

以 W 为中间层的 C/W 多层膜的微观结构及性能研究

Investigation of Microstructure and Performance of
C/W Multilayer Coatings with W Interlayer

陈迪春¹, 蒋百灵², 时惠英², 付杨洪²

(1 西安理工大学 现代分析测试中心, 西安 710048;

2 西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

CHEN Di chun¹, JIANG Bai ling², SHI Hui ying², FU Yang hong²

(1 Advanced Material Analysis and Test Center, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China; 2 College of Material Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

摘要: 利用非平衡磁控溅射技术在钢基体上制备以 W 为中间层的 C/W 多层膜, 使用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 对镀层的表面形貌, 相组成及截面微观结构进行分析; 测试镀层的膜基结合强度和摩擦性能。结果表明: C/W 多层膜是由非晶碳和 WC 纳米晶组成的复合镀层, 具有明显的层状结构, 周期厚度为 6.5 nm; 镀层具有良好的减摩性能, 摩擦因数随偏压的增大而降低, -90V 偏压条件下沉积的镀层具有最低的摩擦因数 (0.14); 镀层的膜基结合强度较差, W 中间层的厚度为 500 nm, W 中间层中存在较高的压应力, 没有起到强化膜基结合强度的作用。

关键词: 磁控溅射; C/W 多层膜; 微观结构; 结合强度; 摩擦性能

中图分类号: TG174; TB43 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)04-0033-05

Abstract: C/W multilayer coatings with W interlayer were deposited on steel substrates using unbalanced magnetron sputtering. The surface morphology, phase composition and cross section microstructure were analyzed by SEM, XRD and TEM method. The tribological property and adhesion of film to substrate were tested. The results show that the coating is a composite coating composed of amorphous carbon and nanocrystalline WC, which has a clear multilayer structure with a periodical thickness of 6.5 nm. The friction coefficient decreases with the increasing in substrate bias, the coatings deposited at -90V bias have the lowest friction coefficient, the value is 0.14. Thickness of W interlayer is 500 nm, the use of W interlayer does not enhance the adhesion of film to substrate due to the generation of high compressive stresses in W interlayer.

Key words: magnetron sputtering; C/W multilayer; microstructure; adhesion; tribological property

随着工业技术的发展, 对材料的力学和摩擦学性能提出了更高的要求, 耐磨减摩镀层成为研究热点之一。含 W 和 WC 的碳基纳米复合镀层由于具有耐磨减摩特性而引起了工业界的广泛兴趣^[1-3], 大量的研究表明, 这样的纳米复合镀层与传统保护镀层相比具有摩擦因数低、化学稳定性高、高耐磨性和高硬度等特点^[4-6]。

现有的含 W 和 WC 的碳基复合镀层多是使用射频溅射技术制备的 C: W-H 类金刚石膜^[7], 镀层中的碳元素是甲烷和乙炔等有机气体提供的, 薄膜中所含有的 H 元素可降低镀层的摩擦因数, 但导致薄膜脆性大、抗磨性能变差^[8], 而且类金刚石膜中的 $sp^3 C-C$

键在高温下易分解, 难以满足高温加工使用。以纯石墨靶代替有机气体作为碳源也可以制备出含金属或金属碳化物的碳基镀层^[9], 石墨中存在大量的 $sp^2 C-C$ 键, 同样具有很低的摩擦因数, 并且具有优异的耐磨性能。近年来, 闭合场非平衡磁控溅射离子镀技术已被成功应用于硬质膜的制备, 制备的镀层结构致密, 结合强度高, 镀层结构可设计, 尤其适宜于制备纳米多层膜^[10]。

本工作使用闭合场非平衡磁控溅射离子镀技术, 以纯石墨靶作为碳源, 在不同偏压下制备出以 W 为中间层的 C/W 多层膜, 并对镀层的微观结构, 膜基结合强度和摩擦学性能进行分析。

1 实验方法

1.1 实验材料及设备

选用 45[#] 钢为基体材料, 尺寸为 30mm × 20mm × 5mm。镀层的制备采用 UDP450 非平衡磁控溅射离子镀设备, 由 4 个非平衡磁控管组成闭合磁场, 所用靶材为 2 个石墨 (C) 靶和 2 个钨 (W) 靶, C 靶和 W 靶间隔安装在磁控管上。溅射气体为氩气, 真空预抽至 3×10^{-4} Pa, 镀层沉积时真空度维持在 1.2×10^{-1} Pa。镀层沉积过程: (1) 基体加载 - 400V 偏压, 进行离子清洗, 时间为 30min; (2) W 靶电流为 2.5A, 沉积 W 中间层, 时间为 10min; (3) W 靶电流线性递减至 0.1A, 同时线性增大 C 靶电流至 1.5A, 沉积 W/C 过渡层, 时间为 5min; (4) 维持步骤(3)中最终的工作参数, 沉积 C/W 多层膜, 沉积时间为 90min, 在沉积时工件架以 $5\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度旋转, 镀层沉积时的偏压分别为 -30V, -60V 和 -90V。

1.2 镀层结构与成分分析

使用 X-7000X 射线衍射仪 (XRD) 分析薄膜的相组成; 使用 JSM6700F 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察镀层的表面形貌; 使用 JEM3010 型高分辨透射电子显微镜 (TEM) 对薄膜截面进行微观结构观察和选区电子衍射分析; 镀层摩擦试验在球-盘摩擦磨损试验机上进行, 摩擦副为 $\phi 5\text{mm}$ 的 WC-Co6% (质量分数)

球, 载荷为 10N, 相对滑动速度为 200mm/s, 测试时间为 0.5h; 镀层膜基结合强度的检测使用 ST2500 涂层附着力自动划痕仪, 加载速率为 100N/min, 载荷由 0 加载至 30N。

1.3 镀层内应力分析

薄膜的内应力测试采用 X 射线衍射法, 使用 X 射线衍射仪测定某一畸变晶面的晶面间距, 内应力 σ 可由下式表示^[11]:

$$\sigma = E(d_0 - d)/2Vd_0 \quad (1)$$

式中: d 为 X 射线衍射测定的晶面间距; d_0 为无畸变晶面间距, 可由 PDF 卡查出; E 为薄膜材料的弹性模量; V 为泊松比。

2 结果与讨论

2.1 镀层的表面形貌分析

图 1 为不同偏压条件制备的镀层 SEM 表面形貌。由图 1 可知, 偏压为 -30V 时, 镀层表面疏松、粗糙, 尺寸为 300~500nm 的颗粒分布在镀层表面; 偏压为 -60V 时, 镀层表面仍然疏松, 但表面变得光滑; 偏压为 -90V 时, 镀层致密, 镀层表面有大量的颗粒状突起, 颗粒大小明显降低, 尺寸在 50~200nm。由不同偏压镀层的表面形貌可知, 偏压的增大使镀层的致密性得到了增强。

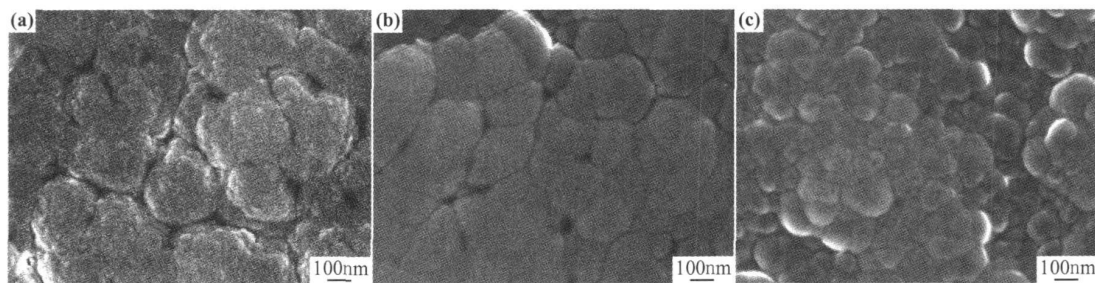


图 1 不同偏压下镀层的表面形貌 (a) - 30V; (b) - 60V; (c) - 90V

Fig. 1 Surface morphologies of coatings at different bias (a) - 30V; (b) - 60V; (c) - 90V

2.2 镀层结构的 TEM 分析

图 2 为 -90V 偏压条件下的 C/W 多层膜的 TEM 截面形貌像和选区电子衍射花样。图 2(a) 为镀层截面整体形貌像, 可见薄膜整体由 W 中间层, W/C 过渡层和 C/W 工作层组成。暗衬度区为 W 层, W 层厚度约为 500nm; W 层之上为 W/C 层状过渡层, 厚度约为 70nm; W/C 过渡层之上为 C/W 层, 可以发现 C/W 层的衬度明暗相间, 表现出明显的层状结构。图 2(b) 为 C/W 多层的放大像, 可发现明暗衬度交替的层

状结构。亮衬度区为碳元素富集区, 暗衬度区为 W 元素富集区, 层周期厚度约为 6.5nm。图 2(c) 为 C/W 多层的选区电子衍射花样, 选区电子衍射花样中存在漫散射的中心透射斑, 一对半月牙和两个较明亮的漫散射环。漫散射的中心透射斑说明薄膜中存在非晶相, 半月牙为石墨 (0002) 晶面的衍射斑点; 而由两个亮衍射环的分析发现, 由内而外, 第一个衍射环为 WC 的 (100) 晶面, 第二个衍射环为 WC 的 (111) 晶面。由衍射花样可知, C/W 多层膜中含有非晶 C 和 WC 纳

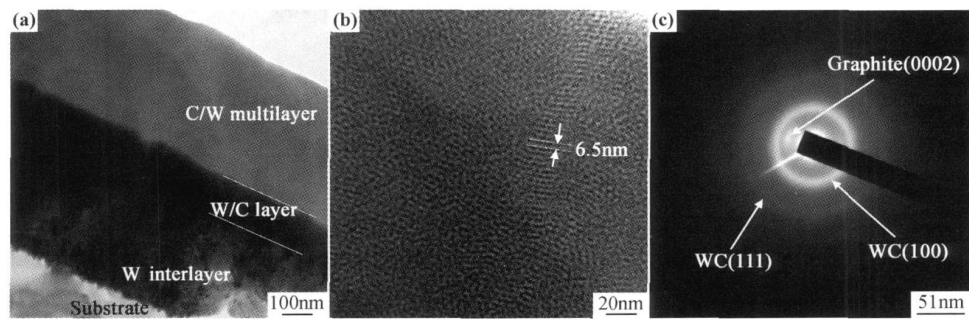


图 2 镀层 TEM 截面结构 (a) 镀层截面整体形貌; (b) C/W 层放大像; (c) C/W 层电子衍射花样
Fig. 2 TEM micrographs and SAD image of C/W coating (a) overview of the coating cross section;
(b) image of C/W multilayer; (c) SAED pattern of C/W multilayer

米晶及少量的片层石墨。

2.3 镀层的 XRD 分析

图 3 为- 30V、- 60V 和- 90V 偏压条件下所制备镀层的 X 射线衍射图。分析发现三种偏压条件下制备的镀层中都存在 α -W 的 (110)、(200) 和 (211) 晶面的衍射峰。- 30V 偏压条件制备的镀层中仅存在 α -W 的衍射峰, 而- 60V 和- 90V 偏压条件下制备的镀层中除了 α -W 的衍射峰外, 还出现了 β -W 的衍射峰。由 X 射线衍射结果可知, 三种偏压条件下沉积的镀层中除了 W 相被检测到外, 其他物相都没有检测出来。由图 2 可知, C/W 多层膜为非晶 C 和 WC 纳米晶的混合相, 在 X 射线衍射分析时, 这两种相的衍射峰很低, 而 W 中间层为 500nm 厚的柱状晶, 可以出现较强的衍射峰, 从而掩盖掉了非晶 C 和 WC 纳米晶的衍射峰。因此, 在衍射图中仅发现了 W 相的衍射峰。

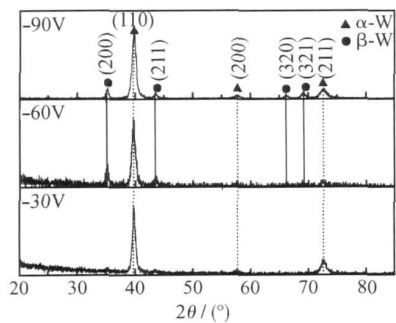


图 3 不同偏压条件下所制备镀层的 XRD 衍射图
Fig. 3 XRD diffraction patterns of coatings prepared at different bias

由图 3 可知, 在三种偏压条件下, α -W 的 (110) 晶面都是 W 中间层的主要生长晶面。文献[12] 的研究认为, 在 W 薄膜较薄时, 表面能最低的 (110) 晶面处于支配地位, 以 (110) 晶面择优生长, 在本研究中也验证了这一点。偏压为- 60V 时, β 相出现, 衍射图中出现

β -W 的 (200) 和 (211) 晶面, 而偏压为- 90V 的镀层衍射图中除上述两个衍射峰外, 还出现了 β -W 的 (320) 和 (321) 晶面的衍射峰, 说明偏压的增大促进了 β -W 的出现并使其生长取向产生了变化。金属 W 薄膜的晶体结构有两种, 亚稳的立方 β 相和稳定 BCC 结构的 α 相。亚稳 β 相势能较高, 若有足够能量克服势垒, 将不可逆地进一步转变为稳定相, 而这种转变通常需要进行退火处理。磁控溅射沉积的薄膜生长属于非平衡态, 偏压在沉积过程中给薄膜的生长提供能量, 偏压的提高促进了亚稳态 β 相的生长, 并抑制了 α 相 (110) 晶面的生长, 使薄膜生长逐渐向各向同性转化。

在磁控溅射沉积薄膜过程中, 偏压的变化会导致界面层结构和薄膜中的缺陷密度产生变化, 晶格产生畸变, 从而导致薄膜中产生内应力。

在本实验中, 由 XRD 测定的- 30V、- 60V 和- 90V 偏压下中间层 α -W 的 (110) 晶面的晶面间距 d 分别为 0. 2262、0. 2265nm 和 0. 2266nm, d_0 为 0. 2258nm, 取 W 膜的弹性模量 E 为 176. 64GPa, 泊松比 ν 为 0. 28^[13]。由此计算出三种偏压下 W 中间层的内应力分别为 - 0. 488、- 0. 95 GPa 和 - 1. 087GPa。说明在 W 底层中存在较大的压应力, 并且随着偏压的增大而增大。

2.4 镀层的膜基结合强度

图 4 为- 30V、- 60V 和- 90V 偏压条件下所制备镀层的划痕照片。由图 4 可知, 偏压为- 30V 的镀层在载荷为 9. 2N 时划痕内镀层出现剥落, 而在此之前划痕两侧已出现镀层剥落; 偏压为- 60V 的镀层在载荷为 10. 5N 时划痕两侧出现大片镀层剥落, 同时划痕中出现镀层剥落; 偏压为- 90V 的镀层在载荷为 12. 3N 时划痕内开始出现镀层剥落, 而在划痕边缘没有出现剥落。分析发现, - 90V 偏压所制备镀层的界面状态和膜基结合强度都明显好于其他两种偏压条件下制备的镀层。

膜基界面状态、薄膜微观结构和薄膜内应力都会

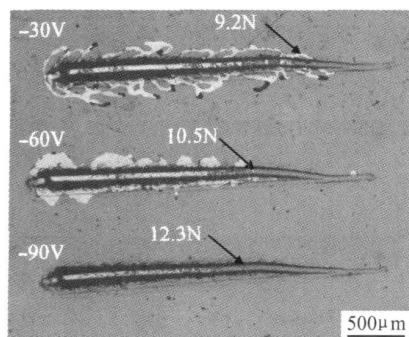


图 4 不同偏压制备的薄膜划痕照片

Fig. 4 Optical micrographs of scratch tracks on C/W multilayer coatings at different bias

影响镀层的膜基结合强度。C/W 层和 W/C 过渡层均为纳米多层结构, 研究表明这种纳米多层结构可有效降低薄膜的内应力, 限制裂纹的扩展, 增强薄膜的韧性和内聚力^[14]。研究发现, 制备合适厚度的中间层可以在基体和镀层之间实现成分和应力的合理匹配, 从而提高镀层的结合性能。几十纳米厚的中间层中存在一定的拉应力, 可以起到降低薄膜整体压应力的作用; 而当中间层厚度超过一定的临界厚度时, 薄膜中的应力状态转变为压应力^[15], 此时中间层就难以起到降低镀层整体压应力的作用, 反而由于中间层自身具有较高的压应力, 而成为薄膜力学性能下降的因素之一。在本研究中, W 中间层的厚度达到了 500nm, 由应力测试结果来看, 此时中间层中存在的是完全的压应力状态, 已经难以起到应力缓冲的作用, 这是膜基结合强度较差的原因之一, 因此, 制备合适厚度的 W 中间层是在以后的研究中所需要解决的一个问题。由应力测试结果来看, -90V 偏压沉积的镀层中具有最高的压应力, 达到 1.087GPa; 而由划痕分析结果来看, -90V 偏压制备的镀层反而具有最好的膜基界面状态和最高的膜基结合强度; 这说明, 应力状态并不是影响膜基结合强度的最主要因素。除应力外, 膜基结合强度还要受到镀层微观结构和膜基界面的影响。在-90V 偏压制备的镀层中, 偏压的提高增强了镀层的致密性; β -W 相出现在 α -W 相之间, 提高了镀层的内聚力; 而亚稳态的 β -W 在压入过程中会向稳态的 α -W 转变, 该过程是瞬间完成的, 在转变过程中需要吸收能量, 增强了镀层的断裂能^[16], 这都是镀层结合性能增强的因素。

2.5 镀层的摩擦学性质

图 5 为不同偏压条件制备的镀层在 10N 载荷下的摩擦曲线。由图 5 可知, -30V 偏压的镀层其摩擦因数在 0.17~0.23 之间, 随着磨损时间的增大, 摩擦因数逐步增大, -60V 偏压的镀层在摩擦磨损过程中

摩擦因数较为稳定, 约为 0.16, 而 -90V 偏压镀层的摩擦因数最低, 约为 0.14, 由此可见, 对于本镀层来说, 提高偏压值可降低镀层的摩擦因数。

薄膜的摩擦学性能主要依赖于其相组成和微观结构, TEM 分析发现 C/W 多层膜中含有大量的非晶碳和 WC 纳米晶, 以及少量的石墨相。S. Yang^[17] 认为非晶态类石墨碳中的 sp^2 C-C 键在摩擦过程中, 吸附空气中的水汽, 并形成转移层, 为镀层和摩擦副提供润滑, 降低了剪切应力, 降低了滑动摩擦因数, 这是 C/W 多层膜具有低摩擦因数的原因。镀层良好的致密性可降低镀层的摩擦因数, 由图 1 不同偏压镀层的表面形貌可发现, -90V 偏压的镀层具有最好的致密性, 这是 -90V 偏压镀层具有最低摩擦因数的原因。

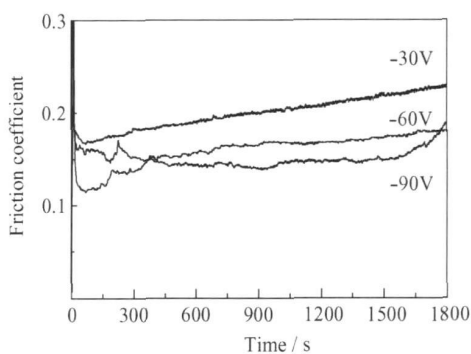


图 5 C/W 多层膜在 10N 载荷下的摩擦曲线

Fig. 5 Friction curves of C/W multilayer coating at 10N

3 结论

(1) C/W 多层膜是由非晶碳和 WC 纳米晶组成的复合镀层, 具有明显的层状结构, 周期厚度为 6.5nm。

(2) 镀层具有良好的减摩性能, 摩擦因数随偏压的增大而降低, -90V 偏压条件下沉积的镀层具有最低的摩擦因数, 其值为 0.14。

(3) 镀层的膜基结合强度较差, 所沉积 W 中间层的厚度为 500nm, W 中间层中存在较高的压应力, 没有起到提高膜基结合强度的作用。

参考文献

- [1] MOURA E SILVA C W, BRANCO J R T, CAVALEIRO A. Characterization of magnetron cosputtered W-doped C-based films[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(3): 1063-1068.
- [2] YAO N, EVANS A G, COOPER C V. Wear mechanism operating in W-DLC coatings in contact with machined steel surfaces[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 179(2-3): 306-313.
- [3] PEI Y T, BUI X L, ZHOU X B, et al. Tribological behavior of W-DLC coated rubber seals[J]. Surface and Coatings Technol

- gy, 2008, 202(9): 1869– 1875.
- [4] YANG S, TEER D G. Investigation of sputtered carbon and carbon/chromium multilayered coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 131(1– 3): 412– 416.
 - [5] BÍRÓ D, KOV ÁCS A, MISJ ÁK F, et al. Self organised formation of layered structure in σ deposited AFC thin films[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 180– 181: 425– 428.
 - [6] WIKLUND U, LARSSON M. Low friction PVD titanium carbon coatings[J]. Wear, 2000, 241(2): 234– 238.
 - [7] STRONDL C, CARVALHO N M, DE HOSSON J T H M, et al. Investigation on the formation of tungsten carbide in tungsten containing diamond like carbon coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 162(2– 3): 288– 293.
 - [8] MOURA E SILVA CARLOS W, BRANCO JOSÉ R T, CAVALEIRO ALBANO. How can H content influence the tribological behaviour of W-containing DLC coatings[J]. Solid State Sciences, 2009, 11(10): 1778– 1782.
 - [9] CORBELLA C, PASCUAL E, ONCINS G, et al. Composition and morphology of metal containing diamond like carbon films obtained by reactive magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2005, 482(1– 2): 293– 298.
 - [10] COOKE K E, BAMBER M, BASSAS J, et al. Multilayer nitride coatings by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 162(2– 3): 276– 287.
 - [11] 郑伟涛. 薄膜材料与薄膜技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 243– 246.
 - [12] 汪渊, 宋忠孝, 徐可为. 体心立方金属 W 薄膜晶体取向的膜厚尺寸效应及其表面映射[J]. 物理学报, 2007, 56(12): 7248– 7254.
 - [13] ZHU Lina, LI Guo lu, WANG Haï dou, et al. Microstructures and nano mechanical properties of the metal tungsten film[J]. Current Applied Physics, 2009, 9(2): 510– 514.
 - [14] STRONDL C, VAN DE RKOLK G J, HURKMANS T, et al. Properties and characterization of multilayers of carbides and diamond like carbon[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 142– 144: 707– 713.
 - [15] JANSSEN G C A M. Stress and strain in polycrystalline thin films[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(17): 6654– 6664.
 - [16] O'KEEFE M J, GRANT J T. Phase transformation of sputter deposited tungsten thin films with A-15 structure[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 79(12): 9134– 9142.
 - [17] YANG S, LI X, RENEVIER N M, et al. Tribological properties and wear mechanisms of sputtered C/Cr coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 142– 144: 85– 93.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2009CB724406)

收稿日期: 2009-12-14; 修订日期: 2010-12-14

作者简介: 陈迪春(1979—), 男, 博士研究生, 讲师, 从事磁控溅射镀膜技术及材料微观结构的研究, 联系地址: 陕西省西安市金花南路 5 号西安理工大学现代分析测试中心(710048), E-mail: chunzi_79@163.com

(上接第 32 页)

参考文献

- [1] SCHOLZ H, GREIL P. Synthesis of high purity AlN by nitridation of Li doped Al melt[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1990, 6(4): 237–242.
- [2] 金海波, 陈克新, 周和平, 等. 原位反应自生成氮化铝的研究[J]. 无机材料学报, 2001, 16(2): 363–368.
- [3] 周和平, 刘耀诚, 吴音. 氮化铝陶瓷的研究与应用[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(4): 517–521.
- [4] 林键凉, 曲选辉, 黄栋生, 等. AlN 陶瓷粉末制备方法特点和研究进展[J]. 功能材料, 2001, 32(6): 576–578.
- [5] 秦明礼, 曲选辉, 黄栋生, 等. 氮化铝(AlN)陶瓷的特性、制备及应用[J]. 陶瓷工程, 2008, 34(4): 39–41.
- [6] SARAVANAN S, BERENSCHOT E, KRIJNEN G, et al. A novel surface micromachining process to fabricate AlN unimorph suspensions and its application for RF resonators[J]. Sensors and Actuators A, 2006, 130(131): 340– 345.
- [7] SAEED M B, ZHAN M S. Adhesive strength of nanosize particles filled thermoplastic polyimides[J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2007, 27(4): 319– 329.
- [8] 邹清, 马鸿雁. 氮化铝研究进展[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(1): 11–14.
- [9] 高陇桥. 氮化铝制品的新进展[J]. 真空电子技术, 2007, (2): 23–26.
- [10] 卜景龙, 杨晓春, 王志发, 等. 金属氮化物结合刚玉质滑板的结构与性能[J]. 过程工程学报, 2005, 5(3): 313– 316.
- [11] 裴新美. AlN 陶瓷的高温氧化研究[J]. 佛山陶瓷, 2001, 53(8): 16–17.
- [12] LIN C Y, LU F H. Oxidation behavior of AlN films at high temperature under controlled atmosphere[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(3): 691–698.
- [13] HOU X M, CHOU K C. Investigation of isothermal oxidation of AlN ceramics using different kinetic model[J]. Corrosion Science, 2009, 51(3): 556–561.
- [14] HOU X M, CHOU K C, ZHONG X C, et al. Oxidation kinetics of aluminum nitride at different oxidizing atmosphere[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 465(1– 2): 90– 96.
- [15] 沈兴. 差热、热重分析与非等温固相反应动力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 103–116.
- [16] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学技术出版社, 2001. 33–50.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50872029); 河北省自然科学基金资助项目(E2010000960)

收稿日期: 2010-02-10; 修订日期: 2010-12-02

作者简介: 王榕林(1964—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为高温结构材料, 联系地址: 河北省唐山市新华西道 46 号河北理工大学材料学院(063009), E-mail: wrl@heut.edu.cn

通讯作者: 孙加林(1956—), 男, 博士, 教授, 联系地址: 北京科技大学材料科学与工程学院(100083)。