

激光制备多层结构的软质基底耐磨类金刚石膜*

程勇, 陆益敏, 黄国俊, 万强, 黎伟, 韦尚方, 田方涛, 米朝伟
(陆军工程大学光电技术研究所, 湖北武汉 430075)

摘要:为提高金属铜软基底的耐磨、抗蚀能力,采用脉冲激光沉积技术制备了金属铜基底上的多层结构类金刚石保护膜;其中的碳化硅-类金刚石循环层避免了类金刚石膜层中内应力的累积,降低了功能类金刚石层破裂的风险,碳化硅持力层降低了软质铜基底与高硬度类金刚石层的硬度差,金属钛层则使得铜基底与上层碳化硅层牢固结合。实验测试表明,多层结构类金刚石保护膜在铜基底上附着牢固,可通过美军标 MIL-48497A 规定的重摩擦和国军标 GJB150.5A-2009 规定的高低温冲击试验,同时能够承受弱碱溶液的腐蚀;摩擦系数低、处于 0.093 以下,耐磨性能好,2 h 摩擦未见磨痕。针对不同金属基底特性改进工艺,该技术可应用于存在腐蚀性环境中机械工具的抗磨保护膜。

关键词:脉冲激光沉积;多层结构类金刚石膜;摩擦性能;耐蚀性能

中图分类号:TN304.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-2486(2019)04-102-05

Multi-layer wearable diamond-like carbon film prepared by pulsed laser deposition on soft substrate

CHENG Yong, LU Yimin, HUANG Guojun, WAN Qiang, LI Wei, WEI Shangfang, TIAN Fangtao, MI Chaowei
(Opto-Electronics Institute, Army Engineering University, Wuhan 430075, China)

Abstract: In order to improve the wear resistance and corrosion resistance of the soft copper substrate, the protective multi-layer diamond-like carbon film on the copper substrate was prepared by the pulsed laser deposition. The silicon carbide / diamond-like carbon cyclic layer was used to avoid the accumulation of internal stress in the diamond-like carbon layer and to reduce the risk of rupture of the functional diamond-like carbon layer. The individual silicon carbide layer reduced the hardness difference between the soft copper substrate and the hard diamond-like carbon layer. The titanium layer made the copper substrate combined with the upper silicon carbide layer firmly. Experimental tests show that the protective multi-layer diamond-like carbon film can adhere firmly on the copper substrate, and can be tested by heavy friction and adhesive adhesion as stipulated in the MIL-48497A and the temperature impact test by GJB150.5A-2009. At the same time, it can withstand the corrosion of weak alkali solution; the friction coefficient of the protective film is low and below 0.093, and the wear resistance is good for 2 hours. The multi-layer technics can be used as anti-wear film for mechanical tools in the corrosive environments after being improved for different substrates.

Keywords: pulsed laser deposition; multi-layer diamond-like carbon film; tribological property; corrosion resistance

类金刚石(Diamond-Like Carbon, DLC)膜是一种富含 sp^3 杂化键的非晶碳膜,具有低摩擦、高硬度、耐磨损、耐腐蚀等诸多优势,在力学、摩擦学等领域具有极为广泛的应用潜力^[1]。但是,性能再好的膜层如果牢固度不好,也不如性能略差而附着牢固的功能薄膜^[2];不幸的是,高含量 sp^3 键也使得 DLC 膜内应力很高^[2-5],导致膜层容易脱落,实际应用受到很大限制。多层膜结构被广泛应用于降低 DLC 膜内应力、提高 DLC 膜附着性能,主要包括三种基本类型(有时也会同时采用):

第一,键合层+缓冲层+功能 DLC 层,即先沉积可与基底形成键合的材料,再沉积可与键合层、DLC 层可靠附着的缓冲层,最后沉积功能 DLC 层;也有的研究省略了键合层或缓冲层。李福球等^[6]、于大洋等^[7]在金属 Cr 基底上镀制 CrN 或 Cr 键合层后,再沉积的 DLC 层或掺杂 DLC 层,有效地改善了膜层的机械、摩擦和附着性能;Cheng 等^[8]采用低内应力的氧掺杂 DLC 膜作为缓冲层,而后沉积高硬度、耐腐蚀但高应力的纯 DLC 层,获得了附着性能的大幅提升、耐蚀性强、透过率高的红外窗口增透保护膜。

* 收稿日期:2018-04-19

基金项目:国家部委基金资助项目(012016017000B12503)

作者简介:程勇(1961—),男,江西上饶人,教授,博士,E-mail:gdyls@263.net;

陆益敏(通信作者),男,讲师,博士,E-mail:luyimin_zy@163.com

第二,梯度渐变层,即沉积的掺杂 DLC 膜含量由内向外逐渐递减(最外层为纯 DLC 层),或 DLC 膜中的 sp^3/sp^2 比由内向外逐渐递增。Cho 等^[9]、Gayathri 等^[10]利用金属 Ti、Ag、Cr 等掺杂 DLC 层具有的低内应力、高附着性,在 Ti6Al4V 基底上沉积掺杂量逐渐降低的梯度渐变 DLC 膜,从而达到了很好的效果,临界载荷(附着性能表征之一)提高 50%~100% 不等(临界载荷与膜层厚度、测试参数等条件具有强烈的依赖关系,所以不同报道之间很难简单地做数值高低的对比^[11]);梯度渐变的多层 Ti/DLC 膜、WC/DLC 膜、WC/DLC/WS₂ 膜和 YSZ/Au/MoS₂/DLC 膜等纳米结构的硬质耐磨保护膜也逐渐得到关注^[12-13]。

第三,交替循环层,即利用不同性能(如掺杂 DLC 或其他材料)的膜层与 DLC 层做多次循环,以缓解 DLC 膜内应力的累积。在摩擦学领域常见的有 Ti/TiC/DLC/(TiC/DLC)ⁿ 结构(其中, n 表示两种膜层的循环次数)或类似结构,用来提高 DLC 层的韧性及附着力,从而很好地利用其超高硬度和超低摩擦系数的优点^[13]。项目组前期采用脉冲激光沉积(Pulsed Laser Deposition, PLD)技术在 Ge 基底上制备出以 Ge 为缓冲层的多层循环结构 DLC 膜,使得 DLC 膜的附着性能大幅提高,而机械硬度则保持原有的高水平^[14]。

由于软质基底无法有效地为膜层提供对抗外界压力的支撑,即使膜层硬度再高也不能有效发挥抗划伤/磨损的特性,甚至很可能由于机械性能不匹配(如硬度差距、形变差异等过大)而导致膜层的破裂,因此软质基底上制备硬质薄膜的研究向来相对困难。针对软质金属 Cu 基底(纳米硬度不足 2 GPa),设计了金属铜基的多层结构 DLC 保护膜,利用 SiC 持力层和 SiC/DLC 层多次循环的缓冲作用,使膜层获得了优良的减摩耐磨及耐蚀特性,通过金属 Ti 黏附层将上层功能层与金属 Cu 基底牢固粘合。采用 PLD 技术制备出镀膜样品,实验测试表明,多层结构 DLC 膜在 Cu 基底上附着牢固,摩擦系数低、耐磨性能好,且能够承受弱碱腐蚀,可用作海上/沿海、高湿等恶劣环境中软金属工具/部件的减摩抗磨耐蚀保护膜。

1 试验

1.1 样品制备

基底为直径 25.0 mm、厚 2.0 mm 的抛光金属铜,靶基距(靶材到基底的距离)为 11 cm,激光烧蚀点在基底上的投影点偏离基底自转中心 10 mm,以保证膜厚的均匀^[15];本底真空度为 2×10^{-4} Pa。

目前关于 PLD 技术的报道中,靶基距一般 3~5 cm,甚至更小;实验采用大靶基距,会降低沉积速率,但这有利于后期大面积均匀镀膜的实际应用(大面积均匀镀膜涉及基底与等离子体的相对运动^[13,15],小靶基距会造成激光被基底遮挡)。

采用相干公司的 Compex 205 型 KrF 准分子激光器(脉宽 25 ns、重频 50 Hz);按图 1 所示结构逐层沉积。

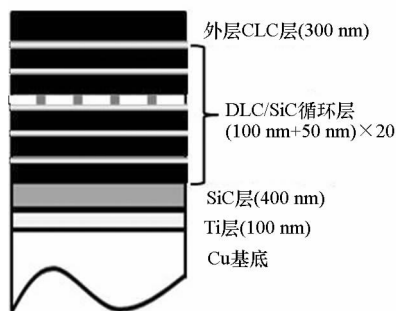


图 1 铜基多层 DLC 膜结构示意图

Fig. 1 Sketch of the multi-layer DLC film on Cu substrate

制备过程及工艺如下:制备 Ti 黏附层时采用的脉冲能量为 300 mJ,聚焦激光能量密度约为 5.0 J/cm^2 ,厚度约为 100 nm;制备 SiC 持力层时采用的脉冲能量为 500 mJ,聚焦激光能量密度约为 8.3 J/cm^2 、厚度约为 400 nm;制备 DLC/SiC 循环层时采用的脉冲能量均为 500 mJ,聚焦激光能量密度约为 8.3 J/cm^2 ,DLC 层厚度约为 100 nm、SiC 层厚约为 50 nm;最后,采用脉冲能量为 500 mJ、能量密度为 8.3 J/cm^2 的参数制备最外层的 DLC 层(厚度约为 100 nm)。根据前期对这几种材料的沉积经验,高的激光能量密度能够获得硬度高的 DLC 膜;但金属 Ti 材料在高能量密度下沉积的膜层大颗粒较多、沉积速率不好控制,因此降低了激光能量密度;而 SiC 层的膜层性能对激光能量密度似乎不敏感(除了沉积速率),因此选择与制备 DLC 层一致的激光参数,以方便实验操作。

作为对比,制备 Cu 基底上单层 DLC 膜,但由于两者理化性能差别太大,仅约 200 nm 厚时膜层就开始脱落;因此,在 Si 基底上制备了厚度约 1000 nm 的单层 DLC 膜。

1.2 结构表征及力学性能测试

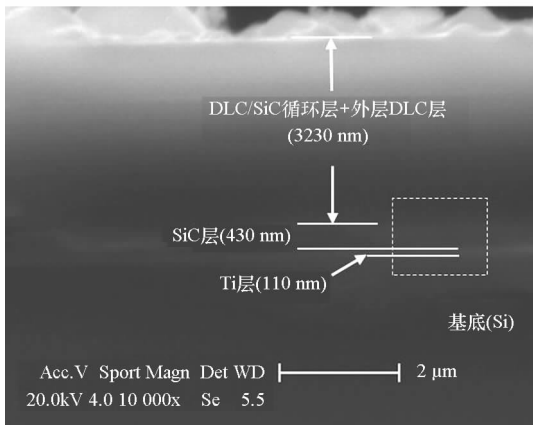
利用 FEI 公司的 SIRION 扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察多层 DLC 膜的截面结构,采用参数为电压 20 kV、放大倍率 10 000 倍。采用通用机械试仪(Universal Mechanical Tester, UMT)微摩擦磨损试验机对 Cu 基多层 DLC 膜样品和 Si 基单层 DLC 膜样品进行微摩擦

性能测试,摩擦副为球形 Si_3N_4 , 载荷 4 N、摩擦行程 5 mm、滑动频率 0.5 Hz; 利用白光共焦三维形貌仪观察两个样品表面的磨痕情况。对制备的 DLC 膜样品进行了重摩擦测试(美军标 MIL - 48497A)、胶粘测试、温度冲击试验(国军标 GJB150.5A - 2009), 以及碱溶液浸泡耐蚀性测试。其中,重摩擦测试使用压力为 2 lb (1lb \approx 0.453 6 kg) 的橡皮头摩擦膜层 20 次; 胶粘测试使用 2 cm 宽、剥离强度不小于 2.74 N/cm 胶带纸粘在膜层表面上,垂直迅速拉起; 温度冲击试验,在 0 $^{\circ}\text{C}$ (低于 GJB150.5A - 2009 规定的低温 -55 $^{\circ}\text{C}$) 冰水混合物和 100 $^{\circ}\text{C}$ (高于 GJB150.5A - 2009 规定的低温 65 $^{\circ}\text{C}$) 沸水中相互交替浸泡 2 min (交替中无时间间隔), 交替次数 5 次; NaOH 溶液腐蚀试验: 在室温下,经 4.5 g/L 的 NaOH 溶液浸泡 1 个月(未镀膜面和侧面采取保护措施)。

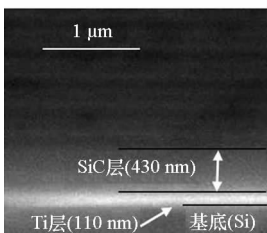
2 测试结果与讨论

2.1 膜层结构

扫描电镜观察多层 DLC 膜的截面结构,如图 2(a) 所示。测试中,限于尺寸和厚度要求,测试样品为厚度 0.5 mm 的 Si 基多层 DLC 膜,而非 Cu 基,但制备时所采用的工艺参数是一致的。



(a) 整体图
(a) Whole figure



(b) 局部图
(b) Local figure

图 2 多层 DLC 膜的 SEM 图像

Fig. 2 SEM imaging of the multi-layer DLC film

如图 2(a) 所示,在 SiC/DLC 循环层中,由于 SiC 层的厚度很小而无法辨识其中的边界; SiC/DLC 循环层与 DLC 外层也不能区分出来。利用数字图像灰度变换方法,对图 2(a) 虚框中部分进行了一些改进,获得了可供辨析的局部图像,如图 2(b) 所示,根据灰度特征,可以分辨出 Ti 黏附层和 SiC 持力层; 另外,在 SiC 层之上能够大致判断 DLC/SiC 循环层。

2.2 摩擦性能

对 Cu 基多层 DLC 膜样品进行 2 h 的摩擦,实时记录摩擦系数,采用 SPIP4.3.2 和 UMTviewer 软件对测试数据进行平滑,测试曲线如图 3 中实线所示。

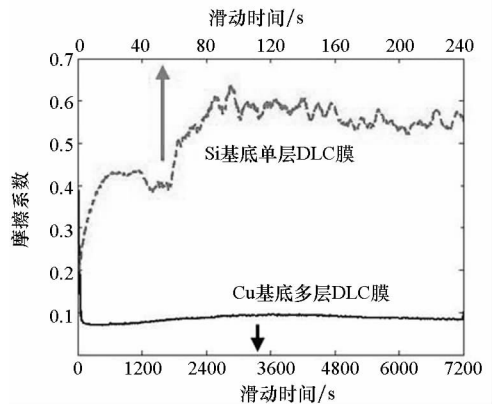


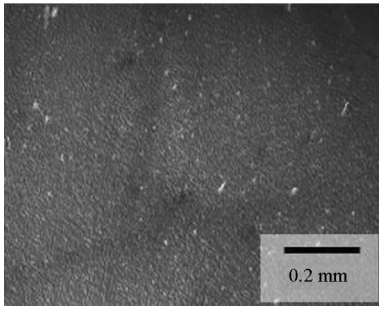
图 3 DLC 膜摩擦系数

Fig. 3 Friction coefficient of the DLC films

由测试曲线可知,Cu 基多层 DLC 膜的摩擦系数在跑合 120 s 后稳定在 0.087 ~ 0.093 之间。相对而言,在 Si 基单层 DLC 膜的摩擦测试中,仅 40 s 左右摩擦系数就猛然增大,如图 3 中虚线所示。这可能是由于高内应力 DLC 膜本身处于临界状态,受到外力扰动后即破裂,从而使得摩擦副直接接触 Si 基底; 此后所测得的数据为 Si 基底的摩擦系数(0.5 ~ 0.6), 240 s 后人为结束测试。这一对比也说明,Cu 基多层 DLC 膜的牢固度要远高于 Si 基底直接镀制的单层 DLC 膜。

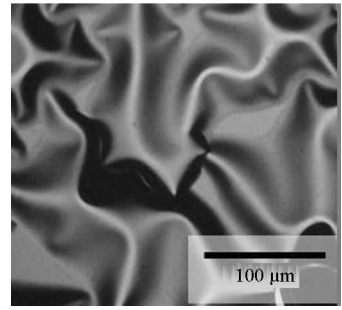
两个样品表面的磨痕情况如图 4 所示。

由图 4(a) 可见,Cu 基多层 DLC 膜样品表面没有明显可见的磨痕。照片中可见的坑洼应为软质 Cu 基底本身由于易划伤或抛光加工难度大的缺陷导致的划痕(深度为几百纳米甚至更大),而膜层厚度较小无法填平这些划痕。作为对比的 Si 基 DLC 膜样品,其表面的磨痕清晰可见,如图 4(b) 所示; 经测量,磨痕深度在 3 ~ 4 μm 之间,这是由于 DLC 膜的破裂使得 Si 基底失去了硬质膜的保护而直接暴露在摩擦副下,其硬度



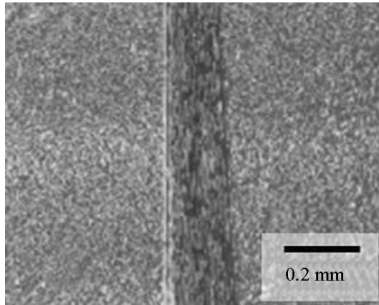
(a) Cu 基底上的多层 DLC 膜

(a) Multi-layer DLC film on Cu substrate



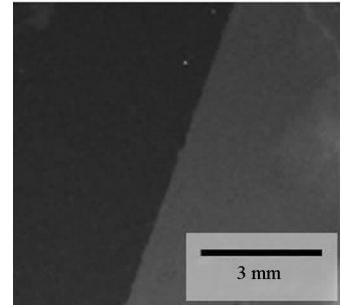
(a) 重摩擦试验

(a) Heavy friction test



(b) Si 基底上的单层 DLC 膜

(b) Single-layer DLC film on Si substrate



(b) 胶粘试验

(b) Tape retentivity test

图 4 样品表面磨痕

Fig. 4 Wear trail of the surfaces

(10 ~ 12 GPa)无法与摩擦副 Si_3N_4 相抗衡;另一方面,相比于 Cu 基底, Si 基底本身的硬度和抗划伤性能相对高一些,因此其表面本身平整得多。

2.3 牢固度及耐蚀性

膜层附着牢固是其工程应用的前提;海洋/沿海环境中的耐蚀性也是应用的基本要求。对制备的 DLC 膜样品进行胶粘和重摩擦牢固度测试及温度冲击、碱溶液浸泡耐蚀性测试,结果如表 1 所示。

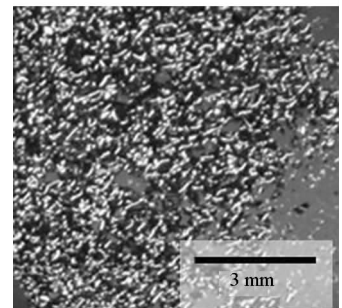
损伤的膜层表面如图 5 所示。

表 1 牢固性能及耐蚀性测试

Tab. 1 Fastness and corrosion resistance tests

测试项	Si 基底 单层 DLC 膜	Cu 基底 多层 DLC 膜
重摩擦试验	脱落	完好
胶粘试验	脱落	完好
温度冲击试验	脱落	完好
腐蚀试验	完好	完好

图 5(a)所示为单层 DLC 膜样品受到重摩擦时整个膜层脱落的皱褶样式,这是 DLC 膜高内应力的典型反映;图 5(b)所示为胶粘试验后单层 DLC 膜样品形貌,颜色较浅部分为 DLC 膜被胶带



(c) 温度冲击试验

(c) Temperature impact test

图 5 单层 DLC 膜样品的损伤表面

Fig. 5 Damaged surfaces of the single-layer DLC film

粘掉后留下的 Si 基底本色,而颜色较深的部分为 DLC 膜的残留;图 5(c)所示为 100℃ 的单层 DLC 膜样品突然浸入 0℃ 环境后膜层崩裂的形貌。

从胶粘和重摩擦测试结果来看,由于自身的高应力和较低的膜基结合力,单层 DLC 膜样品无法承受外力的扰动,从而导致膜层破裂、脱落;而多层结构 DLC 膜缓解了 DLC 膜内在的高应力,并有效提高了膜层与基底、膜层与膜层之间的结合力,因此能够承受外力扰动。当然,必须指出的是,由于非金属硅基底与金属铜基底机械性能的巨大差异,而且其上薄膜厚度小,因此也不能完全排除基底本身对测试结果的影响。如果要定量衡量膜层与基底的影响,则需要进行更深入的微测试,如划痕测试、压痕测试等,这将在今后的研究

中逐渐完善。溶液浸泡腐蚀试验说明, DLC 膜的化学稳定性及其致密性能够承受碱溶液的腐蚀。

3 结论

1) 针对软基硬膜附着性能差、硬度低的问题, 设计制备出金属 Cu 基底上的多层结构 DLC 膜, 使膜层获得了优良的减摩耐磨及耐蚀特性。

2) 实验测试表明, 多层结构设计的 DLC 膜在 Cu 基底上附着牢固, 可经受重摩擦、胶粘试验及温度冲击试验, 摩擦系数低于 0.093、耐磨性能好, 同时能够承受弱碱 NaOH 溶液的腐蚀。

3) 鉴于 Cu 基多层 DLC 膜的优良性能, 针对不同金属基底特性改进工艺, 可应用于海上/沿海、高温高湿等恶劣环境中其他软金属部件甚至切、削、钻等硬接触工具(如不锈钢轴承、合金钻头)的减摩抗磨耐蚀保护膜。

参考文献 (References)

[1] Liu L, Wang T, Huang J L, et al. Diamond-like carbon thin films with high density and low internal stress deposited by coupling DC/RF magnetron sputtering [J]. *Diamond & Related Materials*, 2016, 70: 151 - 158.

[2] Neuville S, Matthews A. A perspective on the optimization of hard carbon and related coatings for engineering applications[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(2): 6619 - 6653.

[3] Butta M Z, Khaleeq-ur-Rahman M, Ali D, et al. Deposition and characterization of multilayer DLC: Mo thin films grown on silicon substrate by off-axis pulsed laser deposition technique[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 331: 407 - 414.

[4] Bonis A D, Rau J V, Santagata A, et al. Diamond-like carbon thin films produced by femtosecond pulsed laser deposition of fullerite[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(12): 3747 - 3753.

[5] 程勇, 陆益敏, 黄国俊, 等. 双激光沉积掺杂类金刚石膜的实验研究[J]. *中国激光*, 2017, 44(3): 303001. CHENG Yong, LU Yimin, HUANG Guojun, et al. Experiment research on the ge-doped diamond-like carbon films prepared by double laser beams[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(3): 303001. (in Chinese)

[6] 李福球, 林松盛, 林凯生, 等. CrN/DLC 复合薄膜的制备

及其摩擦学性能研究[J]. *电镀与涂饰*, 2017, 36(1): 25 - 30.

LI Fuqiu, LIN Songsheng, LIN Kaisheng, et al. Preparation of CrN/DLC composite thin film and study on its tribological property[J]. *Electroplating & Finishing*, 2017, 36(1): 25 - 30. (in Chinese)

[7] 于大洋, 马胜歌, 张以忱, 等. 非平衡磁控溅射结合电弧离子镀制备掺杂 DLC 硬质膜性能研究[J]. *中国表面工程*, 2006, 19(6): 43 - 46.

YU Dayang, MA Shengge, ZHANG Yichen, et al. The properties of DLC hard film prepared by combining unbalanced magnetron sputtering with arc plating[J]. *China Surface Engineering*, 2006, 19(6): 43 - 46. (in Chinese)

[8] Cheng Y, Wang S Y, Lu Y M, et al. Research of diamond-like carbon film deposited by double pulsed lasers [J]. *Advances in Science and Technology*, 2014, 95: 11 - 16.

[9] Cho H, Kim S, Ki S. Pulsed laser deposition of functionally gradient diamond-like carbon (DLC) films using a 355 nm picosecond laser [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60(18): 6237 - 6246.

[10] Gayathri S, Kumar N R, Ravindran T R, et al. Tribological properties of pulsed laser deposited DLC/TM (TM = Cr, Ag, Ti and Ni) multilayers [J]. *Tribology International*, 2012, 53: 87 - 97.

[11] Fan J B, Ding X F, Liu H X, et al. Improvement in electrical properties of high- κ film on Ge substrate by an improved stress relived pre-oxide method [J]. *Chinese Physics B*, 2016, 25(2): 027702.

[12] Robert E. Pulsed laser deposition of thin films: application-led growth of functional materials[M]. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, 2007.

[13] 程勇. 脉冲激光沉积类金刚石膜技术[M]. 北京: 科学出版社, 2017. CHENG Yong. Technology of diamond-like carbon film prepared by pulsed laser deposition[M]. Beijing: Science Press, 2017. (in Chinese)

[14] Cheng Y, Lu Y M, Guo Y L, et al. Multilayers diamond-like carbon film with germanium buffer layers by pulsed laser deposition[J]. *Surface Review and Letters*, 2017, 24(2): 1750014 - 312.

[15] 陆益敏, 黄国俊, 郭延龙, 等. 激光沉积大面积均匀类金刚石膜的设计改进及实验[J]. *兵工学报*, 2017, 38(3): 555 - 560. LU Yimin, HUANG Guojun, GUO Yanlong, et al. Improved design and experiment for preparing uniform optical DLC film by large area PLD[J]. *Acta Armamentarii*, 2017, 38(3): 555 - 560. (in Chinese)