



溅射能量对 WC/a-C:H 薄膜结构与性能的影响

孙尚琪^{1,2}, 刘翔¹, 王永欣², 王立平², 薛群基²

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093;

2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室,
浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 宁波 315201)

摘要: 为探究溅射能量对 WC/a-C:H 薄膜结构与性能的影响, 并讨论 WC 掺杂对 a-C:H 薄膜的影响。通过非平衡磁控溅射+等离子体增强化学气相沉积法(UBMS+PACVD), 以 WC 靶作为溅射靶, C₂H₂ 为反应气体, 通过调制溅射靶电流, 在 316 不锈钢基体上制备 WC/a-C:H 系列薄膜。用场发射电镜、透射电镜、X 射线衍射仪、XPS、拉曼光谱等对薄膜的微观结构和成分进行表征, 用划痕仪、纳米硬度仪测试了薄膜的力学性能, 用多功能摩擦机对薄膜的摩擦学性能进行分析。结果表明: WC 主要以 β -WC_{1-x} 纳米晶的形式均匀分布在非晶碳中, 随着溅射靶电流的上升, 薄膜中 W 含量和膜基结合力呈上升趋势, 在 11A 时上升至 21.9%(摩尔分数)和 18.6 N, 而 I_D/I_G 比值和硬度逐渐降低至 0.55 和 11 GPa。溅射靶电流为 4 A 时, WC/a-C:H 薄膜表现出较好的磨损性能, 摩擦因数低至 0.15, 磨损率为 $5.38 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

关键词: 溅射靶电流; WC/a-C:H 薄膜; 摩擦磨损

文章编号: 1004-0609(2018)-05-0955-09

中图分类号: TB43

文献标志码: A

作为碳材料的一员, 类金刚石碳基薄膜(DLC)以其优异的摩擦学、力学性能、耐腐蚀性能已经在相关领域开展了工业应用, 市场潜力巨大^[1-2]。然而其在高速、重载及高温等苛刻工况下易发生开裂、剥落、摩擦因数升高而使薄膜润滑防护失效, 严重影响到设备的服役寿命^[3-4]。

研究表明, 过渡金属 W 及其碳化物掺杂进 DLC 薄膜^[5], 以 WC 或 W₂C 纳米晶的形式均匀分布在薄膜中不仅能够有效地缓解 DLC 薄膜的内应力, 而且减少了 C 的配位原子数^[6-8]。C 配位原子数的减少和局部 C 原子密度的降低导致 DLC 薄膜中 sp² 杂化键含量上升, 尽管削弱了薄膜的硬度, 却有利于薄膜的应力释放, 提升薄膜耐磨耐腐蚀性能, 降低磨损, 已经广泛应用于发动机、航天零部件、刀具等^[9-11]。

ABAD 等^[9]和 CHOI 等^[10]讨论了结构、晶相、a-C 含量和部分力学性能之间的相关性, KALIN^[8]和 PU 等^[6]研究了 WC 相对结构、力学性能和高温摩擦学行为的影响。GUBISCHA 等^[12]使用磁控溅射方法制备了 WC/a-C 薄膜, 并和 WC/a-C:H 薄膜进行了结构和性能

的对比研究。但是制备手段的差异性以及薄膜在制备过程中参数的改变对薄膜结构和性能的影响也是明显的。使用 UBMS+PACVD 法制备 WC/a-C:H 薄膜和探究沉积参数对其结构性能的研究相对较少, 并且对于 a-C:H 薄膜的 WC 掺杂的研究对 a-C:H 薄膜的广泛应用具有重要的意义。

本文作者利用 UBMS+PACVD 技术^[13-15]制备 WC/a-C:H 系列薄膜, 研究溅射靶电流对薄膜微观结构、物相组成、膜基结合力、硬度等基础性能的影响, 并在大气环境下进行摩擦实验, 研究溅射靶电流对薄膜摩擦磨损性能的影响, 为进一步优化 WC/a-C:H 薄膜工艺提供指导。

1 实验

1.1 样品制备

实验选用 316 不锈钢(30 mm×20 mm×2 mm)和抛光的单晶硅片(100)作为衬底材料, 为缓解薄膜内应

力,采用 Cr→WC→WC/a-C:H 的梯度结构进行沉积。利用 Hauzer 公司生产的 Flexcoat-850 磁控溅射沉积系统,通过离化 C_2H_2 (PACVD)和共溅 WC 靶(UBMS)制备 WC/a-C:H 薄膜。衬底材料经过丙酮、酒精、去离子水分别超声清洗 15 min 后用 N_2 吹干放入腔体,抽真空至 4.0×10^{-3} mm。通过离子源激发 Ar^+ 刻蚀衬底材料表面 40 min,清除衬底材料表面的氧化层与附着物。靶材采用 WC 拼接靶,气体使用高纯 C_2H_2 ,在 100 V 偏压下通过等离子体离化 C_2H_2 气体和 Ar 溅射 WC 靶制备 WC/a-C:H 薄膜。通过改变 WC 靶的溅射靶电流,获得 4 组不同电流的 WC/a-C:H 薄膜。为了对比 WC 掺杂薄膜性能,沉积了纯 DLC 薄膜样品进行对比,纯 DLC 样品记为 S1,厚度约为 0.8 μm ;不同溅射靶电流为 4 A、7 A、9 A 和 11 A 的样品分别记为 S2、S3、S4 和 S5,具体试验工艺参数见表 1。

表 1 WC/a-C:H 薄膜的沉积工艺

Table 1 Deposition parameter of WC/a-C:H film

Parameter	Flow rate of C_2H_2 / ($mL \cdot min^{-1}$)	Flow rate of Ar/ ($mL \cdot min^{-1}$)	Bias/ V	Target current/A	Time/ min
Cr	0	50	50	4	15
Cr/WC	0	50	50	4	15
WC/a-C:H	50	150	100	4, 7, 9, 11	180

1.2 结构与性能表征

采用 HITACHI-S4800 场发射扫描电镜(FESEM)对 Si(100)衬底沉积样品进行截面形貌观察,WC/a-C:H 薄膜的物相结构利用共聚焦显微拉曼光谱仪(Renishaw in Via Reflex)和 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE)进行分析,其中拉曼测试的激发器波长为 532 nm,扫描范围为 $900 \sim 1900\text{ cm}^{-1}$;XRD 采用 Cu 靶 K_{α} 射线($\lambda=0.154\text{ nm}$, 40 kV, 40 mA),扫描范围为 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。通过透射电子显微镜(FEI Tecnai TF20)观察晶体结构,最小分辨率为 0.23 nm。采用美国 MTS 公司生产的 G200 纳米压入仪以连续刚度法对薄膜硬度、弹性模量进行测试。其中,测试压头为 Berkovich 压头并配备连续测试选项,压入深度 500 nm。测试时共选取样品表面 6 个不同区域,最后以 6 次有效测试结果的平均值作为薄膜的硬度与弹性模量。采用 CSM Revetest 划痕测试系统对薄膜的结合力进行测量,划痕针为圆锥半径 0.2 mm、锥角 120° 的金刚石针尖,加载范围为 30 N,划痕长度为 3 mm,移动速度为 3 mm/min。

1.3 摩擦磨损与腐蚀性能测试

采用 UMT-3MT 往复式摩擦磨损试验机对涂层在大气环境中进行摩擦试验。加载载荷为 5 N,频率为 5 Hz,摩擦时间 1 h,摩擦副选择直径为 6 mm 的 Si_3N_4 陶瓷球,其硬度约为 14 GPa。所有试验均在室温 (20 ± 5) $^{\circ}C$ 下进行,相对湿度为 $(40 \pm 10)\%$ 。磨损率测试采用表面轮廓仪(Alpha-Step IQ)测定并计算磨损体积 V ,每道磨痕测量 3 次并求得平均磨损面积,并且根据公式 $W=V/(SL)$ 计算体磨损率。式中, S 为总滑移距离, L 为垂直方向加载力。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

图 1 所示为 DLC 薄膜和不同溅射靶电流制备的 WC/a-C:H 薄膜的 XRD 谱。可以看出 DLC 薄膜中不存在 WC 的特征峰,而在 WC/a-C:H 薄膜中出现明显的 WC 衍射峰。在 WC/a-C:H 薄膜中并没有出现稳定的 α -WC 相,可能是由于在沉积过程中 W—C 键在真空环境中被打断重新生成新相导致,取代的是在 37.5° 左右的(1 1 1)面和 44° 左右的(2 0 0)面的 β -WC_{1-x} 相^[12],通过标准卡片的对比,发现(2 0 0)面峰位有一定角度的右移,根据布拉格定律,当入射波长不变时,角度增加相当于片层间距减小。即沉积过程产生的内应力使片层间距减小,导致衍射峰向大角度方向偏移。

随着溅射靶电流的升高,(1 1 1)面和(2 0 0)面的衍射峰逐渐增强且表现出在(2 0 0)面的择优生长,当溅射靶电流增加到 11 A 时,发现(2 0 0)面的衍射峰突然变弱,说明靶电流过高时, β -WC_{1-x} 相不再以(2 0 0)

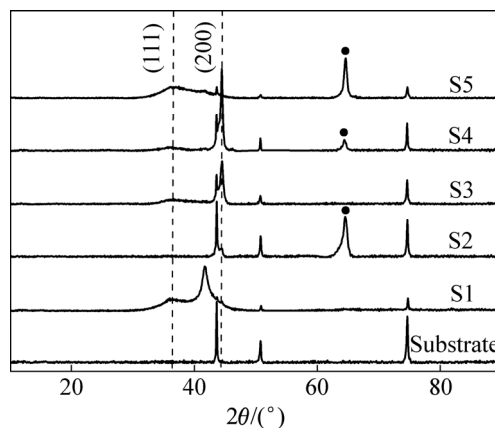


图 1 DLC 薄膜和 WC/a-C:H 系列薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of DLC film and series of WC/a-C:H films

面择优生长。随着溅射靶电流的增加, 基底峰逐渐减弱, S2、S4、S5 出现 Cr 峰和 S1 出现 WC 的衍射峰是由于 X 射线能量较强, 穿透薄膜照射到了 Cr 和 WC 过渡层所致。

为了分析 WC/a-C:H 薄膜的微观结构并确定纳米晶的尺寸和分布, 进行 TEM 分析。图 2 所示为 S2 号样品横截面的选区电子衍射(SAED)图案和微观结构的高分辨图像。从图中可以清楚地观察到, 黑色纳米晶体 WC_{1-x} (由于其较高的散射系数)嵌入在无定形碳基质中, 由于该结构抑制了 WC/a-C:H 薄膜的柱状结构的生长, 所以薄膜具有更致密的内部结构。这种结构不仅可以有效地降低膜内的应力, 而且有利于改善膜的摩擦学性能。图中所选择的电子衍射环分别对应于面心立方 $\beta-WC_{1-x}$ 的(1 1 1)面和(2 0 0)面。晶面间距分别为 2.4 Å 和 2.1 Å。这结果与 XRD 分析结果高度一致, 进一步证实了 WC/a-C:H 薄膜中的单相纳米晶 $\beta-WC_{1-x}$ 的存在。

通过 XPS 分析 WC/a-C:H 薄膜的化学成分和键合结构, 分别对样品的 XPS 谱进行拟合, 得到各样品中元素的含量如表 2 所列, 可以看到在样品中有一定的 O 元素的存在, 这表明薄膜发生了一定的氧化。根据 XRD 的结果显示 WC/a-C:H 系列均是以 $\beta-WC_{1-x}$ 相为主, 因此选用一组样品即可了解到 WC/a-C:H 系列薄膜中 W, C 和 O 的键合状态。图 3 所示为 S2 号样品的 C1s 图和 W4f 图, C1s 图中 283.0 eV、284.2 eV、285.2 eV 及 286.5 eV 的特征峰分别对应于 $\beta-WC_{1-x}$ 相中的 W—C 键、 sp^2 杂化键 sp^3 杂化键以及 C—O 键, 在 W4f 的图中也可以看到在 32.0 eV 和 34.1 eV 的特

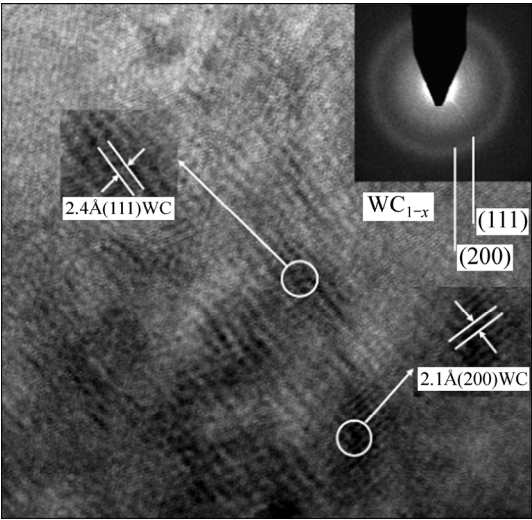


图 2 S2 号样品的截面选区电子衍射和高分辨像

Fig. 2 Cross-sectional selected electron diffraction and high-resolution images of sample S2

表 2 WC/a-C:H 系列薄膜的 W、C、O 元素含量

Table 2 Content of W, C and O in series of WC/a-C:H films

Sample	Mole fraction/%		
	W	C	O
S1	0.3	98.3	1.4
S2	7.4	90.9	1.7
S3	15.2	82.6	2.2
S4	18.1	80.5	1.4
S5	21.9	76	2.1

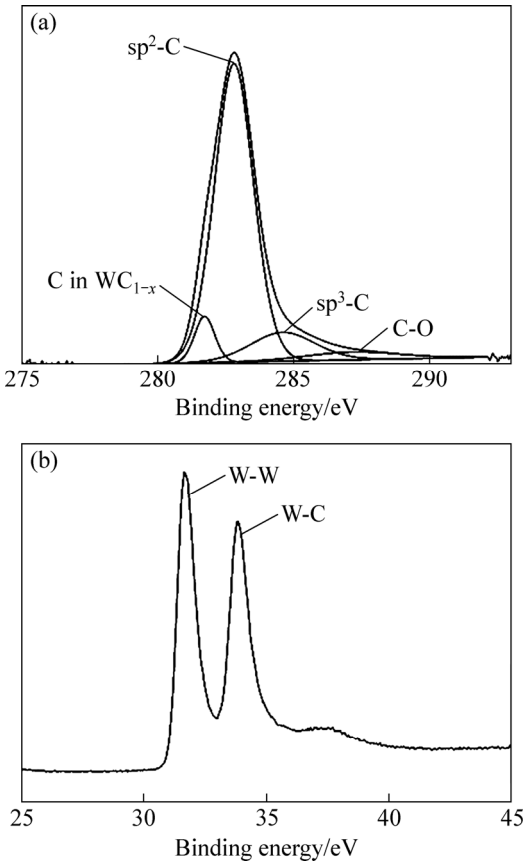


图 3 S2 号样品的 C1s 和 W4f 精细谱的高斯拟合谱

Fig. 3 Further Gaussian fitting of C1s (a) and W4f (b) fine spectra of sample S2

征峰分别对应 W—W 和 W—C 键^[6]。因此, 由 sp^2 、 sp^3 杂化键和 W—C 化合物组成的杂化碳可以在膜中形成微晶和簇, 并且为薄膜提供了分散强化功能。

DLC 薄膜和 WC/a-C:H 系列薄膜的拉曼图谱如图 4 所示。可以看到, WC/a-C:H 系列薄膜的拉曼图谱为典型的类金刚石薄膜的拉曼特征, 即在 1000~1600 cm^{-1} 之间存在不对称的宽峰。利用洛伦兹函数分为两个峰, 石墨结构的 D 峰(1350 cm^{-1})。和 sp^2 碳簇的 G 峰(1580 cm^{-1})^[16-17]。当溅射靶电流为 4 A 时, D 峰最弱, G 峰最强, 随着溅射靶电流的上升, D 峰逐渐升

高, G 峰逐渐降低。根据类金刚石薄膜相变的示意图模型可知: WC/a-C:H 薄膜中 G 峰峰位降低的同时 I_D/I_G 升高表明薄膜内部 sp^3 含量的减少。 I_D/I_G 的峰强比值可以作为估算 sp^3 含量的参数, 比值反比于 sp^3 含量。通过计算发现, 溅射靶电流在 4 A 时具有最低的比值 (约为 0.55), 说明靶电流在 4 A 时具有最高的 sp^3 含量, 随着溅射靶电流的上升, I_D/I_G 值下降, sp^3 含量降低。

通过对 WC/a-C:H 薄膜断面结构的分析不仅能够观察判断薄膜的生长方式和结构, 而且能计算厚度与沉积速率, 对 WC/a-C:H 薄膜的沉积工艺进行优化。图 5 所示为 Si 衬底上的 DLC 薄膜与 WC/a-C:H 薄膜的横截面图像。与 DLC 薄膜的相比, WC/a-C:H 系列薄膜是典型的梯度过渡结构, 设计 Cr 层和 Cr/WC 层过渡以增强 WC/a-C:H 薄膜与基底的黏附性, 这种结

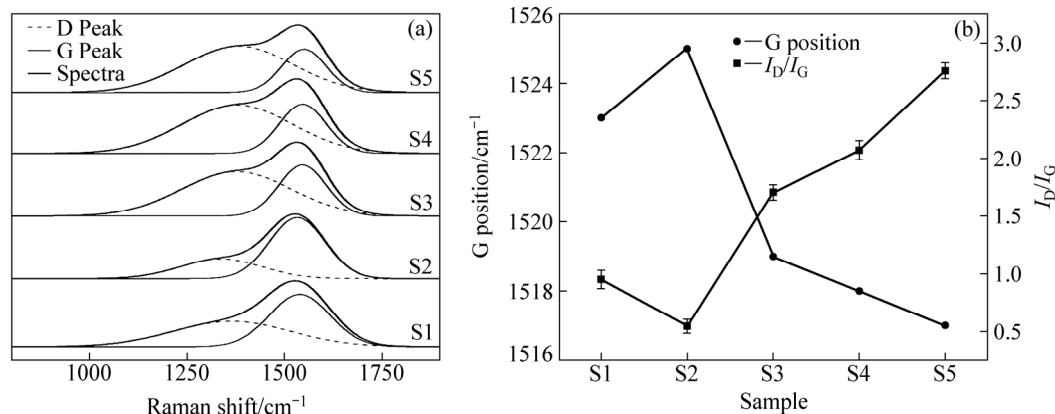


图 4 WC/a-C:H 系列薄膜的拉曼光谱、G 峰峰位和 I_D/I_G 值

Fig. 4 Raman spectra (a) and G position and I_D/I_G value (b) acquired from series of WC/a-C:H films

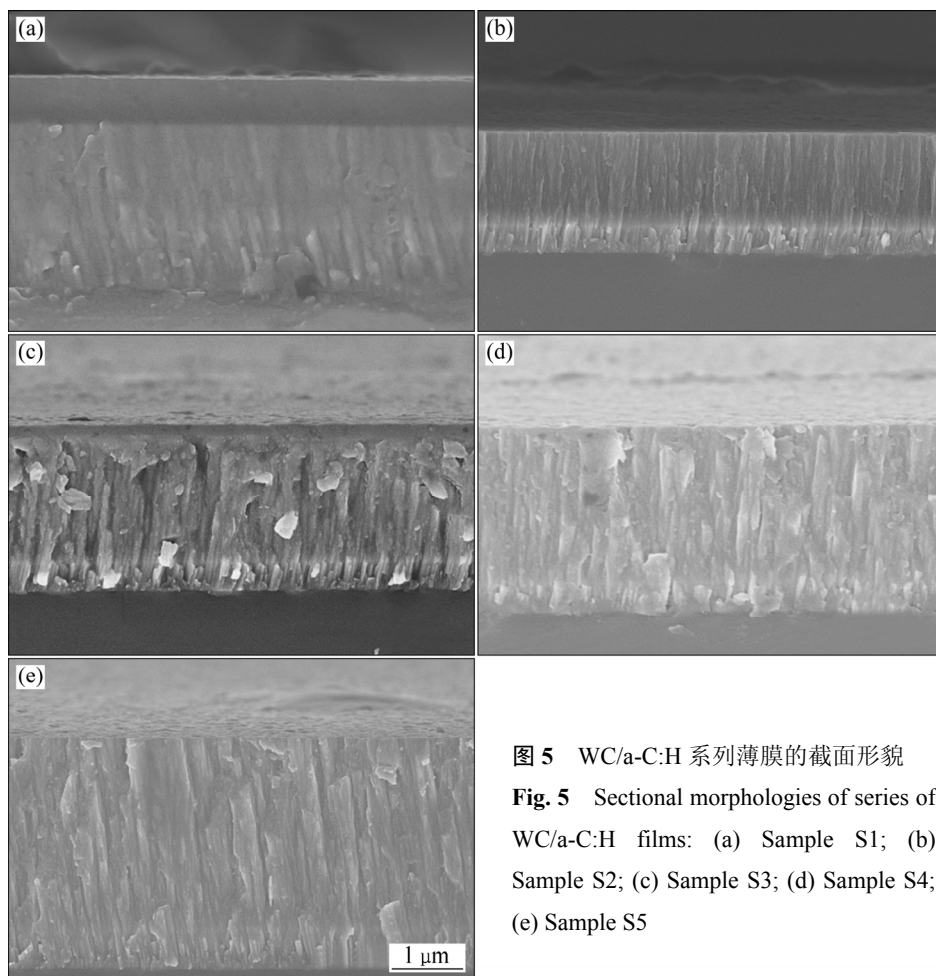


图 5 WC/a-C:H 系列薄膜的截面形貌

Fig. 5 Sectional morphologies of series of WC/a-C:H films: (a) Sample S1; (b) Sample S2; (c) Sample S3; (d) Sample S4; (e) Sample S5

构可以有效地降低内应力并提高制备过程中的结合强度^[18]。图 5 中 S2 号样品 WC/a-C:H 层厚度为约 1.14 μm , 包括 Cr 层和 Cr/WC 层, 随着溅射靶电流的升高, 薄膜 WC/a-C:H 层的厚度逐渐从 1.14 μm 上升到了 2.55 μm , 表现出较高的沉积速率, 是因为 WC 具有较高的溅射速率和 UBMS+PECVD 的高离化率。随着溅射靶电流的上升, 柱状晶逐渐从致密态(样品 S2)向疏松态(样品 S3、S4、S5)转变, 柱状晶变粗变大且不连续, 在上断面上有一些黏附, 薄膜的致密度下降, 其形成柱状晶原因是由于在生长过程中晶粒生长的择优取向或在制备过程中的随机产物, 从 XRD 分析可以证明是前者, 柱状晶越多, 薄膜中的缺陷就越多而性能就越差。因此, 较高的靶电流对 WC/a-C:H 薄膜的性能是不利的。

2.2 膜基结合力与硬度分析

表 3 所列为 WC/a-C:H 系列薄膜的膜基结合力数据。对比发现, 随着溅射靶电流的上升, 薄膜的膜基结合力上升明显, 是因为 WC 的掺杂可以在 DLC 薄膜中形成纳米晶, 破坏了碳基网络结构, 有效地降低 DLC 薄膜的内应力, 提升其结合强度。而且 UBMS+PECVD 法使用 C_2H_2 作为反应气体, 薄膜中含有氢原子, sp^3 含量相对较低, 所以膜基结合力会升高, 薄膜的过渡层结构为梯度结构, 能够消除宏观界面, 有效解决薄膜内部结构突变, 使得膜基结合力有一定的增加。

表 3 DLC 薄膜和 WC/a-C:H 系列薄膜的膜基结合力

Table 3 Adhesion strength of DLC film and series of WC/a-C:H films

Sample	Adhesion strength/N
S1	9.4
S2	13.7
S3	15.2
S4	17.1
S5	18.6

图 6(a)所示为薄膜的纳米硬度(H)和弹性模量(E)图。可以看出, 样品 S1 具有较高的纳米硬度和弹性模量, 为 14 GPa 和 302 GPa, 这是因为 DLC 薄膜具有致密的碳基网络结构, 硬度较高。随着溅射靶电流的上升, 薄膜的硬度和弹性模量同时降低。这是因为 WC 的掺杂使得降低了 C 的配位 sp^2 杂化键结构中键强较弱的 π 键使得非晶碳基质的硬度降低, 而 sp^2 含量随着溅射靶电流的升高而升高, 所以薄膜

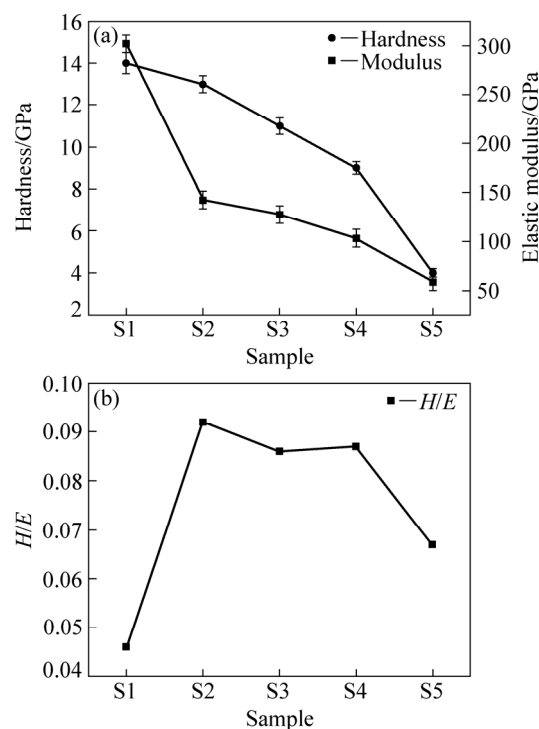


图 6 DLC 薄膜和 WC/a-C:H 系列薄膜的纳米硬度、弹性模量和 H/E 比值

Fig. 6 Hardness, elastic modulus and H/E of DLC film and series of WC/a-C:H films: (a) Hardness and elastic modulus; (b) H/E

的纳米硬度和弹性模量逐渐减低。

H/E 比值是衡量薄膜变形程度的关键参数。图 6(b)所示为薄膜的 H/E 比值, 可以看到 DLC 薄膜具有超低的 H/E 比值 0.046, 说明其抗变形能力和抗表面损伤能力较差, 随着溅射靶电流的上升, 薄膜的 H/E 比值呈现与硬度和弹性模量相同的变化趋势, S2 具有最高 H/E 比值为 0.092, 因此 S2 薄膜具有较好的断裂韧性和表面抗损伤性能, 是优异的摩擦性能的保证^[19]。

2.3 摩擦磨损性能

图 7 所示为 WC/a-C:H 系列薄膜与 Si_3N_4 磨球对磨的摩擦曲线、摩擦系数和磨损率图。从图 8 中可以看出, 当溅射靶电流为 4 A 时, 其摩擦系数(0.15)与 DLC 薄膜的摩擦系数接近。在摩擦过程中, 经过 700 s 左右的磨合期后, 摩擦趋于平稳, 7 A、9 A、11 A 的摩擦曲线趋势大致一致, 在短暂的磨合期后摩擦系数呈弧形增大, 后趋于平稳, 摩擦系数均在 0.23 左右。对比 4 组 WC/a-C:H 薄膜的磨损性能发现: 当溅射靶电流为 4 A(样品 S2)的时候, 磨损率远低于其他参数的磨损率, 达到了 $5.38 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 表现出较好

的磨损性能。随着靶电流的上升，磨损率逐渐升高，S3、S4 号样品的磨损率为 $7.81 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 和 $13.08 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，S5 号样品的磨损率降低至 $11.26 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，是因为溅射靶电流过高使得 WC 在薄膜中的含量过高，导致弥散强化效果过饱和，

WC 的含量较高，使得薄膜中 WC 陶瓷相增多，表现出 WC 自身的耐磨性^[20]。所以可以得知适量的 WC 的掺杂有效增加 WC/a-C:H 薄膜的耐磨性，但是过量的掺杂反而降低了 DLC 薄膜的耐磨性^[14, 21-22]。

图 8 所示为不同溅射靶电流的薄膜与 Si₃N₄ 磨球

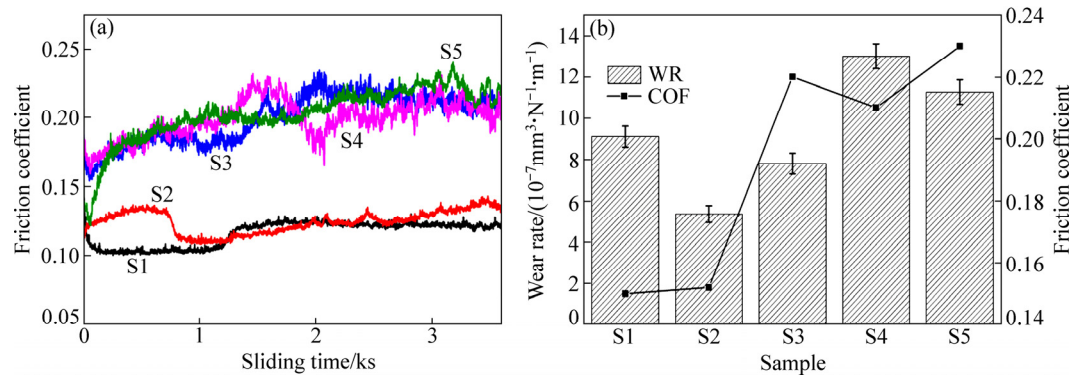


图 7 DLC 薄膜和 WC/a-C:H 系列薄膜的磨损率、摩擦因数和摩擦曲线
Fig. 7 Friction curve, friction coefficient and wear rate of DLC film and series of WC/a-C:H films: (a) Friction curve; (b) Friction coefficient and wear rate

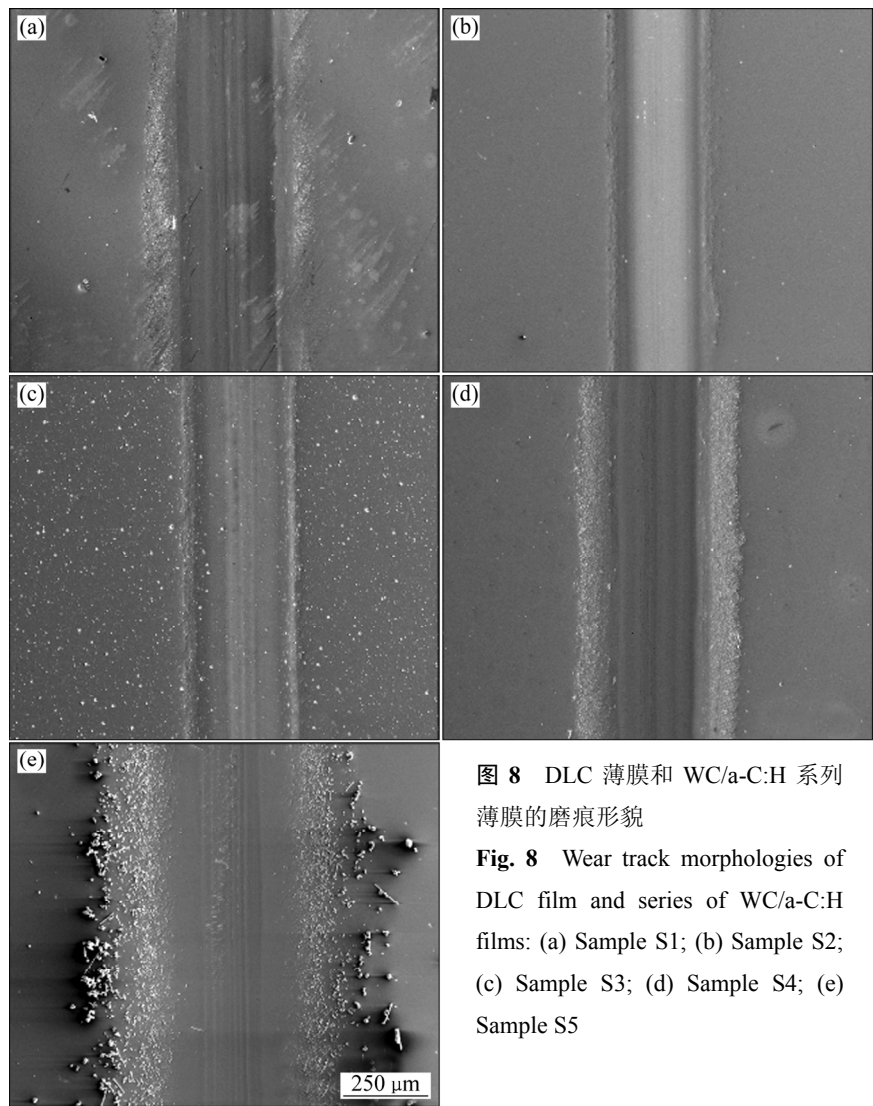


图 8 DLC 薄膜和 WC/a-C:H 系列薄膜的磨痕形貌

Fig. 8 Wear track morphologies of DLC film and series of WC/a-C:H films: (a) Sample S1; (b) Sample S2; (c) Sample S3; (d) Sample S4; (e) Sample S5

在于摩擦条件下对磨的磨痕形貌。从图中可以看出, S1 号样品与摩擦副对磨后磨痕宽度约为 280 μm , 磨痕两边有相对较多的颗粒状磨屑, 磨痕中有清晰的犁沟, S2 与摩擦副对磨后磨痕宽度约 153 μm , 磨痕两边无磨屑堆积, 犁沟不明显, 随着靶电流的升高, S3 和 S4 号样品的磨痕逐渐变宽至 161 μm 和 218 μm , 产生的磨屑量逐渐增加, 在其磨痕图片中可以看到很明显的磨屑堆积, 且在磨痕中间出现了深褐色的沟状, 有小块剥落。S5 号样品的磨痕宽度约为 247 μm , 磨痕两边有大量的棒状磨屑, 但是犁沟较 S4 号样品相比较细浅。这是因为 Si_3N_4 配副与 WC/a-C:H 薄膜之间是一种主要基于材料塑性变形及损伤的磨粒磨损机制。当产生摩擦时, 磨屑在氧化、加热等条件下形成了 WO_3 和 SiO_2 等硬质颗粒, 分布在摩擦面上, 对薄膜有一定的损伤, 摩擦因数会有所提高^[23]。随着溅射靶电流的升高, WC 的含量逐渐增加时, 产生的大量的氧化物颗粒会对薄膜表面产生更加明显的磨粒损伤^[24-25]。由于 WC 含量过高导致弥散强化效果过饱和, 使得 WC/a-C:H 薄膜的脆性增强, 磨粒在载荷作用下压入摩擦表面产生压痕, 将薄膜表面挤压出层状或鳞片装的剥落, 并在在磨痕上划出“犁沟”, 当溅射靶电流过高时, WC/a-C:H 薄膜中以 WC 为主, 表现出的磨损性能是基于 WC 陶瓷相的增加。所以适当的靶电流对 WC 掺杂量的调控可以提高 DLC 薄膜的磨损性能, 但是过高的溅射靶电流反而会破坏 DLC 薄膜的自身优异的摩擦性能。

3 结论

1) UMBS+PECVD 法沉积的 WC/a-C:H 薄膜具有柱状致密结构, 包含 $\beta\text{-WC}_{1-x}$ 纳米晶和非晶碳基质, $\beta\text{-WC}_{1-x}$ 相呈现(2 0 0)面择优取向。

2) WC/a-C:H 系列薄膜相比 DLC 薄膜, 其膜基结合力上升, 硬度和弹性模量降低, 主要是由于 WC/a-C:H 薄膜中 sp^2 含量高所致。

3) 与 DLC 薄膜相比, 4 组多层膜样品均表现出良好的耐磨性能, 靶电流为 4A 时具有最好的摩擦学性能, 磨损率低至 $5.38 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, 平均摩擦因数为 0.15。

REFERENCES

[1] VETTER J. 60years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various

DLC types, and their evolution for industrial applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 257(257): 218–240.

[2] TING J M, LEE H. DLC composite thin films by sputter deposition[J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(3): 1119–1123.

[3] MASJUKI H H. An updated overview of diamond-like carbon coating in tribology[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2015, 40(2): 90–118.

[4] MAHMOUDI B, TURY B, HAGER C H, DOLL G L. Effects of black oxide and a WC/a-C:H coating on the micropitting of SAE 52100 bearing steel[J]. Tribology Letters, 2015, 58(2): 20.

[5] 郭延龙, 孙有文, 王淑云, 王小兵, 程勇, 卢常勇. 金属掺杂类金刚石膜的研究进展[J]. 纳米科技, 2008(6): 13–16.

GUO Yan-long, SUN You-wen, WANG Shu-yun, WANG Xiao-bing, CHENG Yong, LU Chang-yong. Research progress of metal doped diamond-like carbon films[J]. Nanoscience & Nanotechnology, 2008(6): 13–16.

[6] PU J, HE D, WANG L. Effects of WC phase contents on the microstructure, mechanical properties and tribological behaviors of WC/a-C superlattice coatings[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 2039–2047.

[7] FU Z Q, WANG C B, ZHANG W, WANG W, YU W, YU X, PENG Z J, LIN S S, DAI M J. Influence of W content on tribological performance of W-doped diamond-like carbon coatings under dry friction and polyalpha olefin lubrication conditions[J]. Materials & Design, 2013, 51(5): 775–779.

[8] KALIN M, ROMAN E, OZBOL T L, VIZINTINA J. Metal-doped (Ti, WC) diamond-like-carbon coatings: Reactions with extreme-pressure oil additives under tribological and static conditions[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(15): 4336–4344.

[9] ABAD M D, MUNOZ-MARQUEZ M A, MRABET S E, JUSTO A, SANCHEZ-LOPEZ J C. Tailored synthesis of nanostructured WC/a-C coatings by dual magnetron sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(21/22): 3490–3500.

[10] CHOI W S, JOUNG Y H, HEO J, HONG B. Friction force microscopy study of annealed diamond-like carbon film[J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(10): 2780–2783.

[11] 蒲吉斌, 王立平, 薛群基. 多尺度强韧化碳基润滑薄膜的研究进展[J]. 中国表面工程, 2014, 27(6): 4–27.

PU Ji-bin, WANG Li-ping, XUE Qun-ji. Progress in strengthening and toughening carbon-based films[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(6): 4–27.

[12] GUBISCHA M, LIU Y, SPIESSA L, ROMANUS H, KRISCHOK S, ECKE G, SCHAEFER J A, KNEDLIK C. Nanoscale multilayer WC/C coatings developed for nanopositioning: Part I. Microstructures and mechanical properties[J]. Thin Solid Film, 2005, 488(1/2): 132–139.

- [13] 王宇星, 楼白杨, 潘 健, 张 侠. 磁控溅射制备 CrMoAlN 梯度薄膜的抗高温氧化性能[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(7):1403–1410.
WANG Yu-xing, LOU Bai-yang, PAN Jian, ZHANG Xia. High temperature oxidation resistance of CrMoAlN gradient coatings prepared by unbalanced magnetron sputtering[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(7): 1403–1410.
- [14] CAPOTE G, RAMÍREZ M A, SILVA P C S D, LUGO D C, TRAVA-AIROLDI V J. Improvement of the properties and the adherence of DLC coatings deposited using a modified pulsed-DC PECVD technique and an additional cathode[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 308: 70–79.
- [15] 吕起鹏, 李 刚, 公发全, 王 锋, 卢 俊, 孙 龙, 金玉奇. 低温等离子体辅助脉冲直流磁控溅射制备 TiN 薄膜[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(11): 1192–1196.
LÜ Qi-peng, LI Gang, GONG Fa-quan, WANG Feng, LU Jun, SUN Long, JIN Yu-qi. Synthesis and characterization of TiN coatings deposited at mild temperature[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2014, 34(11): 1192–1196.
- [16] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. Physics Review B, 2000, 61(20): 14095–14107.
- [17] TAY B K, SHI X, TAN H S, YANG H S, SUN Z. Raman studies of tetrahedral amorphous carbon films deposited by filtered cathodic vacuum arc[J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 105(1/2): 155–158.
- [18] VOEVODIN A A, O'NEILL J P, ZABINSKI J S. Tribological performance and tribochemistry of nanocrystalline WC/amorphous diamond-like carbon composites[J]. Thin Solid Films, 1999, 342(1/2): 194–200.
- [19] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior[J]. Wear, 2000, 246(1/2): 1.
- [20] LIN Y H, LIN Y D, LIU C K, HUANG M W, CHEN Y C, CHEN J R, SHIH H C. Annealing effect on the structural, mechanical and electrical properties of titanium-doped diamond-like carbon films[J]. Thin Solid Films, 2009, 518: 1503–1507.
- [21] 王 继, 崔向红, 张秋阳, 刘家强, 黄颖斌, 拱建军, 王树奇. 固态颗粒对 TC4 合金磨损行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(9): 1893–1898.
WANG Ji, CUI Xiang-hong, ZHANG Qiu-yang, LIU Jia-qiang, HUANG Ying-bin, GONG Jiang-jun, WANG Shu-qi. Effect of solid particles on wear behavior of TC4 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(9):1893–1898.
- [22] MAHMOUDI B, DOLL G L, HAGER-JR C H, EVANS R D. Influence of a WC/a-C:H tribological coating on micropitting wear of bearing steel[J]. Wear, 2016, 350/351: 107–115.
- [23] ZHOU Z F, LI K Y, BELLO I, LEE C S, LEE S T. Study of tribological performance of ECR-CVD diamond-like carbon coatings on steel substrates[J]. Wear, 2005, 258(10): 1589–1599.
- [24] PODGORNİK B, VIZINTIN J, JACOBSON S, HOGMARK S. Tribological behaviour of WC/C coatings operating under different lubrication regimes[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, s177/178(3): 558–565.
- [25] MO J L, ZHU M H. Tribological investigation of WC/C coating under dry sliding conditions[J]. Wear, 2011, 271(9): 1998–2005.
- [26] VENGUDUSAMY B, GRAFL A, PREINFALK K. Tribological properties of hydrogenated amorphous carbon under dry and lubricated conditions[J]. Diamond and Related Materials, 2014, 41(1): 53–64.

Effect of sputtering energy on structure and properties of WC/a-C:H films

SUN Shang-qi¹, LIU Xiang¹, WANG Yong-xin², WANG Li-ping², XUE Qun-ji²

(1. School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies of Chinese Academy of Sciences,

Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies,

Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering of Chinese Academy of Sciences,

Ningbo 315201, China)

Abstract: In order to investigate the influence of sputtering energy on the structure and properties of WC/a-C:H films and discuss the influence of WC doping on a-C:H films, the series of WC/a-C:H films were prepared on 316 stainless steel substrates by modulating the target current with UBMS+PACVD method. The WC target and C₂H₂ were used as the sputtering target and the reaction gas, respectively. The microstructure and composition of the films were characterized by field emission electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, XPS and Raman spectroscopy. Scratch tester and nano-hardness tester were used to test the mechanical properties of the films. The tribological properties of the film were analyzed by a trace test system. The results show that WC is mainly distributed in the amorphous carbon in the form of β -WC_{1-x} nanocrystals. With the increase of the sputtering target current, the content of W and the binding force of the film increase to 21.9% (mole fraction) and 18.6 N, respectively, while the content of I_D/I_G and hardness decrease at 0.55 and 11 GPa. When the target current is 4 A, the WC/a-C:H films exhibits good wear performance with a friction coefficient as low as 0.15 and a wear rate of $5.38 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$.

Key words: sputtering target current; WC/a-C:H film; friction and wear

Foundation item: Project(2013CB632302) supported by the National Basic Research Program of China; Project (51475449) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-03-10; **Accepted date:** 2017-11-15

Corresponding author: LIU Xiang; Tel: +86-871-65107922; E-mail: lxjim@126.com

(编辑 王 超)