

工作气压对管内壁沉积 Si/O-DLC 薄膜结构与性能的影响

许浩杰^{1,2a,2b}, 陈仁德^{2a,2b}, 周广学^{2a,2b}, 叶羽敏¹, 汪爱英^{2a,2b}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211;

2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所 a. 中国科学院海洋新材料与应用
技术重点实验室 b. 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** 探讨工作气压对管内等离子体放电光学现象以及 Si/O-DLC (Si and O Incorporated DLC, Si/O-DLC) 薄膜结构与性能的影响, 为获得管内高质量、均匀的 Si/O-DLC 薄膜制备工艺技术提供指导。

方法 利用空心阴极等离子体增强化学气相沉积 (Hollow Cathode Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, HC-PECVD) 技术, 通过改变工作气压在管内沉积 Si/O-DLC 薄膜。利用高速摄像机记录并对比不同工作气压下管内等离子体放电光学现象。通过 SPM、XPS 和 Raman 光谱表征不同工作气压下薄膜的三维立体表面形貌和微观结构, 并利用 SEM、纳米压痕仪以及划痕测试系统, 对比研究管内 Si/O-DLC 薄膜的硬度、弹性模量、膜基结合力以及沿管轴向的薄膜厚度分布。**结果** 随着工作气压的上升, 管径向中心处亮斑面积和光强先增大增强后趋于缩小暗淡。在不同工作气压下, 均能够在管内获得表面光滑的 Si/O-DLC 薄膜, 粗糙度为 3~10 nm。随着工作气压的上升, 管内 Si/O-DLC 薄膜的平均厚度从 1.42 μm 增大到 2.06 μm , 且沿管轴向的薄膜厚度分布均匀度从 24% 显著提高到 65%; 不同工作气压下管内 Si/O-DLC 薄膜沿管轴向平均硬度呈先增大后减小的趋势, 总体平均硬度可达 (14 ± 1) GPa。管内 Si/O-DLC 薄膜在工作气压上升到 25 mTorr 时获得较高的平均膜基结合力。**结论** 改变工作气压能够显著影响管内壁 Si/O-DLC 薄膜的结构与性能, 当工作气压为 25 mTorr 时, 在管内获得均匀性最优、结合力较高的 Si/O-DLC 薄膜。

关键词: 工作气压; 空心阴极等离子体增强化学气相沉积; 管内壁; Si/O-DLC; 等离子体放电光学现象; 均匀性

中图分类号: TG174.442 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2023)06-0439-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.06.041

收稿日期: 2022-09-21; 修订日期: 2023-02-17

Received: 2022-09-21; Revised: 2023-02-17

基金项目: 中国科学院-韩国国家科技理事会协议项目 (174433KYSB20200021); 王宽城率先人才计划卢嘉锡国际团队 (GJTD-2019-13); 中科院创新团队 (292020000008)

Fund: CAS-NST Joint Research Project (174433KYSB20200021); K. C. Wong Education Foundation (GJTD-2019-13); CAS Interdisciplinary Innovation Team (292020000008)

作者简介: 许浩杰 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为管内壁沉积非晶碳薄膜制备与应用的研究。

Biography: XU Hao-jie (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: preparation and application of amorphous carbon films deposited on the inner wall of tubes.

通讯作者: 汪爱英 (1975—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为表面强化涂层材料与功能改性。

Corresponding author: WANG Ai-ying (1975-), Female, Doctor, Researcher, Research focus: strengthening and functional modification for surface coating materials.

引文格式: 许浩杰, 陈仁德, 周广学, 等. 工作气压对管内壁沉积 Si/O-DLC 薄膜结构与性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(6): 439-449.
XU Hao-jie, CHEN Ren-de, ZHOU Guang-xue, et al. Effect of Working Pressure on Structure and Properties of Si/O-DLC Films Deposited on Inner Wall of the Tube[J]. Surface Technology, 2023, 52(6): 439-449.

Effect of Working Pressure on Structure and Properties of Si/O-DLC Films Deposited on Inner Wall of the Tube

XU Hao-jie^{1, 2a, 2b}, *CHEN Ren-de*^{2a, 2b}, *ZHOU Guang-xue*^{2a, 2b}, *YE Yu-min*¹, *WANG Ai-ying*^{2a, 2b}

(1. Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Zhejiang Ningbo 315211, China;

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

ABSTRACT: Metal tubes are widely used in important fields such as national defense and military, aerospace, petrochemical, and marine engineering equipment including rocket engine propellant refueling systems, oil and gas transportation pipelines, and plunger sets of deep-sea sea pumps, which play an important role in guaranteeing national security and industrial development. However, in harsh environments, the inner walls of tube fittings often face serious damage such as corrosion, scratching and abrasion, which not only leads to shortened service life, but also brings huge economic losses. The design and preparation of multifunctional protective coatings with smooth and dense surface, high hardness, and strong film-based bonding inside the tube has become an urgent need.

A stainless steel tube with a length of 300 mm, an outer diameter of 105 mm, and an inner diameter of 100 mm was used as the substrate, and polished and cleaned in turn. Seven locations 5, -5, 10, -10, 15 and -15 cm from the middle of the tube were selected to characterize the structural and mechanical properties of the 304 stainless steel tube coated with Si/O-DLC film inside the tube. Different working pressures (15 mTorr, 20 mTorr and 25 mTorr) were changed to explore the effects on the plasma glow discharge in the tube and the structure and properties of the thin film. Firstly, a high-speed camera (Photron fastcam MiNi 100, Photron Co, Japan) was used to observe Plasma discharge optical phenomena. Secondly, scanning electron microscope and atomic force microscope were used to observe the surface morphology and roughness of the thin film and measure the thickness of the thin film. Then, the microstructure and mechanical properties of the film in the tube were analyzed by Raman spectroscopy, nanoindenter, and scratch testing system.

With the increase of the working pressure, the bright spot area and light intensity at the center of the tube diameter firstly increased and then tended to shrink and fade. The average thickness of Si/O-DLC films in the tube increased from 1.42 μm to 2.06 μm with the increase of working pressure, and the uniformity of film thickness along the axial direction of the tube increased significantly from 24% to 65%; and the average hardness of Si/O-DLC films in the tube at different working pressure increased firstly and then decreased. The average hardness of inside Si/O-DLC films of the tube tended to increase and then decrease along the axial direction of the tube at different working pressure, with an overall average hardness of (14 ± 1) GPa. The inside Si/O-DLC films of the tube obtained a high average film-base bonding at working pressure up to 25 mTorr.

The distribution of the thickness and roughness of the Si/O-DLC film along the axial direction of the tube has the best uniformity at 25 mTorr. As the working pressure rises, the average thickness of the film on the inner wall of the tube along the tube axis increases, and the uniformity is improved. The overall roughness value of the surface morphology of the film in the tube is small and varies in a small range. In general, the roughness distribution of the film in the tube under different working pressure is relatively uniform, and the film and the substrate are closely bonded without microscopic defects.

KEY WORDS: working pressure; HC-PECVD; inner wall of tube; Si/O-DLC; plasma discharge optical phenomena; uniformity

金属管筒件广泛应用于石油化工、海洋工程装备等重要领域,如石油天然气运输管道、深海海水泵柱塞套等,为工业发展发挥重要保障作用^[1-3]。但在严苛环境中,管件内壁常常面临腐蚀、划伤、磨损等严重损伤破坏,降低了管件的服役寿命。在管内设计和

制备光滑致密、高硬度、强膜基结合力的表面防护功能涂层是解决上述问题、降低经济损失的有效途径。与传统的多元氮基硬质涂层相比,类金刚石薄膜(Diamond-like Carbon, DLC)是一种由 sp^2 石墨相与 sp^3 金刚石相组成的亚稳态薄膜材料,兼具高硬度、

低摩擦、自润滑、优异的化学惰性以及表面光滑致密等性能^[4-9], 是解决以上管件内壁损伤问题的理想材料。然而, 目前管内壁 DLC 薄膜制备方面还存在大长径比放电不均匀、涂层残余应力大、易剥落等难题。研究发现, 在 DLC 薄膜中掺杂异质元素, 如 Ti、W、Si 等^[10-13], 可改善微区结构, 大幅调控应力及薄膜摩擦等特性。其中, Si 掺杂在降低微区应力畸变、提升膜基结合力的同时, 破坏芳香环结构, 增加薄膜中 sp^3 含量, 保持 DLC 碳膜优异力学和低摩擦性能, 具有非常好的应用潜能。

工业生产中, 金属管筒件内部沉积 DLC 薄膜的技术主要分为两大类: 物理气相沉积 (Physical Vapor Deposition, PVD) 和等离子体增强化学气相沉积 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)。PVD 方法主要有电弧离子镀^[14]、磁控溅射^[15]以及脉冲激光沉积^[16]等, 这些技术主要基于物理反应 (溅射、蒸发) 从固体源产生沉积材料, 并沿近直线方向涂敷在基体上^[17]。因此对于孔径比较大的管状部件, 需要额外辅助工具才能实现管内薄膜的均匀沉积, 且该类技术多采用固体石墨靶, 制备的 DLC 薄膜以 sp^2 碳原子为主, 存在硬度低、致密性差、膜基结合力不足等问题, 难以满足管内壁防护的实际需求^[18]。PECVD 方法主要采用气体为碳源, 具备气体离子化率高、等离子体绕射性好、沉积薄膜摩擦学性能优异等特点, 广泛用于管内沉积 DLC 薄膜可控制备^[19-21]。Xu 等^[22]采用增强辉光放电等离子体浸没离子注入技术在管内制备 DLC 薄膜, 研究了不同 C_2H_2 气体流速与偏压下管内薄膜厚度的分布, 发现随着气体流速与施加偏压的增大, 在管进气口处电子与中性粒子发生了更多的碰撞, 薄膜厚度在管内从进气口到出气口逐渐减小。Wang 等^[23]利用 PECVD 技术在管内沉积 Si/Si-DLC/DLC 多层薄膜, 发现调控偏压功率, 可制备交联网络纳米结构的 a-Si:H 中间层, 获得了强膜基界面结合。Wei 等^[12,24]利用 PECVD 技术研究了脉冲频率对管内 DLC 薄膜厚度分布的轴向均匀性以及性能的影响, 发现低频下可获得较好的均匀性, 但是沉积速率下降明显, 硬度均低于 10 GPa。

综上, 在管内沉积 DLC 薄膜尚存在管轴向厚度分布不均匀、膜基结合力弱、力学性能有待进一步提升等问题。已有研究表明^[25], 通过将镀膜管用作沉积腔室本身, 在形成负辉光放电的同时, 与管内高能电子反复振荡形成的空心阴极放电相耦合, 即“HC-PECVD”复合放电, 在提高管内沉积气体离子化率的同时, 进一步增强轴向放电的稳定性和均匀度。因此, 本文利用 HC-PECVD 技术在管内制备 Si/O-DLC 薄膜, 重点研究工作气压对管内等离子体放电特性及 Si/O-DLC 薄膜结构与机械性能的影响。

1 试验

1.1 薄膜制备

所选用的管件为 304 不锈钢材质, 其几何尺寸长 300 mm, 管件外径 105 mm, 管件内径 100 mm。选取距离管中间位置 5、-5、10、-10、15、-15 cm 等 6 个位置对管内涂覆 Si/O-DLC 薄膜的 304 不锈钢管进行结构和力学性能的表征。抛光后的管件依次在乙醇、丙酮中超声清洗 10 min, 然后装入真空腔室准备镀膜。

采用 HC-PECVD 沉积系统设备进行管内壁镀膜, 该沉积系统主要构造如图 1 所示。Si/O-DLC 薄膜的沉积过程如下: (1) 抽气至腔室真空度为 2×10^{-5} Torr; (2) 基体预清洗, 向腔室内通入 Ar (气体流量 100 mL/min, 工作气压 20 mTorr), 对被镀膜件施加负脉冲偏压 (脉冲频率 250 kHz, 偏压 400 V), 在被镀膜件内通过空心阴极放电效应轰击管内表面, 去除管内表面的杂质, 并活化管内表面, 清洗时间 20 min; (3) 关闭 Ar 气, 同时通入六甲基二硅氧烷 (HMDSO) 和乙炔 (C_2H_2) 气体, 气体流量比为 1:2, 电源参数与预清洗时相同, 调控工作气压分别为 15、20、25 mTorr, 获得不同工作气压下管内 Si/O-DLC 薄膜; (4) 降温, 取样品。试验过程涉及到的具体沉积参数如表 1 所示。

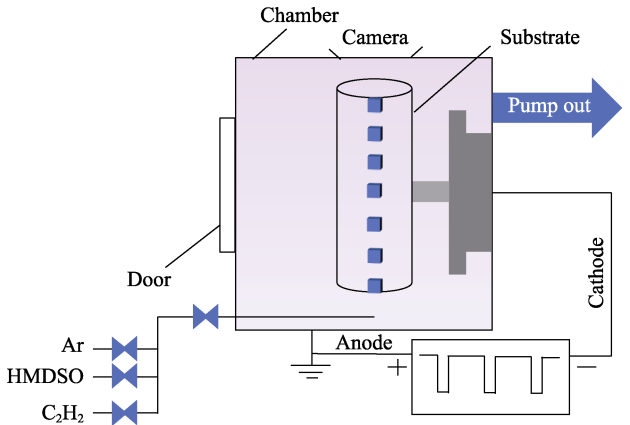


图 1 管内壁镀膜设备结构侧视图
Fig.1 Side view of the structure of coating equipment on inner wall of tube

表 1 304 不锈钢管内壁 Si/O-DLC 薄膜的沉积参数
Tab.1 Deposition parameters of Si/O-DLC films on the inner wall of 304 stainless steel tube

Process step	Gas precursor/ (mL·min ⁻¹)			Pressure/ mTorr	Bias voltage/ V	Deposition time/min
	Ar	HMD SO	C ₂ H ₂			
Cleaning	100	—	—	20	400	20
		50	100	15	400	20
Si/O-DLC		50	100	20	400	20
		50	100	25	400	20

1.2 结构表征与力学性能测试

采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4800) 观察薄膜微观截面形貌以及测量薄膜的厚度。采用扫描隧道显微镜 (Veeco, Dimension 3100V, Scanning Tunneling Microscopy, SPM) 表征薄膜三维立体表面形貌和粗糙度, 测试采用轻敲模式, 扫描范围为 $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$, 扫描点为 256×256 。采用英国 Renishaw 公司的共聚焦显微拉曼光谱仪获取 Si/O-DLC 薄膜的拉曼光谱, 分析管内薄膜的碳键结构, 采用的激发波长为 532 nm , 扫描波数的范围为 $800 \sim 2\,000\text{ cm}^{-1}$, 使用双高斯函数拟合拉曼数据, 以获得 G 峰位置和峰强度比等信息。使用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Axis ultradld, JP) 用于检测管内薄膜表面化学成分和原子键合状态。采用 CSM 划痕测试系统表征管内薄膜的膜基结合力, 为了消除管内基体几何形状对试验结果产生的影响, 加了前扫和后扫, 施加的划痕测试初始载荷为 1.00 N , 最终载荷为 30 N , 划痕长度为 5 mm , 划痕速度为 1.5 mm/min , 并利用附带光学显微镜对划痕表面形貌进行观察。使用美国公司生产的 MTS NANO G200 型纳米压痕仪表征管内薄膜的硬度和弹性模量。采用连续刚度法, 压入深度为 200 nm 并在每个样品光滑平坦处共选取 6 个点并取平均值, 选取硬度曲线范围 $100 \sim 150\text{ nm}$, 避免管内基体的影响并降低误差。

2 结果与讨论

2.1 管内等离子体放电光学现象

图 2 是高速摄像机 (Photron fastcam MiNi 100,

Photron Co, Japan) 记录的管出气口端不同工作气压下等离子体放电光学图像, 可以看出, 随着工作气压的上升, 管径向中心处亮斑面积和光强先增大增强后趋于缩小暗淡, 在 25 mTorr 工作气压下达到最大最强而在 30 mTorr 工作气压下开始变小减弱。

在不同工作气压下, 当反应气体种类和工作温度一定时, 等离子体中的离子平均自由程 λ 与工作气压 P 成反比, 满足如下关系式^[26]:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P} \quad (1)$$

式中: k 为波尔兹曼常数; T 为工作温度; d 为分子直径。可见, 随着工作气压的升高, 管内等离子体中离子的平均自由程减小, 极大地增加了管内粒子之间的碰撞频率, 电离程度增加, 辉光放电现象增强。但当工作气压超过 25 mTorr 时, 离子平均自由程较短, 导致用来沉积管内薄膜的碳氢离子活性片段的能量减小, 电离程度降低, 管内辉光放电现象减弱^[25,27-29]。

2.2 薄膜厚度和表面形貌

图 3 是不同工作气压下管内壁 Si/O-DLC 薄膜沿管轴向的厚度分布、均匀度以及管内典型薄膜截面形貌。从图 3a 中可以看出, 随着工作气压的上升, 沿管轴向 Si/O-DLC 薄膜的平均厚度从 $1.53\text{ }\mu\text{m}$ 增加到 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。不同工作气压下从管的进气口到出气口 Si/O-DLC 薄膜的厚度呈先上升后下降的趋势, 在管中间位置处薄膜厚度达到最大。图 3b 为不同工作气压下沿管轴向 Si/O-DLC 薄膜的平均厚度以及均匀度的变化。随着工作气压的上升, 沿管轴向 Si/O-DLC 薄膜的平均厚度逐渐增加。沿管轴向薄膜厚度分布均匀性

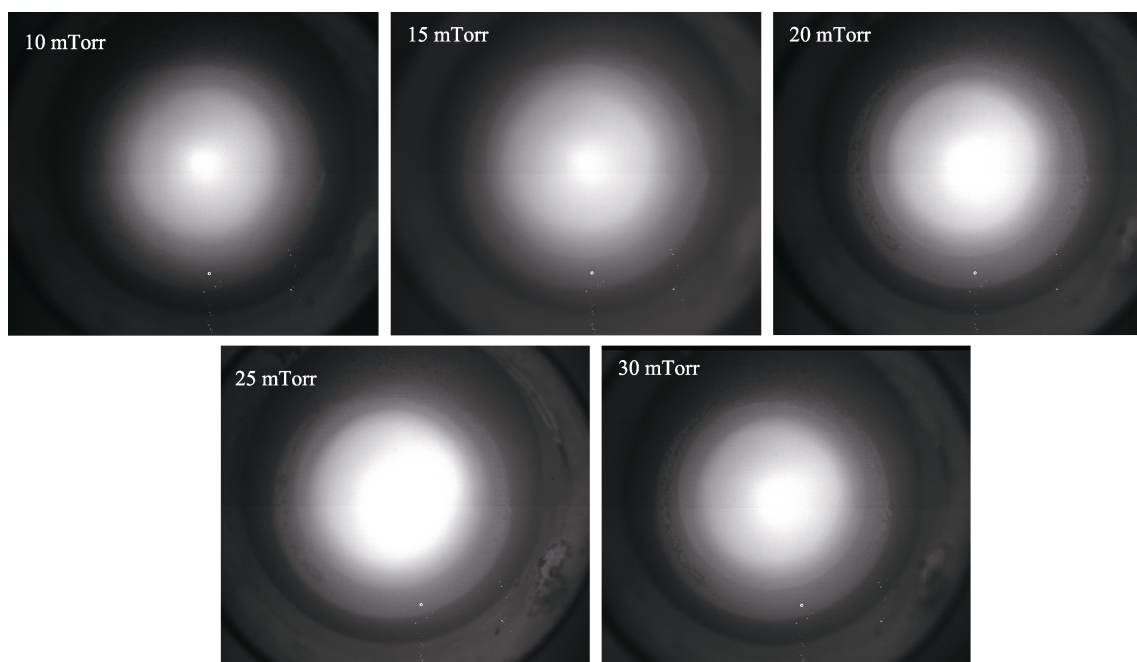


图 2 不同工作气压下管内等离子体放电光学现象

Fig.2 Optical phenomenon of plasma discharge in tube under different working pressure

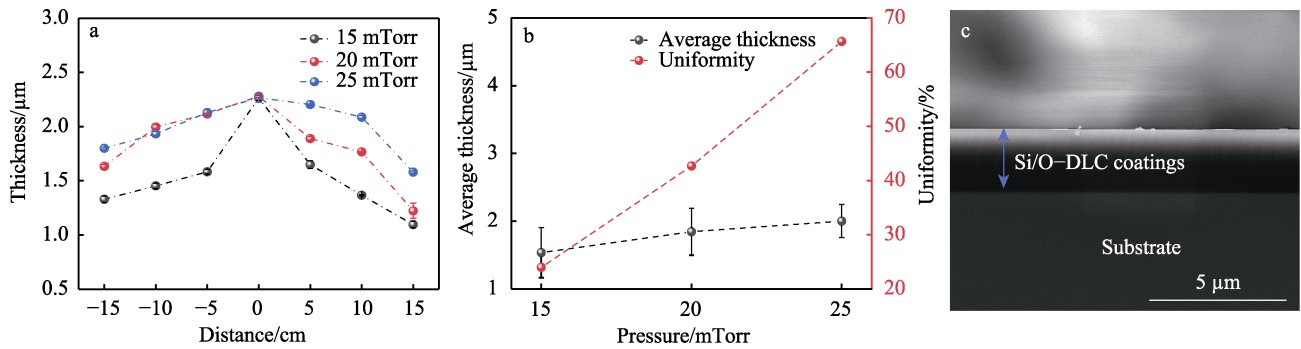


图 3 不同工作气压下沿管轴向薄膜厚度分布 (a), 管内 Si/O-DLC 薄膜平均厚度以及均匀度 (b), 管内薄膜典型的微观截面形貌 (c) (20 mTorr, 管中间位置)

Fig.3 Thickness distribution of the film along the tube axis under different working pressure (a), average thickness and uniformity of the Si/O-DLC film in the tube (b) and typical microscopic cross-sectional morphology of the film in the tube (c) (20 mTorr, middle)

定义如下^[30]:

$$U = \left[1 - \frac{(d_{\max} - d_{\min})}{d_{\text{average}}} \right] \times 100\% \quad (2)$$

式中: d_{\max} 表示沿管轴向薄膜最大的厚度; d_{\min} 表示沿管轴向薄膜最小的厚度; d_{average} 表示沿管轴向薄膜的平均厚度, 该值越大表示均匀性越好。从图 3b 可知, 随着工作气压的上升, 沿管轴向薄膜厚度分布的均匀性不断改善, 均匀度从 24% (15 mTorr) 提升到 65% (25 mTorr)。图 3c 为 20 mTorr 工作气压下管中间位置处薄膜的典型截面形貌, 可以看出管内 Si/O-DLC 薄膜截面结构致密、均匀, 没有观察到明显的缺陷与裂纹。

随着工作气压的上升, 管内沉积气体分子数量较多, 导致等离子体密度增大^[31], 使得管内薄膜厚度增加, 这与管内的辉光放电现象变化近似。从图 3a 中可以观察到, 管内薄膜厚度在沿管轴向上呈先增加后减小的趋势, 这与气体的流动在管内分布不均匀有关^[32], 也可能归因于管两端的放电边缘效应^[33]。

图 4 是在 15 mTorr 工作气压下沿管轴向 Si/O-DLC 薄膜的表面形貌和粗糙度。可见, 该工作气压下在靠近管进气口位置处的薄膜表面起伏幅度和凸起程度较大, 但在靠近管出气口位置处薄膜的表面较为平整。采用 AFM 表征管内薄膜表面的粗糙度, 发现在 15 mTorr 工作气压下沿管轴向薄膜表面粗糙度 R_a 在 2.6~6.8 nm 范围内变化。

图 5 是在 20 mTorr 工作气压下沿管轴向 Si/O-DLC 薄膜的表面形貌和粗糙度。该工作气压下沿管轴向薄膜的表面形貌总体比较平整, 且粗糙度 R_a 在 2.9~6.56 nm 范围内变化。图 6 是在 25 mTorr 工作气压下沿管轴向 Si/O-DLC 薄膜的表面形貌和粗糙度。相比其他低气压结果, 该工作气压下沿管轴向的表面最光滑, 颗粒少, R_a 范围为 2.33~4.3 nm。

基于以上结果, 可知随着气压的升高, 沿管轴向薄膜表面粗糙度整体逐渐减小, 且表面变得更加光滑, 这主要是由管内反应气体粒子的高能冲击多导致的。低气压下, 管内反应气体中碳氢离子活性片段获得的能量较高, 对薄膜表面的冲击刻蚀作用强, 加大了管内薄膜表面的粗糙度。从工作气压与离子平均自由程成反比关系可知, 增加气压, 离子平均自由程减小, 增大了离子与管内分子之间的碰撞频率, 形成的等离子体数密度增多, 但沉积薄膜的等离子体片段能量降低, 对管内薄膜表面的冲击刻蚀作用减弱, 使得管内薄膜表面粗糙度降低^[34]。

2.3 薄膜的组分结构

拉曼光谱可进一步分析薄膜内碳键结构的演变。图 7 是在不同工作气压下管进、出气口的两端与管中间位置的 Si/O-DLC 薄膜拉曼光谱。一般通过双高斯函数拟合出位于 $1\,580\sim1\,630\text{ cm}^{-1}$ 的 G 峰和位于 $1\,355\text{ cm}^{-1}$ 附近的 D 峰, G 峰对应着芳香环和碳链上 sp^2C 原子的 C—C 伸缩振动, 而 D 峰对应着碳环上 sp^2C 原子的对称呼吸振动^[35]。从图 7 可以看出, 沿管轴向不同位置处的 Si/O-DLC 薄膜在 $1\,000\sim1\,800\text{ cm}^{-1}$ 的范围内均出现了宽且不对称的峰, 说明管内薄膜呈现典型的非晶碳结构^[36]。从本文管内薄膜拉曼光谱的拟合结果得知, 随着工作气压的上升, 管内进气口位置的 G 峰波数均在 $1\,510\text{ cm}^{-1}$ 附近, 管内中间位置的 G 峰波数均在 $1\,515\text{ cm}^{-1}$ 附近, 而管内出气口位置的 G 峰波数均在 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 附近, 总体上沿管轴向上 G 峰波数变化不大, 表明轴向薄膜结构均匀。但与纯 DLC 薄膜相比, 管内不同位置处的薄膜 G 峰位置向低波数移动明显, 这是由于掺杂 Si 元素后改变了原子间的振动频率, 同时减小局域碳结果畸变所引起的^[37]。

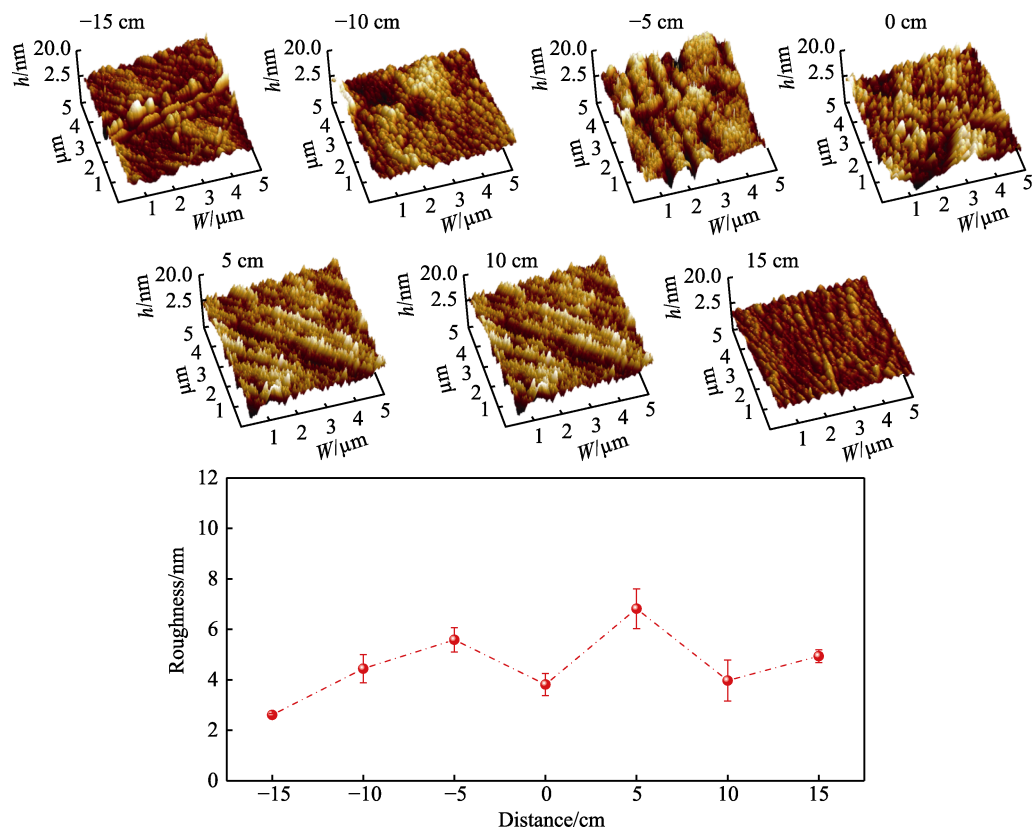


图4 15 mTorr 下沿管轴向 Si/O-DLC 薄膜的表面形貌和粗糙度
Fig.4 Surface morphology and roughness of Si/O-DLC films along the tube axis at 15 mTorr

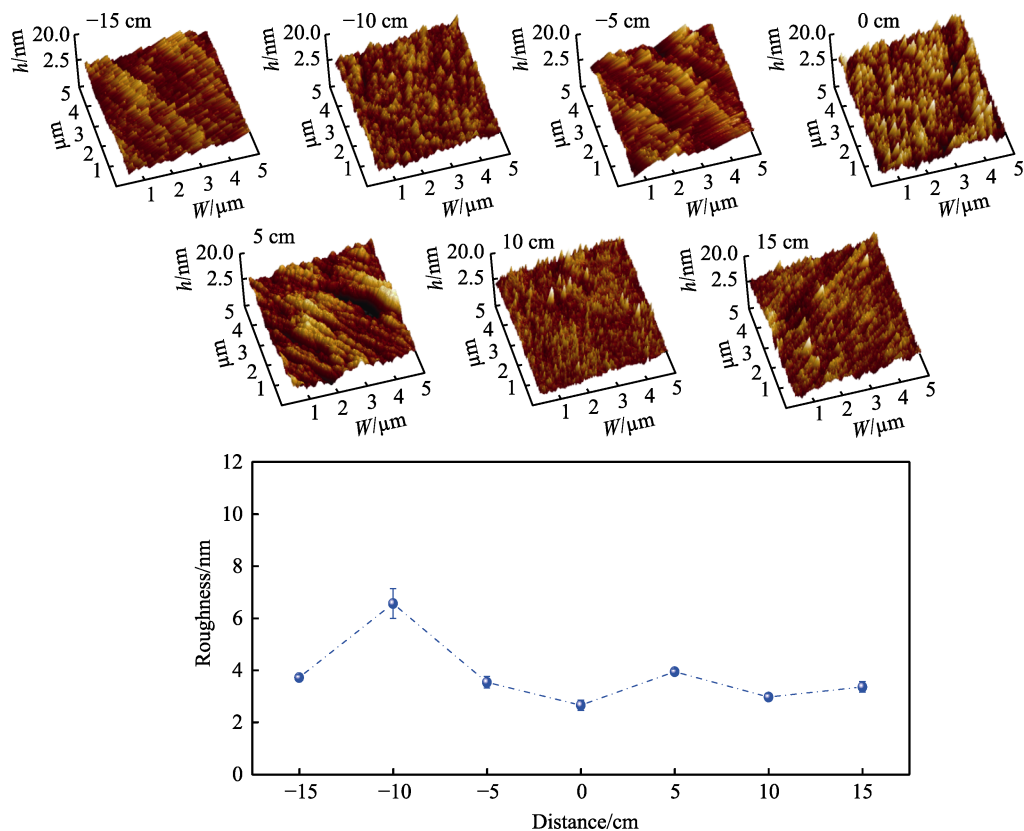


图5 20 mTorr 下沿管轴向 Si/O-DLC 薄膜的表面形貌和粗糙度
Fig.5 Surface morphology and roughness of Si/O-DLC films along the tube axis at 20 mTorr

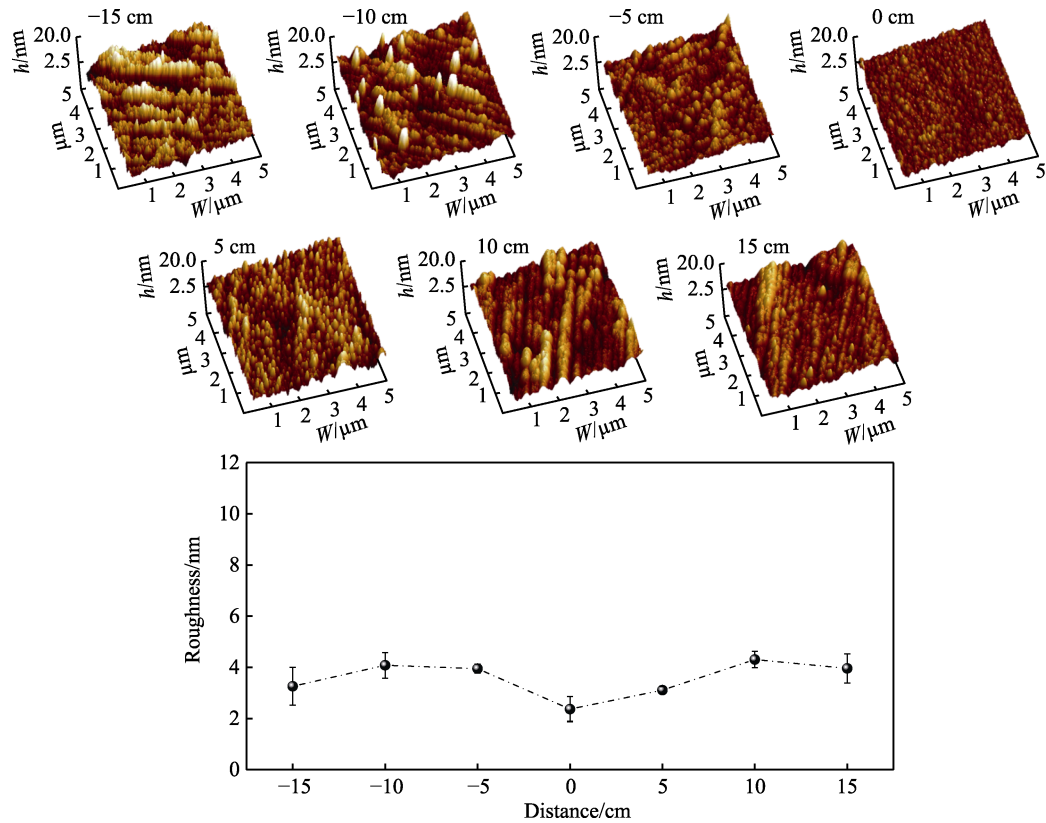


图 6 25 mTorr 下沿管轴向 Si/O-DLC 薄膜的表面形貌和粗糙度

Fig.6 Surface morphology and roughness of Si/O-DLC films along the tube axis at 25 mTorr

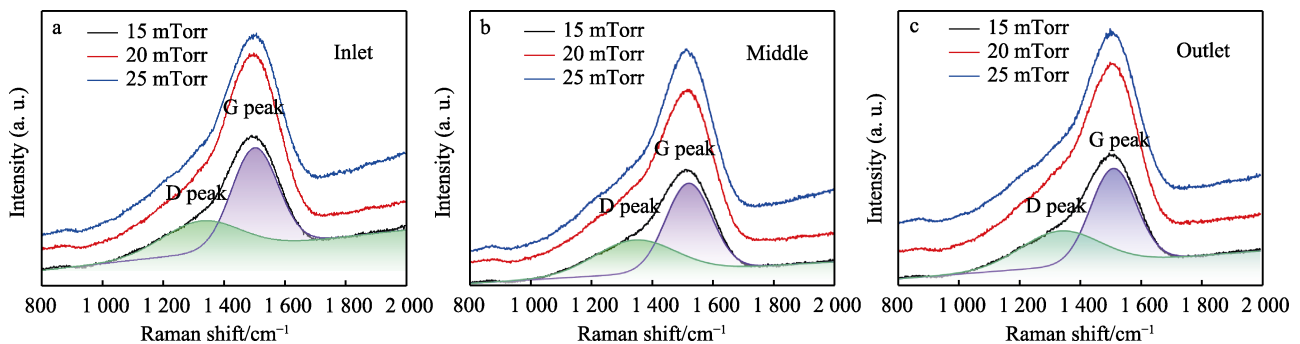


图 7 不同工作压力下管进气口 (a)、管中间位置 (b)、管出气口 (c) 的 Si/O-DLC 薄膜拉曼光谱

Fig.7 Raman spectra of Si/O-DLC films at the inlet (a), middle (b) and outlet (c) of tube under different working pressure

I_D/I_G 在双高斯函数的拟合中定义为 D 峰和 G 峰的积分面积比, I_D/I_G 的数值可以反映非晶碳的碳键结构。一般来说, 较高的 I_D/I_G 值表明薄膜中 sp^2 团簇数量的增加, 并与 sp^2 含量呈正相关^[38]。G 峰半高宽 (G_{FWHM}) 反映了薄膜碳键结构的无序度, 其无序度来源于键长键角的畸变^[39]。不同工作压力下沿管轴向的 I_D/I_G 和 G_{FWHM} 拟合结果如图 8 所示。图 8a 是不同工作压力下沿管轴向薄膜的 G_{FWHM} , 发现增加工作压力, 管内 Si/O-DLC 薄膜的 G_{FWHM} 值整体呈下降的趋势, 表示管内 Si/O-DLC 薄膜键长、键角的扭曲程度以及结构无序度在降低^[38]。从图 8b 可知, 当工作压力为 15 mTorr 时, I_D/I_G 从进气口到出气口呈先上升后下降的趋势, I_D/I_G 的值在 0.4~0.69 范围内变化。当

工作压力上升到 20 mTorr 时, I_D/I_G 从进气口到出气口整体呈上升的趋势, I_D/I_G 的值在 0.55~0.77 范围内变化。当工作压力进一步上升到 25 mTorr 时, I_D/I_G 从进气口到出气口整体呈现先上升后下降的趋势, I_D/I_G 的值在 0.57~0.83 范围内变化。从拉曼结果可以看出, 随着工作气压的上升, 沿管轴向的 I_D/I_G 逐渐增大, 表明管内薄膜 sp^2 团簇数量增多, sp^2 含量增加。一般而言, 工作气压的上升使得管内等离子体密度增大, 电子碰撞频率增加, 使得温度升高, 进一步促进管内薄膜碳原子的有序化, 碳膜中 sp^3 向 sp^2 转化, 最终使得薄膜纳米团簇尺寸和键态微观结构发生变化^[33]

利用 XPS 技术对不同工作压力下管内薄膜的组分进行研究。图 9 是不同工作压力下管中间位置处

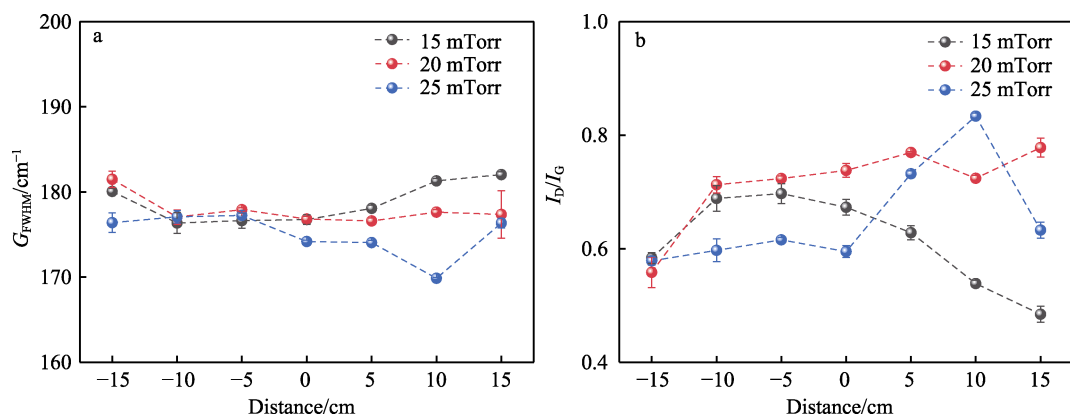
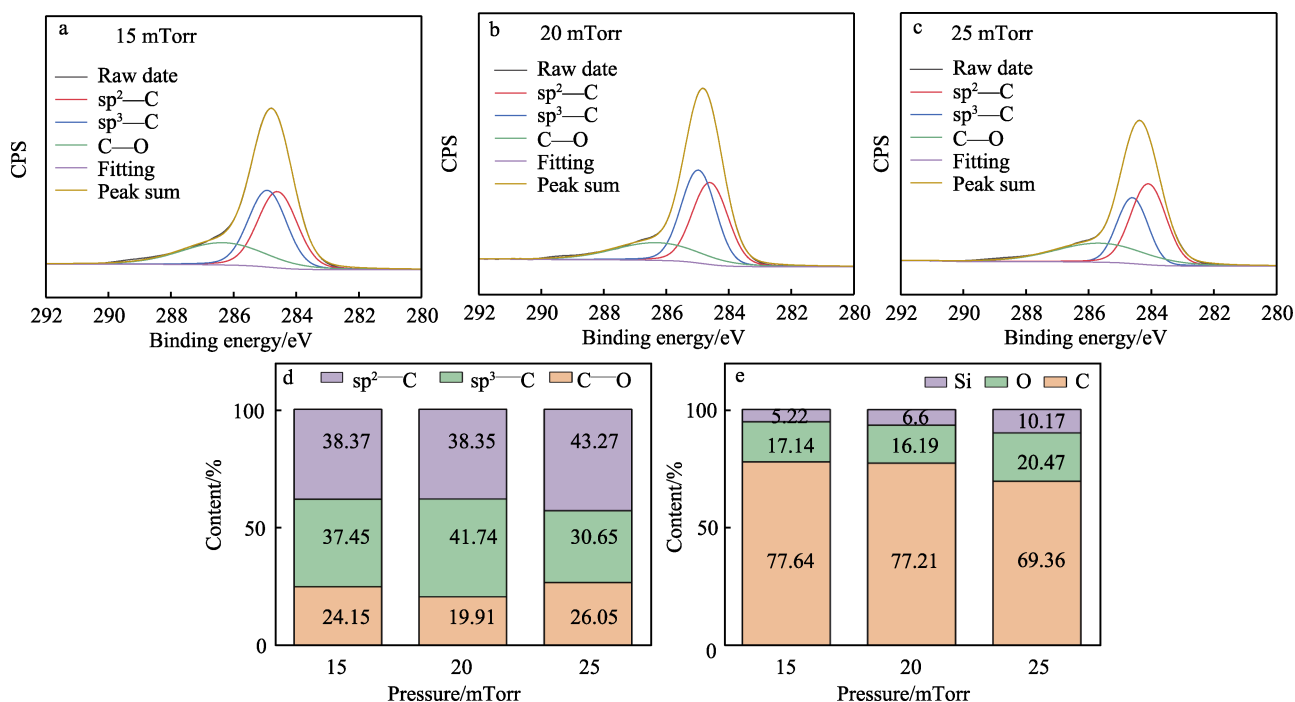
图8 不同工作气压下沿管轴向 Si/O-DLC 薄膜的 G_{FWHM} (a) 和 I_D/I_G (b)Fig.8 G_{FWHM} (a) and I_D/I_G (b) of Si/O-DLC films along the tube axis under different working pressure

图9 不同工作气压下管中间位置处 Si/O-DLC 薄膜的 XPS 能谱

Fig.9 XPS spectra of Si/O-DLC films at the middle of tube under different working pressure

Si/O-DLC 薄膜的 XPS 能谱图。从图 9 可知, 管内薄膜主要含有 Si、O、C 元素。如图 9e 所示, 增加工作气压, 薄膜中 Si 含量 (原子数分数, 下同) 由 5.22% 增加到 10.17%, 而 O 含量先略微减小, 后增加至 20.47%。图 9a—c 给出 15、20、25 mTorr 工作气压下 C 1s 精细谱, 基于洛伦兹-高斯拟合分析的结果, 可知主要存在 3 种 C 原子杂化状态, 结合能分别为 284.6、285.2、286.6 eV, 分别对应 $\text{sp}^2\text{-C}$ 、 $\text{sp}^3\text{-C}$ 以及 C—O 键^[40]。通过分峰拟合, 并对峰面积积分后得到图 9d 所示的不同杂化态的碳键含量。由图 9d 数据分析可知, 当气压从 15 mTorr 升高到 25 mTorr 时, 管内薄膜 sp^3/sp^2 值先略微增加到 1.08, 而后大幅下降至 0.70。其结果可能是因为高气压下 Si、O 含量较多, $\text{sp}^3\text{-C}$ 键被硅氧烷键所取代^[41]。

2.4 薄膜的力学性能

图 10 是不同工作气压下沿管轴向 Si/O-DLC 薄膜的硬度和弹性模量。工作气压为 15 mTorr 时, 沿管轴向的薄膜平均硬度达到 14.4 GPa, 平均弹性模量为 126.8 GPa。增加气压到 20 mTorr 时, 沿管轴向的薄膜力学性能略微增加, 平均硬度和弹性模量分别为 15 GPa 和 128.8 GPa。但当气压进一步增加到 25 mTorr 时, 沿管轴向的薄膜平均硬度减小到 13.5 GPa, 平均弹性模量大幅下降为 109.6 GPa。从图 10 可知, 增加工作气压, 尽管沿管轴向薄膜的平均硬度和弹性模量均呈先增加后减小的趋势, 这与 XPS 分析结果相对应, 但薄膜硬度变化幅度不大, 总体维持在 (14 ± 1) GPa。可见, 在不同的工作气压下, 薄膜力学性能除了受杂

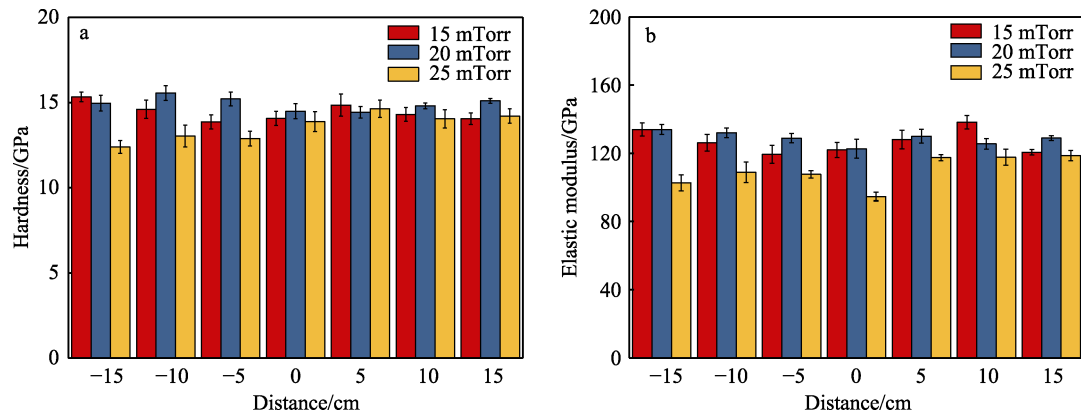


图 10 不同工作气压下沿管轴向 Si/O-DLC 薄膜的硬度 (a) 和弹性模量 (b)

Fig.10 Hardness (a) and elastic modulus (b) of Si/O-DLC films along the tube axis under different working pressure

化碳结构本身主导影响外,不同气压下导致的管内复杂的气体流动现象,如离子能量、温度分布以及热对流等,也是影响管内薄膜硬度变化的因素。

划痕试验法是被用于测量薄膜与基体界面结合强度的一种检验方法。图 11 是不同工作气压下沿管轴向 Si/O-DLC 薄膜的划痕轨迹图。在薄膜表面划痕

过程中通过自动加载机构不断增加法向载荷 L , 当 L 达到临界载荷 L_{C3} 时, 薄膜与基体开始完全剥离^[42]。从图 11 可知, 增加气压, 管内薄膜的膜基结合力 L_{C3} 有了大幅提升, 且沿管轴向出现薄膜完全剥离的位置变少。气压的升高使得管内薄膜的膜基结合力 L_{C3} 增大, 这可能归因于 Si 元素较多的掺杂^[43]。

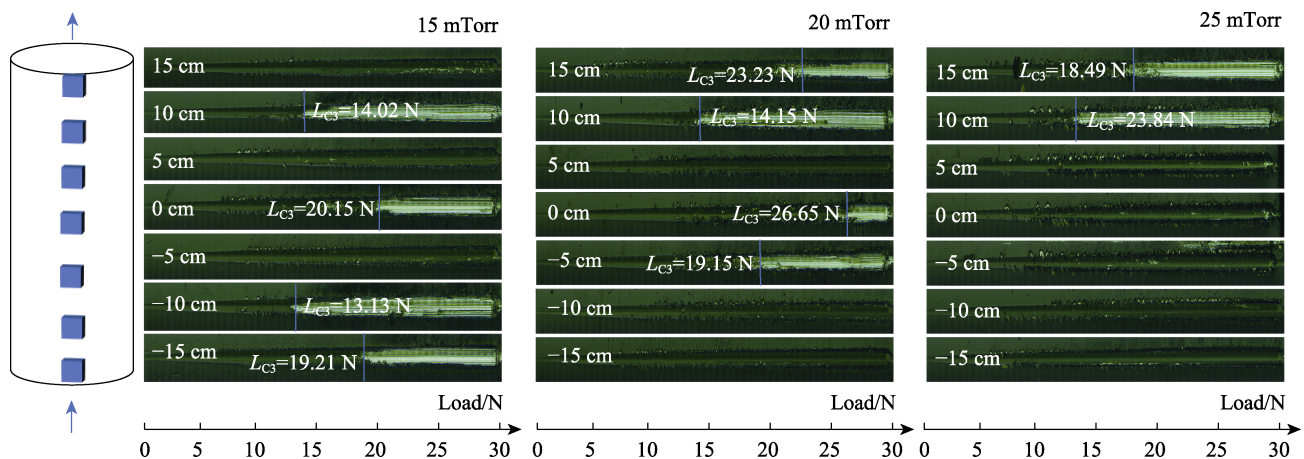


图 11 不同工作气压下沿管轴向 Si/O-DLC 薄膜的划痕轨迹

Fig.11 Scratch trajectories of Si/O-DLC films along the tube axis under different working pressure

3 结论

1) 随着工作气压的上升, 管内薄膜平均厚度增加, 沿管轴向的薄膜厚度分布均匀性从 24% (15 mTorr) 提升到 65% (25 mTorr)。不同工作气压下沿管轴向薄膜的粗糙度 R_a 都小于 10 nm, 表明薄膜表面光滑。

2) 增加工作气压, 管内薄膜中 sp^3 -C 含量呈先增加后减小的趋势, sp^3 -C 含量在 20 mTorr 气压下最多为 41.74%。同时当气压为 20 mTorr 时, 沿管轴向 Si/O-DLC 薄膜的平均硬度和弹性模量达到最大 (硬度为 15 GPa, 弹性模量为 128.8 GPa)。

3) 当工作气压从 10 mTorr 升高到 30 mTorr 时, 在管径向中心处的亮斑和光强产生了明显的规律变

化。气压升高的过程中亮斑光强和面积呈先增强增大再到暗淡缩小的趋势, 在 25 mTorr 气压下管径中心处亮斑的面积和光强达到最大最强。

参考文献:

- [1] DADFARNIA M, SOFRONIS P, BROUWER J, et al. Assessment of Resistance to Fatigue Crack Growth of Natural Gas Line Pipe Steels Carrying Gas Mixed with Hydrogen[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(21): 10808-10822.
- [2] LIU Hong-xi, XU Qian, WANG Chuan-qi, et al. Investigating the Microstructure and Mechanical Behaviors of DLC Films on AISI52100 Bearing Steel Surface Fabri-

- cated by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 228: S159-S163.
- [3] SHIRTCLIFFE N J, MCHALE G, NEWTON M I, et al. Superhydrophobic Copper Tubes with Possible Flow Enhancement and Drag Reduction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(6): 1316-1323.
- [4] DAS M, PAL T K, DAS G. Effect of Aging and Cryo Rolling on Microstructural Characterization and Mechanical Properties of Precipitation Hardenable 6063Al Alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 552: 31-35.
- [5] DE MELO SILVA W, MARTINS P S, DE CARVALHO V E, et al. Improving Precision in Aluminum Alloy Machining Due to the Application of Diamond-Like Carbon Thin Film[J]. *Journal of Tribology*, 2021, 143(7): 071403.
- [6] KOKAKU Y, MATSUMOTO H, INABA H, et al. Properties of Diamond-Like Carbon Film and Its Application as a Protective Layer in Thin-Film Magnetic Recording Disks[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1993, 29(6): 3942-3944.
- [7] TAS M O, BANERJI A, LOU M, et al. Roles of Mirror-Like Surface Finish and DLC Coated Piston Rings on Increasing Scuffing Resistance of Cast Iron Cylinder Liners[J]. *Wear*, 2017, 376-377: 1558-1569.
- [8] WANG Cheng-lei, GAO Yuan, ZENG Zhi-chao, et al. Effect of Rare-Earth on Friction and Wear Properties of Laser Cladding Ni-Based Coatings on 6063Al[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 278-285.
- [9] YIN Y, HANG L, XU J, et al. Surface Adsorption and Wetting Properties of Amorphous Diamond-Like Carbon Thin Films for Biomedical Applications[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(16): 5157-5161.
- [10] WEI Xu-bing, SHI Shao-miao, NING Chuang-ming, et al. Si-DLC Films Deposited by a Novel Method Equipped with a Co-Potential Auxiliary Cathode for Anti-Corrosion and Anti-Wear Application[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 109: 114-128.
- [11] PILLACA E J D M, UEDA M, REUTHER H, et al. Experiments on Plasma Immersion Ion Implantation Inside Conducting Tubes Embedded in an External Magnetic Field[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 357: 1438-1443.
- [12] WEI Xu-bing, QI Shun-shun, WU Jian, et al. Tuning Pulse Frequency for Improvement in the Corrosion Resistance of 304SS Pipes Inner DLC Coatings Deposited by Hollow Cathode PECVD[J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 118: 108552.
- [13] HATADA R, FLEGE S, BOBRICH A, et al. Preparation of Ag-Containing Diamond-Like Carbon Films on the Interior Surface of Tubes by a Combined Method of Plasma Source Ion Implantation and DC Sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 310: 257-261.
- [14] LANG Wen-chang, GAO Bin, NAN Xiu-rong. Process Development of Films Deposited on Inner Wall of Long Tube by Arc Ion Plating[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 152-154: 1705-1710.
- [15] DE MONTEYNARD A, SCHUSTER F, BILLARD A, et al. Properties of Chromium Thin Films Deposited in a Hollow Cathode Magnetron Powered by Pulsed DC or HiPIMS[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 330: 241-248.
- [16] LOZOVAN A A, ALEXANDROVA S S, MISHNEV M A, et al. A Study of the Deposition Process of Multilayer Coatings on the Inner Tube Surface with the Pulsed Laser Deposition Technique[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 586: S387-S390.
- [17] KILICASLAN A, ZABEIDA O, BOUSSER E, et al. Hard Titanium Nitride Coating Deposition Inside Narrow Tubes Using Pulsed DC PECVD Processes[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 377: 124894.
- [18] HAGEDORN D, LÖFFLER F, MEEB R. Magnetron Sputter Process for Inner Cylinder Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 203(5-7): 632-637.
- [19] FRIEDMAN A, PERKAS N, KOLTYPIN Y, et al. Depositing Nanoparticles Inside Millimeter-Size Hollow Tubing [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 2368-2372.
- [20] WANG Lang-ping, HUANG Lei, WANG Yu-hang, et al. Duplex Diamond-Like Carbon Film Fabricated on 2Cr13 Martensite Stainless Steel Using Inner Surface Ion Implantation and Deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(14): 3391-3395.
- [21] DE FÁTIMA MAGALHÃES MARIANO S, UEDA M, OLIVEIRA R M, et al. Magnetic-Field Enhanced Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition (PIII&D) of Diamond-Like Carbon Films Inside Tubes[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 312: 47-54.
- [22] XU Y, LI L H, LUO J, et al. Researches on Uniformity of Diamond-Like Carbon Films Deposited on Inner Surface of Long and Slender Quartz Glass Tube by Enhanced Glow Discharge Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 280: 81-85.
- [23] WANG Xin-yu, SUI Xu-dong, ZHANG Shuai-tuo, et al. Impacts of the A-Si: H Interlayer Nanostructure on the Adhesion of the Thick DLC Coatings Prepared by PECVD[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 565: 150539.
- [24] WEI Xu-bing, YIN Ping-mei, WU Jian, et al. Deposition of DLC Films on the Inner Wall of U-Type Pipes by Hollow Cathode PECVD[J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 114: 108308.
- [25] LI Shi-chao, HE Feng, GUO Qi, et al. Deposition of Diamond-Like Carbon on Inner Surface by Hollow Cathode Discharge[J]. *Plasma Science and Technology*, 2014, 16(1): 63-67.
- [26] OHRING M. *Materials Science of Thin Films: deposition & structure*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2001.
- [27] 岳玲, 石月娟, 马玉山, 等. 内径 20 mm 导向套筒内壁处理(1): 空心阴极氩气放电特性研究[J]. *真空*, 2020,

- 57(2): 53-57.
- YUE Ling, SHI Yue-juan, MA Yu-shan, et al. Treatment of Inner Surface of Guide Sleeve with Inner Diameter of 20mm(1): Characteristics of Argon Hollow Cathode Discharge[J]. Vacuum, 2020, 57(2): 53-57.
- [28] 吴明忠, 田修波, 李慕勤, 等. 笼网型空心阴极氩气放电特性研究[J]. 真空科学与技术学报, 2015, 35(3): 323-329.
- WU Ming-zhong, TIAN Xiu-bo, LI Mu-qin, et al. Discharge Behavior of Hollow Cathode Housed in Mesh-Cage[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2015, 35(3): 323-329.
- [29] 李蕊, 何智兵, 杨向东, 等. 工作压强对射频辉光放电 H_2/C_4H_8 等离子状态的影响[J]. 物理学报, 2013, 62(5): 482-488.
- LI Rui, HE Zhi-bing, YANG Xiang-dong, et al. Influence of Working Pressure on the State of H_2/C_4H_8 Glowing Discharge Plasma[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(5): 482-488.
- [30] SUN Wei-wei, LI Mu-qin, WU Ming-zhong, et al. Uniformity of Si-Containing Diamond-Like Carbon Films Deposited at Different Positions by Mesh Hollow Cathode Discharge[J]. Results in Physics, 2019, 14: 102480.
- [31] MILDNER M, KORZEC D, ENGEMANN J. 13.56 MHz Hollow Cathode Jet Matrix Plasma Source for Large Area Surface Coating[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 112: 366-372.
- [32] YUGESWARAN S, SELVARAJAN V. Electron Number Density Measurement on a DC Argon Plasma Jet by Stark Broadening of Ar I Spectral Line[J]. Vacuum, 2006, 81(3): 347-352.
- [33] WANG Xin-yu, SUI Xu-dong, ZHANG Shuai-tuo, et al. Effect of Deposition Pressures on Uniformity, Mechanical and Tribological Properties of Thick DLC Coatings Inside of a Long Pipe Prepared by PECVD Method[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 375: 150-157.
- [34] 徐伟, 王涛, 吴章文, 等. 工作压强对空心玻璃微球表面形貌和性能的影响[J]. 强激光与粒子束, 2015, 27(12): 87-92.
- XU Wei, WANG Tao, WU Zhang-wen, et al. Influence of Pressure on Structure and Properties of Hollow Glass Microspheres[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2015, 27(12): 87-92.
- [35] FERRARI A C, BASKO D M. Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene[J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8(4): 235-246.
- [36] CUESTA A, DHAMELIN COURT P, LAUREYNS J, et al. Raman Microprobe Studies on Carbon Materials[J]. Carbon, 1994, 32(8): 1523-1532.
- [37] 魏徐兵, 张明蓝, 王焱, 等. 304 不锈钢管内壁沉积耐磨防腐 DLC 涂层[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 87-96.
- WEI Xu-bing, ZHANG Ming-lan, WANG Yan, et al. Deposition of Anti-Corrosion and Wear-Resisting DLC Coatings on Inner Wall of 304SS Tube[J]. Surface Technology, 2019, 48(9): 87-96.
- [38] FERRARI A C, ROBERTSON J. Raman Spectroscopy of Amorphous, Nanostructured, Diamond-Like Carbon, and Nanodiamond[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2004, 362(1824): 2477-2512.
- [39] ADAMOPOULOS G, ROBERTSON J, MORRISON N A, et al. Hydrogen Content Estimation of Hydrogenated Amorphous Carbon by Visible Raman Spectroscopy[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(11): 6348-6352.
- [40] 李昊, 郑贺, 李淑钰, 等. 氮表面改性非晶碳基涂层的摩擦及腐蚀行为[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 61-69.
- LI Hao, ZHENG He, LI Shu-yu, et al. Effect of Nitrogen Surface Modification on Tribology and Corrosion Behavior of Amorphous Carbon Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 61-69.
- [41] MEŠKINIS Š, TAMULEVIČIENĖ A. Structure, Properties and Applications of Diamond Like Nanocomposite (SiOx Containing DLC) Films: A Review[J]. Materials Science, 2011, 17(4): 358-370.
- [42] DE NORMALISATION C E. Advanced Technical Ceramics—Methods of Test for Ceramic Coatings—Part 2: Determination of Coating Thickness by the Crater Grinding Method[Z]. EN
- [43] WEI Xu-bing, ZHANG Ming-lan, SHANG Lun-lin, et al. Enhancement in the Corrosive and Tribological Properties of the Inner Wall of 6063Al and CI Pipes by Thick Multilayer Si-DLC Coatings[J]. Materials Research Express, 2019, 6(8): 085634.

责任编辑: 万长清