

# 真空磁过滤电弧离子镀法制备类金刚石涂层方法及性能研究

王秀兰 刘文言 刘洪源

( 航天材料及工艺研究所 北京 100076 )

张泰华

( 中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室 北京 100080 )

**文 摘** 采用真空磁过滤电弧离子镀方法,在 GT35 基体上沉积类金刚石膜。通过对清洗工艺及弧电流、工件所加负偏压、沉积温度等参数的研究,制定出了合理的工艺路线,并对这种膜层进行了 X—射线光电子谱(XPS)分析,利用干涉仪、纳米硬度计对膜层的粗糙度、纳米硬度作了进一步检测。结果表明,采用此种方法制备的类金刚石膜层,SP<sup>3</sup>含量约为 40.1%;组织致密,无大的颗粒;镀膜后的粗糙度可以达到 0.015 μm;纳米硬度约为 55 GPa。并将膜层与 TiN 膜层组成摩擦副,进行了耐磨性试验,结果表明膜层的耐磨性较好。

**关键词** 真空磁过滤电弧离子镀,类金刚石,耐磨性

## 1 前言

类金刚石薄膜具有类似于金刚石的物理和化学性能,如硬度、透光性、化学惰性等,因而在许多领域中都有很广泛的应用。然而类金刚石薄膜的质量在很大程度上依赖于它们的微观结构,也就是通常所说的 SP<sup>2</sup>和 SP<sup>3</sup>杂化的 C 原子非晶混合物的微观结构。SP<sup>3</sup>/SP<sup>2</sup>的值是决定类金刚石薄膜质量的重要因素,比率越高,类金刚石薄膜的性能就越接近金刚石的性能。

制备类金刚石薄膜的方法很多,其中有化学气相沉积法(CVD)<sup>[1]</sup>,包括简单热分解法、热丝法、微波放电法、等离子体炬法等,它们的特点是膜层内都含有氢。而真空磁过滤离子镀法是利用电弧放电原理,使靶材在真空室内直接放电产生等离子体,在过滤器的作用下,滤掉等离子束流中的中性大颗粒,得到纯净的离子束流,而后沉积到基体上形成膜层;这种膜层的特点是组织致密,不含氢。本文所用的磁过滤离子镀装置中弧源示意图如图 1 所示。

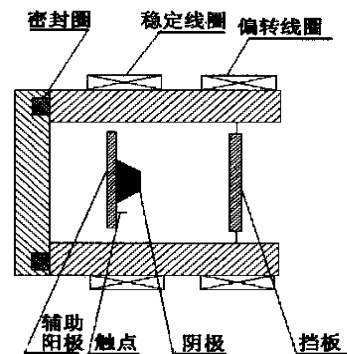


图 1 磁过滤离子镀装置弧源示意图

## 2 实验方法

### 2.1 实验材料

本实验选用的基体材料为硬质合金钢 GT35。

### 2.2 试样的预处理

首先对 GT35 基体进行精研,以去除基体表面的氧化层与污染物;然后依次在汽油、丙酮、石油醚介质中超声波清洗适当时间;取出试样后,放入烘箱烘干;将试样放入干燥皿内,待用。

### 2.3 薄膜的制备

收稿日期:2002-06-18;修回日期:2002-08-19

王秀兰,1972 年出生,硕士,主要从事真空镀膜方面的研究工作

将预处理好的试样安装在真空室内,保证试样水冷部位密封良好。抽真空至  $5 \times 10^{-3}$  Pa 后,清洗靶材,分别采用惰性气体和阴极离子高压轰击试样,清洁并激活试样表面。为保证基体与膜层间的结合力,可沉积适当的过渡层。通过调整工件负偏压、弧电流和沉积温度制备多组薄膜样品,以进行测试研究。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 影响膜层质量的因素

实验证明,弧电流(入射粒子数)和基体温度是决定薄膜性能的主要因素。弧电流是阴极蒸发率的一种表征,它的大小不仅影响到膜层的沉积速率,而且与基体的温度密切相关。粒子在基体上凝聚并形成薄膜,对入射粒子数和基体温度有一定要求。如果基体温度高于某一临界温度,则无法形成薄膜。入射粒子数与基体临界温度的关系式为:

$$n_c = 4.7 \times 10^{22} \exp(-2840/t_c)$$

式中  $n_c$  为临界入射粒子密度,  $t_c$  为基体的临界温度。由上式可见,在某一基体温度下,若蒸发原子密度小于  $n_c$  值就不能成膜;同样,蒸发粒子密度一定时,若基体温度高于  $t_c$ ,也不能成膜。因而应选取适当的弧电流和基体温度。通过 XPS C1s 心级光谱分析,对制备出的类金刚石膜层进行测试,可计算出  $SP^3$  的含量大约为 40.1%<sup>[2,3]</sup>(见图 2)。利用 Gauss 拟合进行分峰处理<sup>[4]</sup>,相应于石墨的  $SP^2$  峰大约出现在  $(284.92 \pm 0.01)$  eV,而相应于金刚石的  $SP^3$  峰大约出现在  $(286.04 \pm 0.16)$  eV。

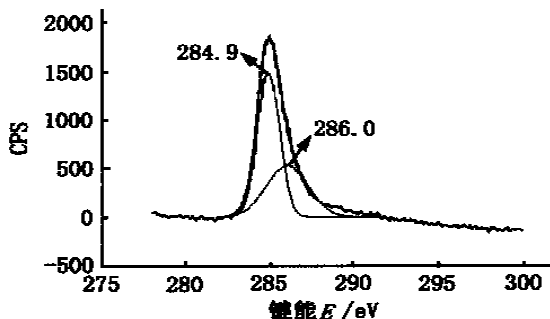


图 2 类金刚石涂层的 XPS C1s 分峰曲线图

#### 3.2 影响膜层纳米硬度的因素

通过对不同基体温度条件下沉积类金刚石膜层的试片进行测试发现,基体温度与膜层纳米硬度、电

阻率、密度的关系大致如图 3 所示。

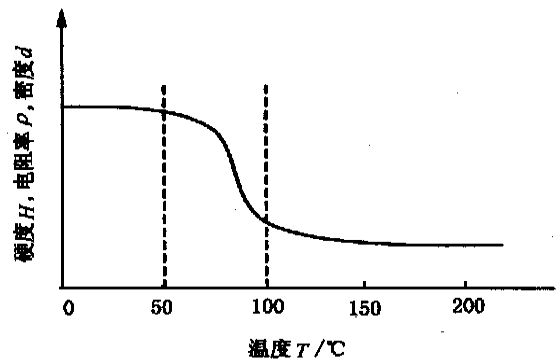


图 3 基体温度与膜层纳米硬度、电阻率、密度的关系

在沉积过程中,基体上加适当的负偏压,将有利于正离子向基体表面运动,并沉积在基体上。但如果负偏压值过大,则由于入射能量增大,导致周围的碳原子被打散,而形不成类金刚石膜。基体负偏压与膜层纳米硬度的关系如图 4 所示。

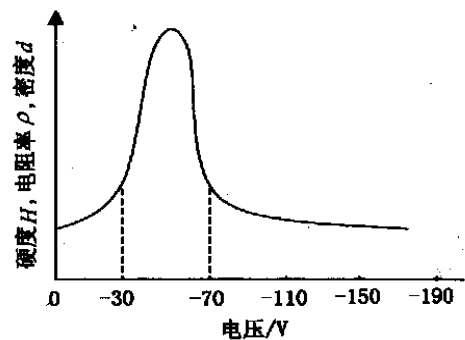


图 4 基体负偏压与膜层纳米硬度、电阻率、密度的关系

#### 3.3 膜层摩擦磨损性能及表面粗糙度测试

综合基体温度和负偏压两个因素的影响,选择合适的工艺参数进行镀膜,利用纳米硬度计测得膜层的四个不同部位的硬度,其结果如图 5 所示。

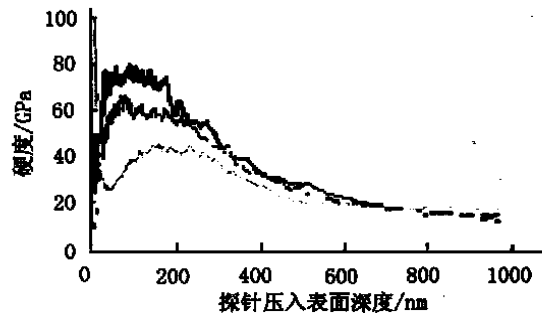


图 5 9Cr18 类金刚石薄膜膜层的纳米硬度随压痕深度变化曲线

从图5测试结果可以看出,当测试设备进入正常状态,4条实时测试曲线接近重合,说明膜层组织较均匀;类金刚石膜层的厚度约为500 nm;膜层的硬度约为55 GPa。

在本文所采用的技术条件下,可以看出采用电弧沉积法制备的类金刚石膜层质量及性能优异。

膜层的耐磨性好坏,可间接用纳米硬度、摩擦系数来表征,但最直接的检验方法是作耐磨性试验。本文所采用的方法是将摩擦副分别镀覆类金刚石膜和TiN膜,进行启停试验,启停5 000次后,类金刚石膜层未发生磨损。

利用干涉仪测量得到,镀覆前试样表面粗糙度为0.02  $\mu\text{m}$ ,镀覆后表面粗糙度为0.015  $\mu\text{m}$ ,镀膜后比镀膜前表面粗糙度略有改善,由此也从另一个侧面证明了类金刚石膜层的致密性。

#### 4 结论

(1)采用真空磁过滤离子镀方法,通过控制工艺参数及工艺路线,可制备出性能优异的类金刚石薄

膜。

(2)由于阴极物质直接放电形成等离子体,使膜层内不含氢。

(3)由于过滤器的作用,使膜层组织结构致密;因而膜层粗糙度、硬度、耐磨性能良好。

(4)用Gauss拟合对XPS C1s峰进行分峰处理,计算出了 $\text{SP}^3$ 的相对含量为40.1%。

#### 参考文献

- 1 王季陶,张卫,刘志杰.金刚石低压气相生长的热力学耦合模型.科学出版社,1998:7~22
- 2 Leung T Y,Man W F, Lim P K et al. Determination of the  $\text{sp}^3/\text{sp}^2$  ratio of a-C:H by XPS and XAES. Journal of Non-crystalline solids, 1999;254:156~160
- 3 Merel P,Tabbal M,Chaker M,Moisia S,Margot J. Direct evaluation of the  $\text{sp}^3$  content in diamond-like-carbon films by XPS. Applied Surface Science,1998;136:105~110
- 4 Diaz J, Paolicelli G, Ferrer S, Comin F. The analysis method of  $\text{SP}^3$  content in DLC. Phy. Rev.,1996;(B54):8 064

(编辑 马晓艳)

(上接第42页)

系统控制软件由上位机控制程序、STD工控机控制程序二部分组成。上位机控制程序以WINDOWS为操作平台,通过控制界面实现系统控制功能,如焊接参数设置、采集数据并显示、水电气状态检测及过程控制等。STD工控机控制程序用8086汇编语言编写,固化在EPROM中运行,实现主弧电源、气体流量控制器、送丝机构、焊枪行走机构及焊接回转台的计算机控制。

#### 4 焊接工艺试验

用研制的系统焊接了4 mm、5 mm和12 mm厚铝合金试片及5 mm厚带有纵、环缝的筒形模拟件,焊接质量达到了QJ2698—95中I级接头要求,气孔符合ML—STD—2219标准,系统工作稳定可靠。

#### 5 结论

(1)所研制的变极性等离子弧焊接系统工作稳定可靠,最大输出电流400 A,交流频率1 Hz~100 Hz,占空比0~100%,整套系统全部由计算机控制。

(2)解决了等离子焊枪的密封、冷却和绝缘问题;采用专用工具保证钨极对中精度达到0.1 mm。

(3)计算机控制系统采用上、下位机结构,操作人员通过上位机控制界面对焊接过程进行控制,控制过程简明、清晰、直观;采用屏蔽、旁路、接地和抗

干扰电源等措施解决了计算机控制系统抗干扰问题。

(4)用研制的系统焊接了4 mm、5 mm和12 mm厚铝合金试片,焊接了5 mm厚带有纵、环缝的筒形模拟件,焊接质量达到QJ2698—95中I级接头要求,气孔符合ML—STD—2219标准。

#### 参考文献

- 1 Nunes A C. Variable polarity plasma arc welding in space shuttle external tank. Welding Journal, 1984; 63(9):27~35
- 2 Hung R J et al. Characteristics and performance of the variable polarity plasma arc welding process used in the space shuttle external tank. N92-13 431
- 3 Jaffery W S. Robotic variable polarity plasma arc (VPPA) welding. N93-25 605
- 4 Abdelmessih A N. Heat flow in variable polarity plasma arc welds. N93-17 280
- 5 Hung R L et al. The variable polarity plasma arc welding process: characteristics and performance. N92-12 279
- 6 Abdelmessih A N. Heat sink effects in variable polarity plasma arc welding. N92-15 851
- 7 Walsh P W. Examination of the physical processes associated with the keyhole region of variable polarity plasma arc welds in aluminium alloy 2219. N88-15 634

(编辑 任涛)