2 的时候达到了极值, 然后逐渐降低。这是因为随着溅射功率的上升, 薄膜中 WC 的含量逐渐升高, 而 WC 的掺杂降低了 C 的配位原子数及局部区域的 C 原子密度, 使 W-C:H 薄膜的  $sp^2$  杂化键含量升高。 $sp^2$  杂化键结构中存在键强较弱的  $\pi$  键, 其使非晶碳基质硬度降低, 但是适量的掺杂也可以使薄膜韧性增加, 可能是形成了良好的纳米晶/非晶复合结构。

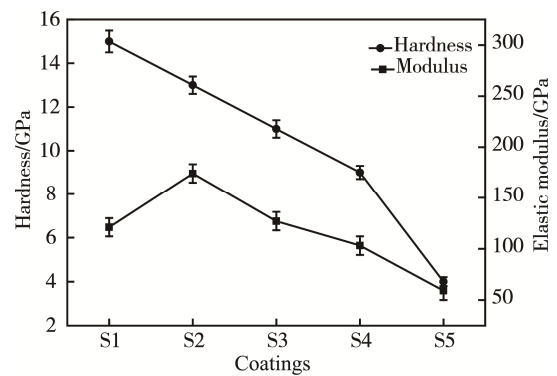


图 5 W-C:H 系列薄膜的硬度与弹性模量  
Fig.5 Hardness and elastic modulus of W-C:H films

## 2.3 摩擦学性能

图 6 为不同功率的 W-C:H 薄膜与 GCr15 球对磨 30 min 的摩擦曲线。可以看出, 摩擦初期出现了摩擦系数骤升的现象, 这是因为在跑合阶段, 薄膜表面微突起之间存在机械啮合, 从而在摩擦实验初期引起摩擦系数飙升。相对于 S1, 其他样品均具有较长时间的磨合期, 而 S1 在短暂的 600 s 左右就开始趋于平稳, 平均摩擦系数为 0.145。这是因为制备 S1 时, 靶溅射功率最低, 其中的碳含量最高, 可快速形成碳转移层<sup>[12-13]</sup>。而在 S2、S3、S4 和 S5 号样品中, S2 的平均摩擦系数最低, 为 0.15, 且摩擦曲线呈现继续下降趋势, 其他样品的平均摩擦系数则较高。原因可能是适量的 WC 可增加薄膜的耐磨性及韧性, 但是过量掺杂, 会形成 WC 组织转移层, 导致摩擦系数较高。

图 7 为不同功率的 W-C:H 薄膜与 GCr15 球对磨 30 min 的磨损率和平均摩擦系数。可以看到, S2 样品具有最低的磨损率  $3.92 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。而平均摩擦系数最低的 S1, 磨损率达  $5.04 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 这是因为靶溅射功率较低, S1 中的 WC 含量较少, 耐磨性较差, 磨损率较高。而 S3、S4 和 S5 中的 WC



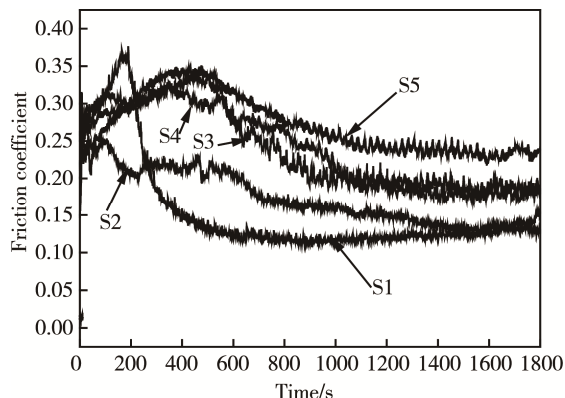


图 6 W-C:H 薄膜的摩擦曲线  
Fig.6 Friction curves of W-C: H films

含量较高, 薄膜韧性较差, 其易剥落, 形成磨料磨损, 磨损程度加重。

图 8 为 W-C:H 薄膜与 GCr15 对磨后的磨痕形貌及破坏产物的 EDS 图。从图中可以看到, 除了 S2 号样品外, 其他样品的磨痕上都有明显的剥落和犁沟。磨痕旁边的磨屑量随着溅射功率的升高而增加, 且磨屑中存在大颗粒。这是因为在摩擦过程中, 由于剪切作用的影响, 薄膜表面出现剥落, 剥落的大颗粒不能及时被排出, 重新被磨球压入磨痕表面, 在磨球的带动下对薄膜进行犁沟似的破坏, 破坏产生的具有棱角

的产物被压入磨痕, 造成挖掘式损伤。同时, 破坏产物的 EDS 显示, 其中的 W 原子被氧化成  $WO_3$  或  $WO_2$ , 这样又形成了新的磨粒磨损<sup>[10]</sup>, 加重了薄膜的磨损程度。而具有较好韧性的 S2, 抑制了摩擦过程中剥落和裂纹的产生, 磨痕表面光滑且磨屑少。此外, 从图中还可以看出, 随着功率的升高, 磨痕宽度是逐渐增加的。这是因为功率的升高即是薄膜中 WC 含量的升高, 而 WC 的硬度较高, 易对 GCr15 造成损伤, 磨球磨损严重, 接触面积增大, 导致磨痕宽度增加。因此, 适量的掺杂有助于增加薄膜的耐磨性<sup>[14-15]</sup>。

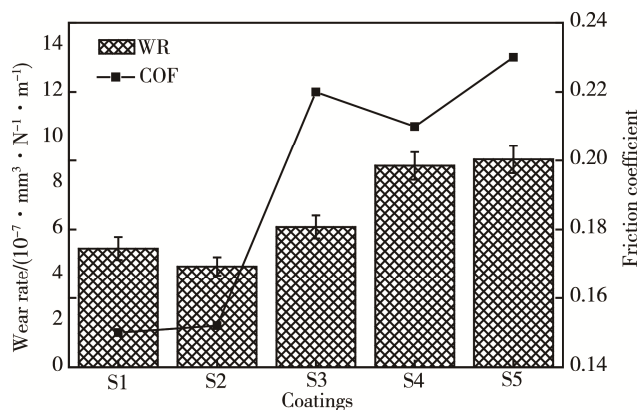


图 7 W-C:H 薄膜的平均摩擦系数和磨损率  
Fig.7 Wear rate and average coefficient of W-C:H films

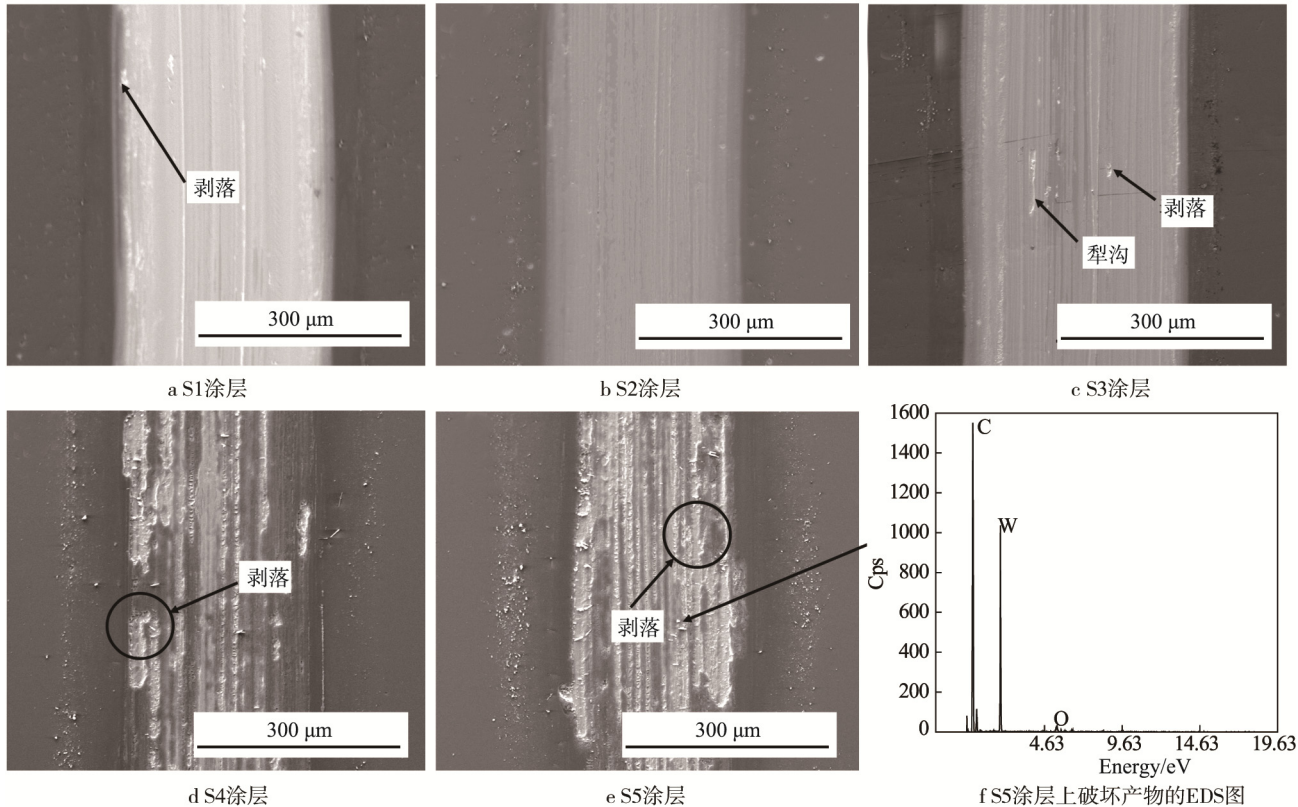


图 8 W-C:H 薄膜的磨痕形貌及破坏产物的 EDS 图

Fig.8 Grinding track morphology of W-C:H films and EDS: a) S1 coating, b) S2 coating, c) S3 coating, d) S4 coating, e) S5 coating, f) EDS of wearer in S5 coating

### 3 结论

1) UMBS+PECVD 法沉积的 W-C:H 薄膜具有柱状晶结构, 包含  $\beta$ -WC<sub>1-x</sub> 纳米晶和非晶碳基质,  $\beta$ -WC<sub>1-x</sub> 相呈现(200)面择优取向, 薄膜中的 sp<sup>2</sup> 含量超过 50%。

2) 溅射靶功率的改变使逸出的 WC 能量不同, 从而导致薄膜中的 WC 含量及性能变化。

3) 在溅射靶功率为 1.4 kW 的条件下, 获得了结构致密的 W-C:H 薄膜(S2 涂层), 硬度和弹性模量分别为 13 GPa 和 173 GPa, 韧性较好, 且表现出较好的摩擦学性能, 摩擦系数为 0.15, 磨损率为  $3.92 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

#### 参考文献:

- [1] VOEVODIN A A, ONEILL J P, PRASAD S V, et al. Nanocrystalline WC and WC/a-C Composite Coatings Produced from Intersected Plasma Fluxes at Low Deposition Temperatures[J]. Journal of Vacuum Science & Technology a Vacuum Surfaces & Films, 1999, 17 (3): 986-992.
- [2] EVANS R D, JR C H H, KANG Y S, et al. Comparison of Black Oxide and Tungsten Carbide-reinforced Diamond-like Carbon (W-C:H) Surface Treatments for Rolling Element Bearings[J]. Tribology Transactions, 2015, 58(3): 444-453.
- [3] HE D, PU J, LU Z, et al. Simultaneously Achieving Superior Mechanical and Tribological Properties in WC/a-C Nanomultilayers Via Structural Design and Interfacial Optimization[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 698: 420-432.
- [4] WANG W, PELENOVICH V O, YOUSAF M I, et al. Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of W-C:H Coatings Deposited by Cathodic Arc Ion-plating[J]. Vacuum, 2016, 132: 31-39.
- [5] MAHMOUDI B, DOLL G L, JR C H H, et al. Influence of a W-C:H Tribological Coating on Micropitting Wear of Bearing Steel[J]. Tribology&Lubrication Technology, 2016, s350-351(4): 107-115.
- [6] MAKOWKA M, PAWLAK W, KONARSKI P, et al. Hydrogen Content Influence on Tribological Properties of Nc-W-C:H Coatings[J]. Diamond & Related Materials, 2016, 67: 16-25.
- [7] 熊礼威, 彭环洋, 汪建华, 等. PECVD 法制备掺硼纳米金刚石薄膜的工艺研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(10): 40-48.  
XIONG Li-wei, PENG Huan-yang, WANG Jian-hua, et al. Research Progress in Preparation of Boron Doped Nanocrystalline Diamond Films by PECVD Method[J]. Surface Technology, 2016, 45(10): 40-48.
- [8] PU J, HE D, WANG L. Effects of WC Phase Contents on the Microstructure, Mechanical Properties and Tribological Behaviors of WC/a-C Superlattice Coatings [J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 2039-2047.
- [9] LUBWAMA M, CORCORAN B, RAJANI K V, et al. Raman Analysis of DLC and Si-DLC Films Deposited on Nitrile Rubber[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 232(10): 521-527.
- [10] HADDOCK D, PARKER T, SPINDLOE C, et al. Characterisation of Diamond-like Carbon (DLC) Laser Targets by Raman Spectroscopy[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2016, 713(1): 012007.
- [11] ZHANG S, ZENG X T, XIE H, et al. A Phenomenological Approach for the Id/Ig Ratio and sp<sup>3</sup> Fraction of Magnetron Sputtered a-C Films[J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 123(2): 256-260.
- [12] HU Z, SCHUBNOV A, VOLLERTSEN F. Tribological Behaviour of DLC-films and Their Application in Micro Deep Drawing[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2012, 212(3): 647-652.
- [13] WANG L, LIU X. Tribological Behavior of DLC/IL Solid-liquid Lubricating Coatings in a High-vacuum Condition with Alternating High and Low Temperatures[J]. Wear, 2013, 304(1-2): 13-19.
- [14] FRANTIŠEK L, MILAN F, GREGORZ C, et al. Nanoindentation, AFM and Tribological Properties of Thin Nc-WC/a-C Coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(9): 2043-2051.
- [15] FOUTS J A, SHILLER P J, MISTRY K K, et al. Additive Effects on the Tribological Performance of W-C:H and TiC/a-C:H Coatings in Boundary Lubrication[J]. Wear, 2017, 372345-373: 104-115.