

利用 PECVD 快速沉积超厚类金刚石碳基薄膜技术

魏徐兵^{1,2}, 尚伦霖¹, 鲁志斌^{1,2}, 张广安^{1,2*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 汽车发动机、管道防腐蚀、航空航天领域的特殊应用要求类金刚石碳(DLC)膜的厚度达到10~50 μm 。虽然 DLC 膜层越厚,其耐磨耐腐蚀等性能越好,但内应力也随之增大,制备难度增加。等离子体增强化学气相沉积(PECVD)是制备 DLC 薄膜的主要手段之一,具有沉积速率快、沉积温度低、可沉积厚膜等优点,同时能够实现形状复杂工件表面 DLC 膜层的沉积。本文介绍采用 PECVD 技术在平面工件表面、活塞环表面和管道内表面快速沉积压应力(贫 Si 层)和张应力(富 Si 层)交替的超厚 DLC 膜层。研究表明,在 M2 高速钢和活塞环功能面上均能沉积 30 μm 以上的 DLC 膜,膜层的摩擦学性能优异;在管道内壁沉积的 DLC 膜厚度在 10 μm 以上,耐腐蚀性能和摩擦学性能良好。总之,可以利用 PECVD 在不同形状的工件上快速沉积具有良好耐磨性和耐腐蚀性能的、超厚 DLC 膜层。

关键词: 等离子体增强化学气相沉积;超厚类金刚石碳膜;快速沉积;耐磨损;耐腐蚀

中图分类号:O484

文献标志码:A

文章编号:1006-7086(2020)05-0402-08

DOI: 10.3969/j.issn.1006-7086.2020.05.007

Rapid Preparation of Super Thick Diamond-like Carbon Films by PECVD

WEI Xubing^{1,2}, SHANG Lunlin¹, LU Zhibin^{1,2}, ZHANG Guangan^{1,2*}

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, CAS, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The applications in the automotive engine, pipeline anticorrosive, aerospace fields require the thickness of diamond-like carbon (DLC) films up to 10~50 μm , and the thicker DLC films possess the better wear resistance and anti-corrosive properties. However, the internal stress increases with the increase of DLC films thickness, which greatly increases the deposition difficulty. Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) is one of the main methods to deposit DLC films, which possesses many advantages, such as the fast deposition rate, the low deposition temperature and thick film deposition, and the deposition of DLC films on the surface of workpiece with complex shapes. In this paper, super thick DLC films, alternative compressive stress (Si_i -DLC) and tensile stress (Si_t -DLC), were deposited rapidly on the surface of plane workpiece, piston ring functional surface and pipes inner surface by PECVD technology. The results show that the thickness of DLC films on the surface of M2 high speed steel and the functional surfaces of piston ring are over 30 μm , and show the excellent wear resistance and low friction coefficient. In addition, the film thickness of DLC deposited on the inner wall of the metal pipes is more than 10 μm , showing excellent corrosion resistance and tribological properties. Therefore, PECVD can be used to deposit quickly super thick DLC films on work piece of different shapes, which can be used to improve the wear resistance and corrosion resistance of the workpiece.

Key words: PECVD; super thick DLC films; rapid deposition; wear resistance; corrosion resistance

收稿日期:2019-06-02

基金项目:国家自然科学基金(11905273)

作者简介:魏徐兵,博士研究生,主要从事功能薄膜材料研究。E-mail:xbwei17@licp.cas.cn。

通信作者:张广安,研究员,主要从事真空气相沉积技术研究。E-mail:gazhang@licp.cas.cn。

引用本文:魏徐兵,尚伦霖,鲁志斌,等. 利用 PECVD 快速沉积超厚类金刚石碳基薄膜技术[J]. 真空与低温, 2020, 26(5):402-409.

WEI X B, SHANG L L, LU Z B, et al. Rapid preparation of super thick diamond-like carbon films by PECVD [J]. Vacuum and Cryogenics, 2020, 26(5):402-409.

0 引言

类金刚石碳基(DLC)薄膜以其高硬度、低摩擦因数、优异的耐磨性、良好的热及化学稳定性、耐腐蚀性及生物相容性等特点^[1-4],作为一种新型的功能防护薄膜材料,在众多领域有着广泛的应用前景^[5-8]。但是制备超厚DLC膜的难度较大,原因有两个:第一,DLC薄膜的内应力通常较高(高达10 GPa),当沉积厚度超过0.2 μm 时,薄膜会由于高的压应力作用而开裂^[9]、剥落。虽然可以通过调整薄膜材料的组织结构、掺杂、在膜-基之间沉积过渡层等方式降低DLC薄膜的内应力,获得厚度10 μm 以上的膜层,但还不是真正实现DLC薄膜的超厚化^[10]。第二,常规物理气相沉积(PVD)技术^[11]和等离子体增强化学沉积^[12](PECVD)技术的沉积速率较低($< 20 \text{ nm/min}$),很难实现超厚DLC薄膜的快速沉积。本研究采用多层界面耦合结构,即压应力、张应力交替的 $(\text{Si}_x\text{-DLC}/\text{Si}_y\text{-DLC})_n$ 多层设计^[13],减小薄膜应力、提高薄膜韧性,从而提高超厚DLC薄膜与基底的附着力;利用空心阴极效应产生的高密度PECVD技术在工件表面全方位快速沉积薄膜,典型的沉积速率为0.1~0.5 $\mu\text{m/min}$ 。

本文主要介绍在平面工件表面、活塞环表面以及管道内表面超厚DLC薄膜材料的制备技术、薄膜性能与应用。

1 超厚DLC薄膜制备与性能测试

沉积超厚DLC薄膜的PECVD设备由三部分构成:气源系统(用来供应每个阶段所需要的气体前驱体)、真空室(包含电源)、真空控制系统,如图1所示。DLC薄膜的沉积分为三步:(1)向真空室中引入Ar,再对样品施加负偏压,利用空心阴极效应产生高密度Ar等离子体清洗并预热样品表面,气压为1.5 Pa,偏压为-6 kV,Ar流量为150 mL/min,持续时间20 min;(2)通入Ar和硅烷(SiH_4)作为过程气体和前驱体气体在样品表面沉积Si过渡层,以增强DLC膜层与基底间的结合力,气压为15 Pa,偏压为-15 kV,Ar流量为150 mL/min, SiH_4 流量为50 mL/min,持续时间20 min;(3)控制 C_2H_2 流量,以 C_2H_2 和 SiH_4 作为前驱体沉积压应力层(贫Si层)和张应力层(富Si层)交替的多层DLC膜,以释放膜层中的内应力,实现超厚DLC涂层的快速沉积,不同的工件对应的具体工艺参数有所不同。

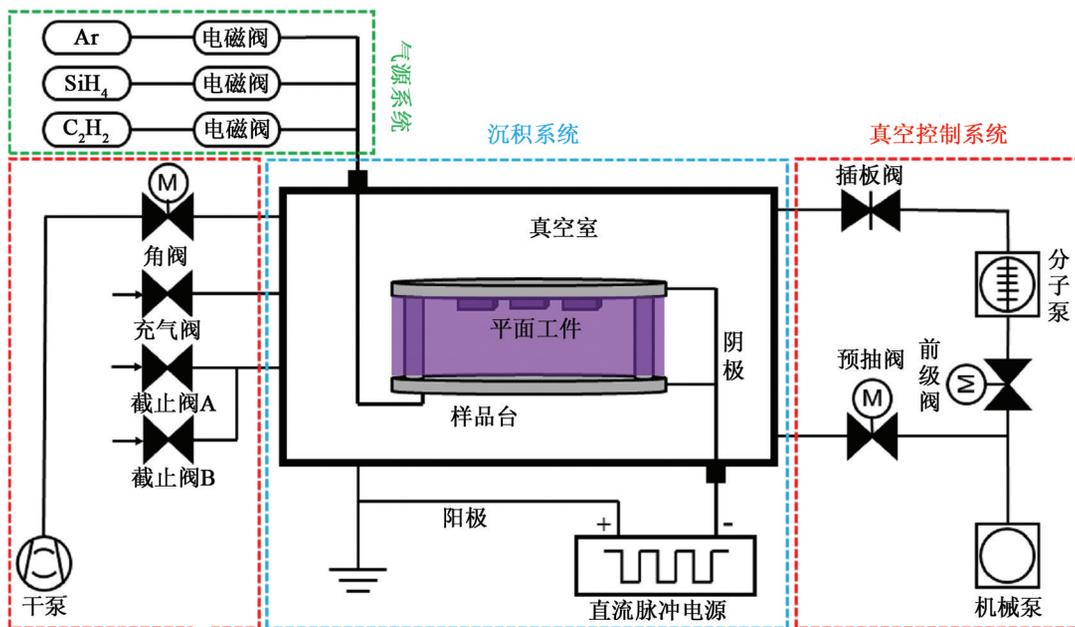


图1 在平面工件表面沉积超厚DLC薄膜的平板阴极PECVD设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of plane cathode PECVD depositing super-thick DLC films on the surface of the flat workpiece

采用法国LabRAM HR Evolution共聚焦显微拉曼光谱仪(激发波长为532 nm)测试DLC薄膜的拉曼光谱;采用日本产的场发射扫描电镜(JSM-6701F)采集断面以及表面形貌;采用AntonPaar划

痕仪(Revetest, RST³)测试结合力,划痕测试初始负载为1.00 N,最终负载为80 N,加载和卸载速率为79 $\text{N} \cdot \text{min}^{-1}$,划痕长度5.00 mm;采用纳米压痕仪(TTX-NHT2, Anton Paar, Austria)测试DLC薄膜的

硬度和弹性模量;采用CSM摩擦磨损试验机和美国布鲁克UMT TriboLab高温微动疲劳与磨损质量评估系统共同评价超厚DLC薄膜的摩擦磨损性能;采用美国Autolab电化学工作站(PGSTAT302N)测试电化学腐蚀行为;依据国家标准GB/T 101252012《人工大气腐蚀试验》进行盐雾试验。

1.1 利用平板阴极的空心阴极效应在平面工件表面沉积超厚DLC薄膜

图1为平板阴极产生的空心阴极效应在平面工件表面沉积超厚DLC薄膜的PECVD设备示意图。基底材料为M2高速钢、SS304不锈钢、铝合金和铜合金等,工件形状为平面^[14-18]。通过控制C₂H₂流量,用C₂H₂和SiH₄作为前驱体沉积压应力层(贫Si层)和张应力层(富Si层)交替的多层超厚DLC膜,以释放膜层中的内应力。压应力层的沉积参数:Ar流量为80 mL/min, SiH₄流量为50 mL/min, C₂H₂流量为

150 mL/min, 沉积气压为4.2~4.4 Pa, 沉积电压为-0.83 kV, 沉积时长20 min;张应力层的沉积参数:Ar流量为120 mL/min, SiH₄流量为50 mL/min, C₂H₂流量为50 mL/min, 沉积气压为2.3~2.4 Pa, 沉积电压为-0.86 kV, 沉积时长5 min;总沉积时长为12.5 h。

图2(a)所示为M2高速钢表面DLC膜的拉曼光谱。该拉曼光谱在1 000~1 700 cm⁻¹内表现出一个宽的不对称峰,这是典型的非晶碳结构的特征峰。该特征峰可以拟合为D峰(1 328 cm⁻¹)和G峰(1 515 cm⁻¹), I_D/I_G为0.36。图2(b)为扫描电镜(SEM照片),可以看出,M2高速钢表面的DLC薄膜呈多层结构,断面均匀、致密,厚度达到30 μm以上,每个周期的厚度约为1 μm。图3所示的划痕试验照片表明,膜-基结合力在50 N以上。此外,薄膜硬度约为14.3 GPa±0.5 GPa。

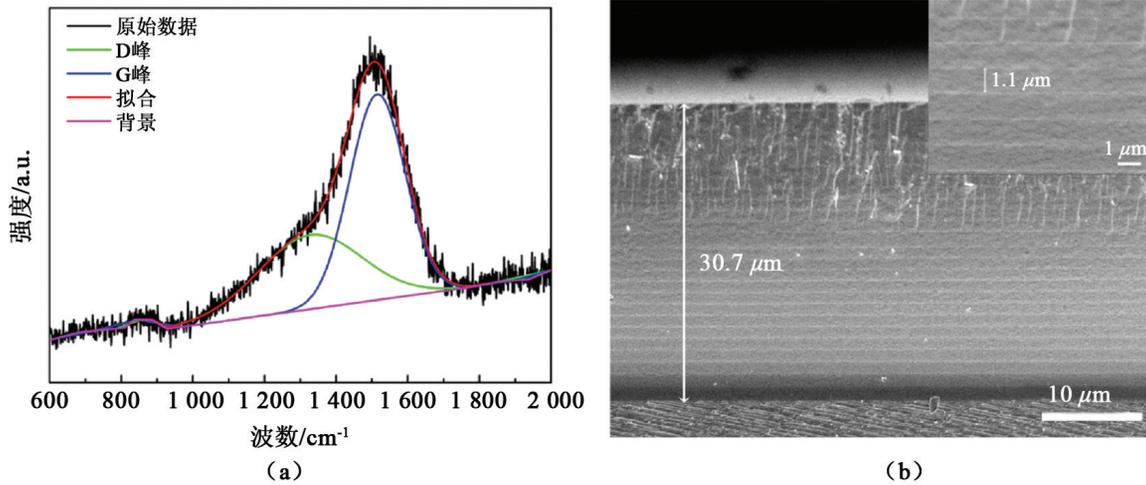


图2 M2高速钢表面超厚DLC薄膜的拉曼光谱和SEM断面图

Fig. 2 Ramanspectrum (a) andcross-sectionalimage(b) of the super thick DLC films on the surface of M2 high speed steel

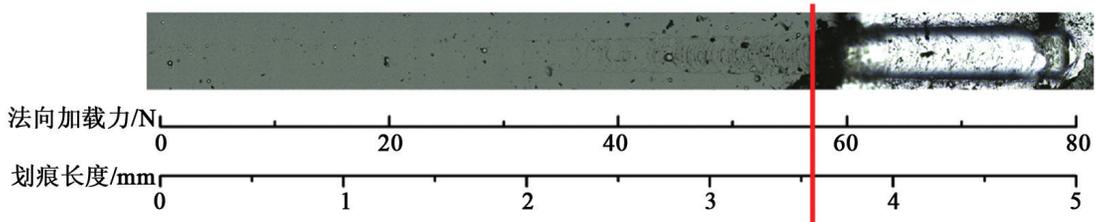


图3 M2高速钢表面超厚DLC薄膜的划痕照片

Fig. 3 Scratch image of the super thick DLC films on the surface of M2 high speed steel

图4为M2高速钢表面超厚DLC薄膜与直径为6 mm的硬质合金球对磨的摩擦因数曲线(测试条件:载荷10 N,频率5 Hz,相对湿度40%~50%),其摩擦因数低至0.06,磨损率低至8.4×10⁻⁸ mm³/N·m;

将超厚DLC薄膜在空气中加热至400℃,保温1 h冷却后,其摩擦因数为0.13左右,磨损率为2.5×10⁻⁷ mm³/N·m。

由此可见,利用PECVD技术在M2高速钢表面

沉积的超厚DLC薄膜具有优异的力学性能,包括良好的膜-基结合力、常温和高温退火后均表现的出低

的摩擦因数和优异的耐磨性能,表明所制备的超厚DLC薄膜对M2高速钢能够起到很好的保护作用。

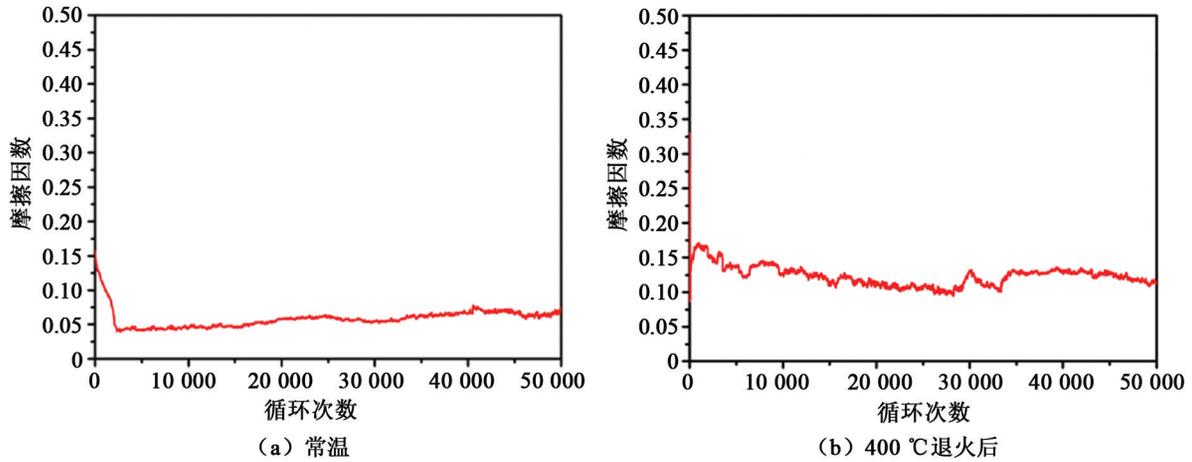


图4 M2高速钢表面超厚DLC薄膜与直径为6 mm的硬质合金球对磨的摩擦因数曲线图

Fig. 4 Friction coefficient curves of the super thick DLC films on the surface of M2 high speed steel against the carbide ball

1.2 利用外加辅助阴极的空心阴极效应在活塞环功能面沉积超厚DLC薄膜

对于一些功能面为外圆面的工件(如活塞环),增加一个同轴的筒状辅助阴极与工件外圆面形成空心阴极效应(其装置示意图5(a)和实物如图5(b)所示),即可实现超厚DLC薄膜的高速沉积。

气压为3.0~3.2 Pa,沉积电压为-0.79 kV,沉积时长16 min;压应力层的沉积参数:Ar流量为100 mL/min, SiH₄流量为50 mL/min, C₂H₂流量为50 mL/min,沉积气压为2.3~2.4 Pa,沉积电压为-0.81 kV,沉积时长4 min;总沉积时长为10 h。这种空心阴极的设计方法也可应用于须处理外表面的各种异形件,使异形的待处理件与筒状辅助阴极之间形成空心阴极效应沉积DLC薄膜。图6所示为沉积了DLC薄膜的轴承、齿轮以及液压装置关键零部件。如图7所示,活塞环功能面DLC薄膜的拉曼光谱同样有非晶碳结构的特征峰;拟合为D峰(1397 cm⁻¹)和G峰(1557 cm⁻¹),其I_D/I_G为0.91。从断面照片可以看出,圆周方向与环高方向DLC薄膜的厚度均在30 μm以上,较均匀;断面呈均匀、致密的交替多层结构,表面平整,无缺陷;硬度约为15.5 GPa±0.5 GPa,结合力高达60 N。图8为活塞环功能面不同位置处超厚DLC薄膜的SEM断面照片。

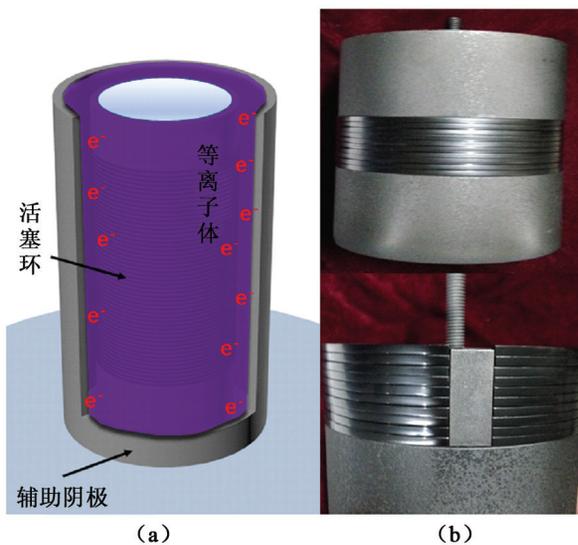


图5 利用外加辅助阴极的空心阴极效应在活塞环功能面沉积超厚DLC薄膜的装置图

Fig.5 Schematic diagram of deposition of super thick DLC films on the surface of piston ring by the hollow cathode effect

采用压应力层(贫Si层)和张应力层(富Si层)交替的多层结构降低薄膜内应力沉积超厚薄膜。张应力层的沉积参数:Ar流量为100 mL/min, SiH₄流量为50 mL/min, C₂H₂气流量为150 mL/min,沉积



图6 表面沉积了超厚DLC薄膜的齿轮和轴承等异形件照片
Fig. 6 Optical photograph of super thick DLC films on the surface of special-shaped parts such as gear and bearing

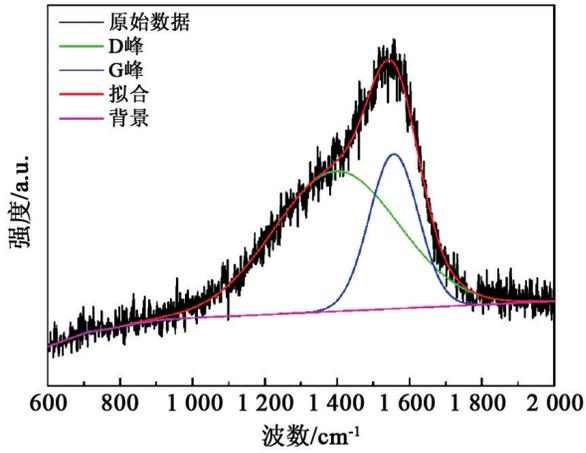


图7 活塞环功能面超厚DLC薄膜的拉曼光谱曲线
 Fig. 7 Raman spectrum of superthick DLC films on the surface of the piston ring functional surface

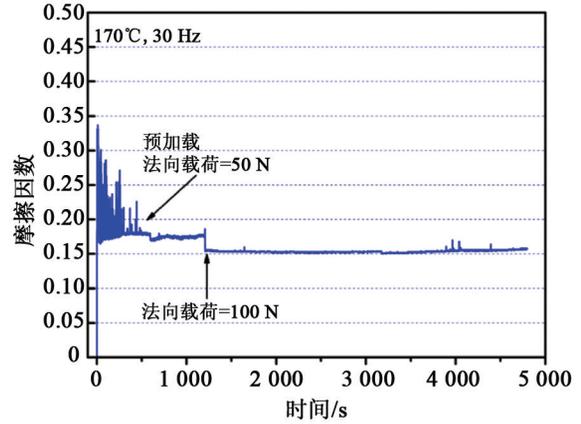


图9 活塞环表面的超厚DLC薄膜在模拟工况下的摩擦因数曲线
 Fig. 9 Friction coefficient curve of the super thick DLC films on piston ring surface under simulated working conditions

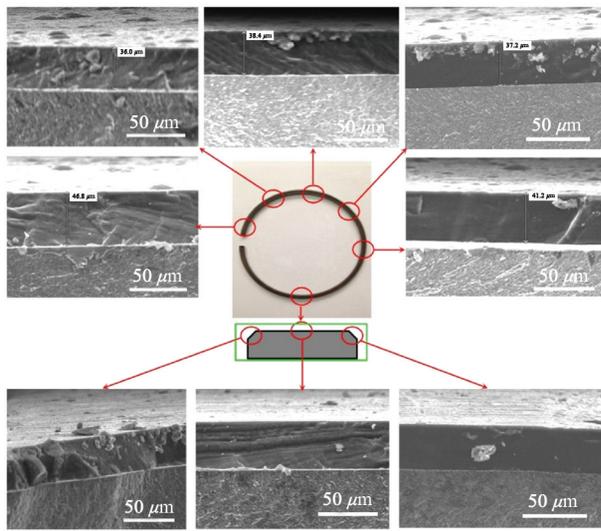
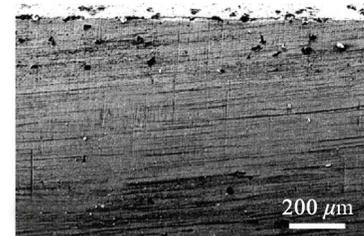


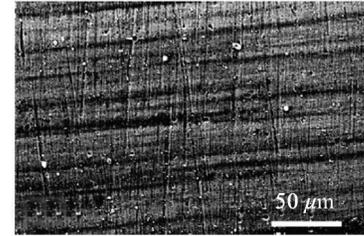
图8 活塞环功能面不同位置处超厚DLC薄膜的SEM断面照片

Fig. 8 Cross-sectional images of the super thick DLC films at different positions of piston ring function surface

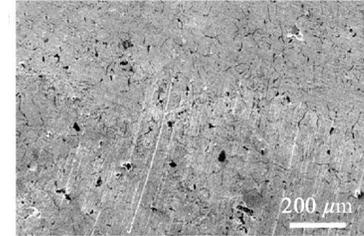
用沉积了超厚DLC薄膜的活塞环与硼铸铁缸套做对磨实验(测试条件:温度170℃,频率30 Hz,振幅2 mm,润滑剂采用CF-4柴油机油),结果表明,预加载50 N的初始摩擦因数不稳定,至500 s时趋于稳定,摩擦因数约为0.18,加载至100 N时,摩擦因数降至0.15左右,如图9所示。摩擦磨损试验之后活塞环表面的DLC薄膜没有剥落或明显的损伤,其中缸套材料与具有自润滑特性的DLC薄膜对磨后未发生黏着和磨粒磨损,仅有轻微的划痕,如10所示。



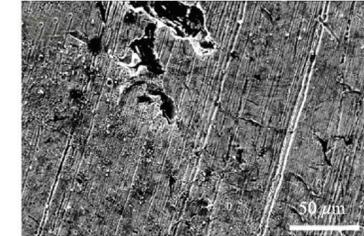
(a) 实验前活塞环表面超厚DLC薄膜



(b) 实验后活塞环表面超厚DLC薄膜



(c) 试验前硼铸铁表面



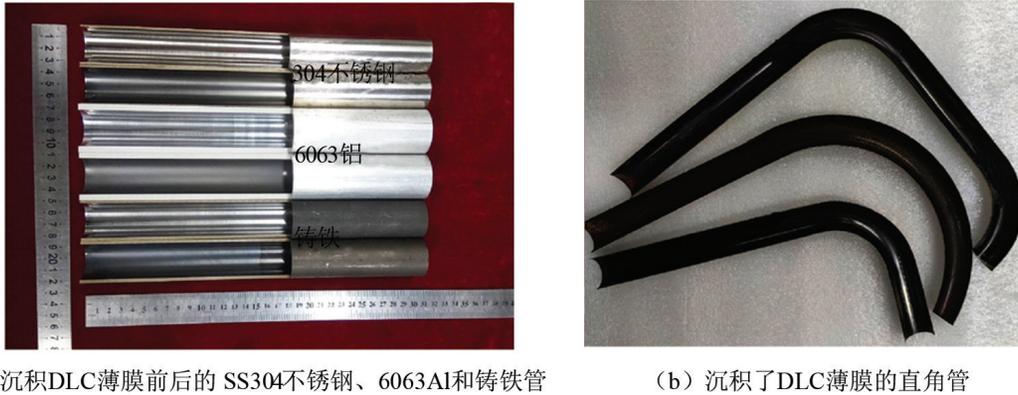
(d) 试验后硼铸铁表面

图10 摩擦磨损实验前后摩擦副表面SEM照片
 Fig. 10 SEM images of super thick DLC films on piston ring surface

1.3 利用空心阴极PECVD在管内壁沉积DLC薄膜

利用管内产生的空心阴极效应可以在304不锈钢、6063Al和铸铁管内壁沉积DLC薄膜^[19-23],通过压应力层(贫Si层)与张应力层(富Si层)交替的多层结构降低薄膜的内应力,从而沉积超厚薄膜。压应力层的沉积参数:Ar流量为100 mL/min, SiH₄流量为50 mL/min, C₂H₂流量为150 mL/min;沉积气压为

19~21 Pa,沉积电压为-0.64 kV,沉积时长4.5 min;张应力层的沉积参数:Ar流量为100 mL/min, SiH₄流量为50 mL/min, C₂H₂流量为50 mL/min,沉积气压为13~15 Pa,沉积电压为-0.66 kV,沉积时长1.5 min;总沉积时长为1 h。也可以在直角管、弯管等一些异形管件内壁沉积DLC防护薄膜,如图11所示。



(a) 沉积DLC薄膜前后的 SS304不锈钢、6063Al和铸铁管

(b) 沉积了DLC薄膜的直角管

图11 沉积有超厚DLC薄膜的工件照片

Fig.11 Workpiece with ultra thick DLC film

图12(a)为SS304不锈钢、6063铝和铸铁管内壁DLC薄膜的拉曼光谱,表现为非晶碳结构的特征峰, I_D/I_G 分别为0.96、0.44、0.86。如图12(b)所示, DLC膜层结构均匀致密,与基底结合紧密,厚度均在10 μm 以上。三种材料上的DLC薄膜硬度分别为20.1 GPa \pm 0.3 GPa、18 GPa \pm 0.6 GPa和20.9 GPa \pm 0.7 GPa。在管道内壁沉积的DLC薄膜具有优异的耐腐蚀性能,与未镀膜的基底相比,镀DLC薄膜后的腐蚀电流密度均降低了三个数量级,腐蚀电位均正移;样品在35 $^{\circ}\text{C}$ 下连续暴露在用5.0 wt.% NaCl溶液制造的盐雾环境中480 h后,三种管道内壁沉积

的DLC薄膜均未发生剥落、开裂等现象,说明表面镀DLC膜后材料具有良好的耐腐蚀性和长期稳定性。

图13给出了SS304不锈钢、6063Al和铸铁管内壁的DLC薄膜与直径为6 mm的硬质合金对磨的摩擦因数曲线(测试条件:温度25 $^{\circ}\text{C}$,频率5 Hz,振幅5 mm,相对湿度为25% \pm 5%),结果表明,未镀膜的三种材料的摩擦因数均在0.6以上,磨损率高达1.8 \times 10⁻⁶ mm³/(N \cdot m),而沉积了DLC薄膜的管道内壁摩擦因数低至0.06,磨损率低至3.8 \times 10⁻⁷ mm³/(N \cdot m)。可以说,采用空心阴极PECVD沉积的DLC薄膜体系对管道内壁能够起到有效的防护作用。

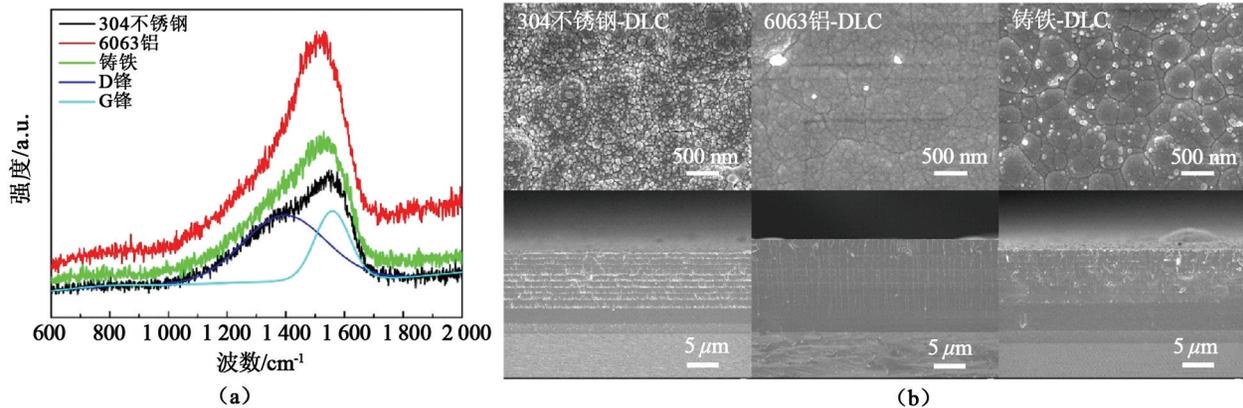


图12 SS304不锈钢、6063Al和铸铁管内壁DLC薄膜的拉曼光谱和断面SEM照片

Fig.12 Surface and cross-sectional images of DLC films on the inner wall of 304 stainless steel, 6063Al and cast iron tube

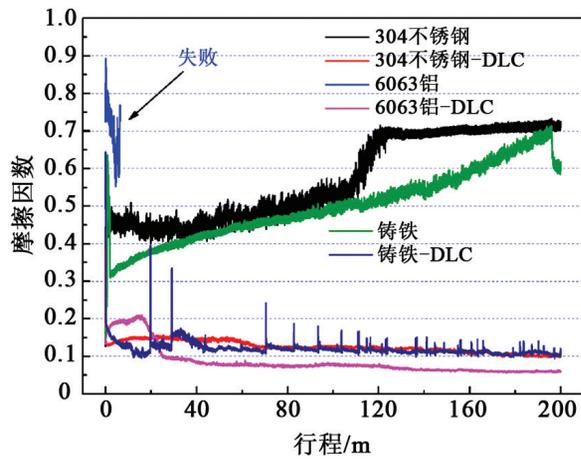


图13 沉积DLC薄膜前后SS304不锈钢、6063Al和铸铁管内壁表面的摩擦因数曲线

Fig. 13 Friction coefficient curves of DLC films uncoated and coated 304 stainless steel, 6063Al, cast iron tube inner wall

2 结论

利用空心阴极效应高密度等离子体PECVD技术实现了在M2高速钢表面、活塞环功能面、金属管内壁以及异形件表面超厚DLC薄膜的沉积。研究发现,M2高速钢表面的DLC薄膜达到30 μm以上,表面致密,层与层之间结合紧密,薄膜的硬度为14.3 GPa ± 0.5 GPa,结合力在50 N以上,常温(摩擦因数为0.06)和高温退火(摩擦因数为0.13)后均表现出较低的摩擦因数和磨损率;在活塞环功能面不同位置沉积的DLC薄膜厚度也都在30 μm以上,具有较好的均匀性,表面致密,层与层之间结合紧密,硬度为15.5 GPa±0.5 GPa,结合力高达60 N,并且在模拟工况下具有优异的耐磨性以及较低的摩擦因数(0.15);在SS304不锈钢、6063Al和铸铁管内壁沉积的DLC薄膜厚度均在10 μm以上,均匀致密,腐蚀电流密度较基底降低三个数量级,腐蚀电位正移,表现出高的耐蚀性和长期稳定性,摩擦因数低至0.06,磨损率低至 $3.8 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。总之,空心阴极PECVD技术可实现在平面工件、活塞环、金属管内壁和异形件表面超厚DLC薄膜的快速沉积。

参考文献:

[1] ROBERTSON J. Hard amorphous (diamond-like) carbons[J]. Progress in Solid State Chemistry, 1991, 21(4):199-333.
[2] KONKHUNTHOT N, PHOTONGKAM P, WONGPANYA P.

Improvement of thermal stability, adhesion strength and corrosion performance of diamond-like carbon films with titanium doping[J]. Applied Surface Science, 2019, 469:471-486
[3] THOMSON LA, LAW FC, RUSHTON N, et al. Biocompatibility of diamond-like carbon coating[J]. Biomaterials, 1991, 12(1):37-40.
[4] ZHANG T F, DENG Q Y, LIU B, et al. Wear and corrosion properties of diamond like carbon (DLC) coating on stainless steel, CoCrMo and Ti₆Al₄V substrates [J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 273:12-19.
[5] DEARNALEY G, ARPS J H. Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(7):2518-2524.
[6] HAUERT R. An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications[J]. Tribology International, 2004, 37(11/12):991-1003.
[7] NARAYAN R J. Nanostructured diamondlike carbon thin films for medical applications[J]. Materials Science & Engineering C, 2005, 25(3):405-416.
[8] WEN L, XIAOQIANG F, HAO L, et al. Probing carbon-based composite coatings toward high vacuum lubrication application [J]. Tribology International, 2018, 128:386-396.
[9] 赵栋才,任妮.降低超硬类金刚石薄膜应力的方法[J].真空与低温,2006,12(1):1-8.
[10] XU M, CAI X, LIU Y, et al. Tribological properties of graded diamond-like carbon films on Ti ion-implanted aluminum substrate[J]. Diamond & Related Materials, 2008, 17(11):1844-1849.
[11] GOU C, SHANG L, LU Z, et al. Probing the friction and wear behaviors of diamond-like carbon film in HCl and H₂SO₄ media [J]. Materials Research Express, 2019, 6(10):106450.
[12] 凌晓,俞树荣,张俊彦.沉积气压对类金刚石薄膜结构和性能的影响[J].红外与激光工程,2014,43:1878-1882.
[13] WANG J, PU J, ZHANG G, et al. Interface architecture for superthick carbon-based films toward low internal stress and ultrahigh load-bearing capacity[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2013, 5(11):5015-5024.
[14] 李安,李霞,王云锋,等.厚类金刚石碳基薄膜的制备及摩擦与腐蚀性能表征[J].表面技术,2019,48(4):267-275.
[15] LI A, LI X, WANG Y, et al. Investigation of mechanical and

- tribological properties of super-thick DLC films with different modulation ratios prepared by PECVD[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(8): 1591.
- [16] CUI M, PU J, LIANG J, et al. Corrosion and tribocorrosion performance of multilayer diamond-like carbon film in NaCl solution[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(127): 104829-104840.
- [17] CUI M, PU J, ZHANG G, et al. The corrosion behaviors of multilayer diamond-like carbon coatings: influence of deposition periods and corrosive medium[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(34): 28570-28578.
- [18] 李安, 陈庆春, 王云峰, 等. 不锈钢、铝、铜合金表面超厚类金刚石薄膜的制备及其摩擦学性能研究[J]. *材料保护*, 2020, 53(5): 63-67.
- [19] 张铭炯, 崔明君, 王福, 等. SUS304 不锈钢管内壁类金刚石碳基薄膜的制备及其腐蚀、摩擦学性能[J]. *材料保护*, 2018, 51(11): 1-5, 11.
- [20] ZHANG M, WU G, LU Z B, et al. Corrosion and wear behaviors of Si-DLC films coated on inner surface of SS304 pipes by hollow cathode PECVD[J]. *Surface Topography Metrology & Properties*, 2018, 6(3): 034010.
- [21] KONG L, ZHANG M, WEI X, et al. Observation of uniformity of diamond-like carbon coatings utilizing hollow cathode discharges inside metal tubes[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 375: 123-131.
- [22] 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.
- [23] WEI X B, ZHANG M L, SHANG L, 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): 21.