

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20181008004

# 自配对含氢类石墨碳薄膜超滑性能

欧玉静<sup>1,2</sup>, 王永富<sup>2</sup>, 岳照凡<sup>1,2</sup>, 张俊彦<sup>1,2</sup>

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 兰州 730050; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

**摘要:**采用等离子体增强化学气相沉积与原位渗氮复合技术在硅片和轴承钢球上制备了类石墨碳薄膜, 将两者组成摩擦配伍对, 并讨论自配对类石墨薄膜在氮气中摩擦学行为。利用往复摩擦机、扫描电子显微镜、三维表面轮廓仪考察自配对类石墨碳薄膜在不同载荷下摩擦磨损性能; 采用高分辨透射电镜、拉曼光谱和红外吸收谱分析类石墨碳薄膜摩擦前后结构变化。摩擦测试结果表明: 在载荷4 N时, 薄膜摩擦因数为0.01; 在8 N时, 薄膜摩擦因数降低到0.005。这种变化归因于摩擦诱导薄膜结构进一步有序化以及沿滑动方向形成更加有序且更长石墨烯以及片状磨屑。证实了采用自配对碳薄膜方案是实现固体超滑一种有效途径。

**关键词:**超滑; 摩擦磨损; 类石墨; 类金刚石; 碳薄膜

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)01-0072-06

## Superlubric Properties of Self-mated Hydrogenated Graphite-like Carbon Films

OU Yujing<sup>1,2</sup>, WANG Yongfu<sup>2</sup>, YUE Zhaofan<sup>1,2</sup>, ZHANG Junyan<sup>1,2</sup>

(1. School of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Hydrogenated graphite-like carbon (GLC) films on Si flakes and steel balls were prepared by the combination of plasma enhanced chemical vapor deposition and in-situ plasma nitriding. Frictional behaviors in N<sub>2</sub> gas for the friction couples composed of the steel ball-films and Si substrate-ones were discussed. The friction and wear properties with increasing loads of self-mated GLC films were investigated by reciprocating ball-on-disc tribotester, scanning electron microscopy and 3D surface profilometry. The microstructure changes for the films before and after friction were revealed by TEM, Raman and Reflection FTIR. The results show that the friction coefficient decreases from 0.01 to 0.005 when the load is 4 N and 8 N, respectively. This is because the friction can induce the film structure more orderly, and generate more orderly and longer graphene and subsequent flake-like wear debris along the lubricating direction. The self-mated method for hydrogenated GLC films is an effective way to attain superluricity.

**Keywords:** superluricity; friction and wear; graphite-like; DLC; carbon film

## 0 引言

当前, 在节能降耗和环境生态发展需求下, 采用表面涂层材料技术手段降低摩擦磨损, 延长汽车、航空等发动机部件寿命尤为重要。超滑(超低摩擦)是摩擦因数极低的状态<sup>[1]</sup>。通常, 钢对钢的摩擦因数为1.0左右, 常规油润滑的摩擦因数

为0.05左右。在超滑状态下, 摩擦因数较常规的油润滑成数量级的降低, 磨损率极低。碳基薄膜是一类具有优异力学和摩擦学性能的碳材料。碳基薄膜超滑研究主要集中于两类薄膜: 高度氢化非晶碳薄膜和碳纳米结构薄膜。高度氢化非晶碳薄膜显著特点是在真空或惰性环境中表现出超滑<sup>[2-3]</sup>。

收稿日期: 2018-10-08; 修回日期: 2019-01-10

通信作者: 王永富(1986—), 男(汉), 助理研究员, 博士; 研究方向: 纳米结构薄膜和纳米润滑; E-mail: topwyf888@licp.acs.cn

基金项目: 国家自然科学基金(中国-瑞士: 51611530704)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (NSFC-SNSF: 51611530704)

引用格式: 欧玉静, 王永富, 岳照凡, 等. 自配对含氢类石墨碳薄膜超滑性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(1): 72-77.

OU Y J, WANG Y F, YUE Z F, et al. Superlubric properties of self-mated hydrogenated graphite-like carbon films[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(1): 72-77.

为实现超滑, 氢化非晶碳膜内在条件是 H 原子数分步不低于 34%, 表面超光滑, 吸附分子少<sup>[2, 4]</sup>。碳纳米结构薄膜是将二维石墨烯微纳片层引入到碳薄膜内, 比如类富勒烯<sup>[5-9]</sup>、墨烯<sup>[10]</sup>等。该薄膜特点是因富含  $sp^2$  杂化结构引入导致氢含量显著下降(即氢原子数分步 20% 左右), 并在大气、真空或惰性环境中表现出超低摩擦行为。然而, 作为碳纳米结构薄膜中之一, 类石墨碳薄膜并未表现出超低摩擦行为<sup>[11-12]</sup>。相比于类富勒烯结构, 类石墨结构内石墨烯基平面缺乏弯曲和交联; 对比于石墨烯, 它缺少中程结构有序。同时, 碳纳米结构薄膜通常被用于接触界面中一面。因此, 将类石墨结构薄膜沉积在两个滑动表面上, 并实现超低摩擦行为将是一个非常有意义的工作。

基于硅与碳之间良好键合能力, 文中采用等离子体增强化学气相沉积技术(PECVD)在硅片表面上制备类石墨碳薄膜。采用 PECVD 与原位渗氮复合技术在轴承钢球表面沉积 FeN 过渡层, 制备与钢基底结合良好的类石墨碳薄膜。将两者组成摩擦配伍对, 考察其在氮气环境中摩擦学性能。结果表明: 对比于 PECVD 制备氢化类富勒烯薄膜<sup>[5, 7]</sup>在载荷 15~20 N 和滑动速度  $\geq 0.12 \text{ m/s}$  范围内实现超低摩擦。类富勒烯二硫化钼纳米薄膜表现出超滑(10 N, 0.5 m/s)<sup>[13]</sup>。因此, 类石墨碳薄膜自配对方案扩宽了实现超滑范围(4 N, 0.05 m/s)。

## 1 试验

采用单极脉冲等离子体增强化学气相沉积与原位渗氮复合技术在硅片和钢球表面沉积类石墨碳薄膜。类石墨碳薄膜沉积参数为: 偏压-800 V, 脉冲频率为 75 kHz, 占空比为 50%, 甲烷流量为 10 mL/min。为了提高薄膜与钢球表面结合力, 预处理渗氮工艺参数为: 电压-1150 V、脉冲频率 80 kHz、占空比 60%、氮气流量 80 mL/min、气体压力 45 Pa、渗氮时间 2.5 h。沉积薄膜之前, 将沉积室气压抽到  $10^{-4} \text{ Pa}$ , 用  $\text{Ar}^+$  蚀刻硅片和钢球表面, 以除去表面氧化物。

通过 JEM2010 型高分辨透射电子显微镜(TEM)观察薄膜微观结构和摩擦后磨屑结构。首先将薄膜(厚度为 15 nm)镀在 NaCl 单晶上, 被蒸馏水溶解后, 捞起放置在铜微栅并采用紫外光烘干, 获得 TEM 薄膜样品。磨屑 TEM 样品制备过程为: 将薄膜摩擦后钢球上磨斑浸入蒸馏水内, 超声

1 min 后, 取出钢球, 随后浸入铜网将漂浮在蒸馏水表面磨屑捞出, 采用紫外光照射铜网, 烘干后送入透射电子显微镜内。

采用 JOB IN YVON 公司产 T64000 型显微共焦拉曼光谱仪分析类石墨碳薄膜原始表面和磨痕结构。激光波长为 532 和 633 nm, 步长为  $3 \text{ cm}^{-1}$ , 测量范围为  $500\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 。利用波长 532 nm 激光器测试薄膜原始表面结构; 采用波长 532 和 633 nm 激光器测试摩擦后对偶磨斑。利用傅里叶变换红外光谱仪测量薄膜基团类型; 测量范围为  $1000\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 。利用场发射扫描电子显微镜和三维表面轮廓仪观察摩擦前后薄膜磨斑形貌。通过由中国科学院兰州化学物理研究所自行研制的往复式球盘摩擦磨损试验机, 评估自配对类石墨薄膜在氮气环境中摩擦磨损性能。具体摩擦参数为: 载荷 4、6 和 8 N; 速度 0.05 m/s。

接触应力采用赫兹接触理论计算获得如下:

$$\sigma = \frac{W}{\pi a^2} \quad (1)$$

其中 :

$$a = \left( \frac{3R}{4E} \right)^{\frac{1}{3}} W^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

$$\frac{1}{E} = \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \quad (3)$$

方程(1)中  $\sigma$  为接触应力,  $w$  为载荷; 方程(2)中  $R$  为对偶球的半径,  $E$  为杨氏模量,  $\nu$  为泊松比。下角标 1 和 2 分别指摩擦副中的钢球和硅片。因为球和面都被沉积薄膜,  $E_1$  和  $E_2$  采用类石墨薄膜的弹性模量, 约为 110 GPa。薄膜泊松比假定为 0.3<sup>[14]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 类石墨碳薄膜结构分析

图 1 为类石墨碳薄膜的 TEM 图像。该薄膜包含了大量的石墨烯层堆, 并且堆内石墨烯层尺寸较长( $>3 \text{ nm}$ ), 取向单一, 较少弯曲。石墨层之间间距约为 0.335 nm, 与石墨(0002)面间距基本一致<sup>[15]</sup>, 从而表现为类石墨结构。类石墨碳薄膜电子衍射图显示了 1、2 和 3 共 3 个衍射环, 晶面间距分别为 3.34、2.0 和 1.2。2、3 环源于非晶碳结

构，而1环的晶面间距与石墨(0002)面间距相吻合。

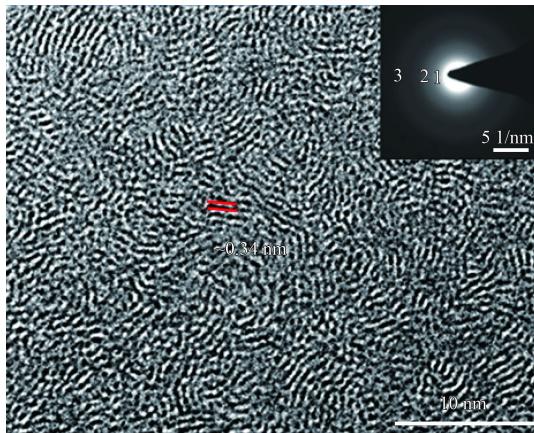


图1 类石墨薄膜 TEM 图

Fig.1 TEM image of hydrogenated GLC Films

采用拉曼光谱研究碳原子结构重排及区分不同结构的碳材料，不仅是一种非常有效的表征手段，而且是一个标准的非破坏性检测碳基薄膜微观结构的方法。通常采用双峰(G峰和D峰)拟合方案处理碳薄膜拉曼光谱。G峰源于所有环状和链状sp<sup>2</sup>碳簇的伸缩振动模式，D峰只与环状sp<sup>2</sup>碳簇的呼吸振动模式有关<sup>[16-19]</sup>。在试验过程中，为了避免对薄膜样品的损害，对样品施加的能量密度控制在0.5 mWm<sup>-3</sup>以下。如图2所示，该薄膜光谱出示了峰位为1550 cm<sup>-1</sup>的G峰和峰位为1380 cm<sup>-1</sup>的D峰，与石墨拉曼光谱相似。

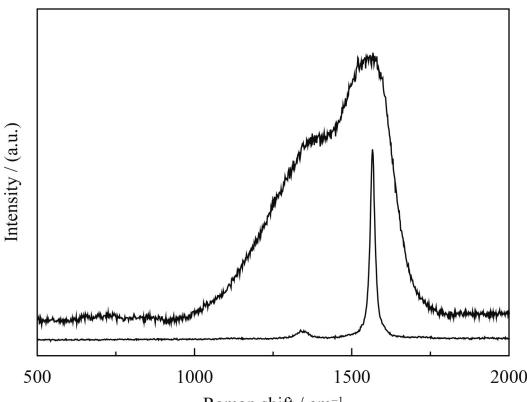


图2 无定形碳薄膜、类石墨薄膜和石墨的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectra of a-C : H, GLC Films and graphite

然而，拉曼光谱只能反映薄膜表面性质，不能检测薄膜体特征，因为拉曼光谱光谱仪探测距离极限为50~100 nm。采用傅里叶变换红外光谱

仪测量薄膜体特征即薄膜基团类型。如图3所示，该薄膜具有两个弱的C-H吸收峰(~1450和~2950 cm<sup>-1</sup>)和一个位于1520~1740 cm<sup>-1</sup>吸收峰。纯碳薄膜在该区间内通常存在两个吸收峰：一个源于苯环且位于1580 cm<sup>-1</sup>吸收峰，另一个源于链状sp<sup>2</sup>碳簇且位于1640 cm<sup>-1</sup>吸收峰<sup>[20-21]</sup>。因此，位于1520~1740 cm<sup>-1</sup>吸收峰源于该碳纳米结构薄膜内sp<sup>2</sup>碳簇。

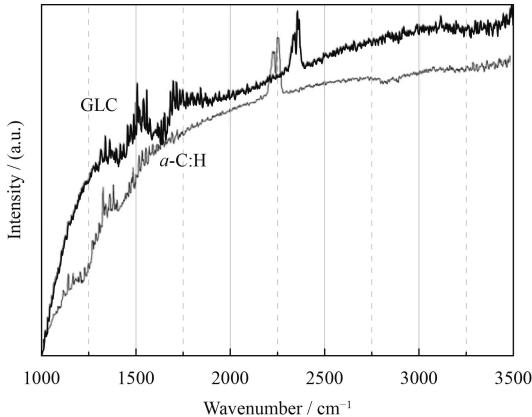


图3 无定形碳薄膜和类石墨薄膜的红外吸收光谱

Fig.3 FTIR spectra of a-C : H and GLC Films

从碳薄膜的TEM图来看，它包含了来自于无定形碳结构的两个衍射环和来自于类石墨结构的一个衍射环，因此，薄膜可以被视为一个复合结构碳薄膜，即类石墨结构嵌入在无定形碳网格内。依据FTIR和Raman分析，该薄膜键合情况为占据主导的sp<sup>2</sup>碳簇、sp<sup>3</sup>碳和碳氢键构成的非晶共价网络。综上所述，采用单极脉冲等离子体增强化学气相沉积与原位渗氮复合技术在硅片和钢球表面沉积碳薄膜具有类石墨结构。

## 2.2 类石墨碳薄膜摩擦学性能行为

通常碳纳米结构薄膜被用于两个滑动界面中一面。因此，文中通过如下方案将碳纳米结构薄膜沉积在两个滑动表面上：采用等离子体增强化学气相沉积技术(PECVD)在硅片表面上制备类石墨碳薄膜；采用PECVD与原位渗氮复合技术在轴承钢球表面沉积FeN过渡层，制备与钢基底结合良好的类石墨碳薄膜。将二者组成摩擦配伍对，考察其在氮气环境中摩擦学性能。然后，将沉积在硅片和钢球上类石墨薄膜组成摩擦配伍对，考察摩擦配伍对在氮气环境和不同载荷下摩擦学性能和分析类石墨薄膜微观减摩机制。

如图4(a)所示, 类石墨薄膜摩擦因数随载荷增加而降低, 并进入超滑状态。在4 N(初始接触压力为480 MPa)时, 薄膜摩擦因数约为0.01; 在

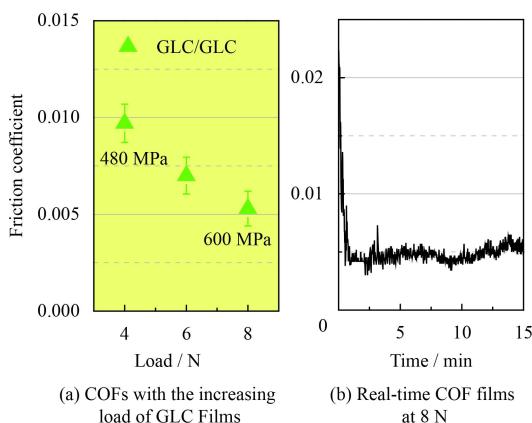


图4 类石墨薄膜随载荷增加摩擦因数和在8 N时类石墨薄膜实时摩擦因数

Fig.4 COFs with the increasing load of GLC Films and real-time COF of GLC Films at 8 N

8 N(初始接触压力为600 MPa)时, 薄膜摩擦因数降低到约0.005。图4(b)出示了在8 N(初始接触压力为600 MPa)时薄膜实时摩擦因数变化。尽管类石墨薄膜经历一个高摩擦初始磨合期, 但是相对于氢化无定形碳薄膜, 其很快进入稳定超滑状态。因此, 很有必要进一步考察类石墨薄膜从低摩擦到超低摩擦(即超滑)背后摩擦界面结构演变。

图5为随载荷增加类石墨薄膜磨斑变化。相对于4 N(初始接触压力为480 MPa)薄膜磨斑(图5(a)(b)), 8 N(初始接触压力为600 MPa)(图5(c)(d))时薄膜磨斑尺寸轻微增加, 周边堆积更加明显且压实的片状磨屑。这与薄膜磨斑三维形貌结果相一致。因为摩擦依赖于真实接触面积<sup>[22]</sup>, 接触面积增加将意味着高摩擦。然而类石墨薄膜摩擦因数从低摩擦降低到超低摩擦, 意味着薄膜结构发生了转变。

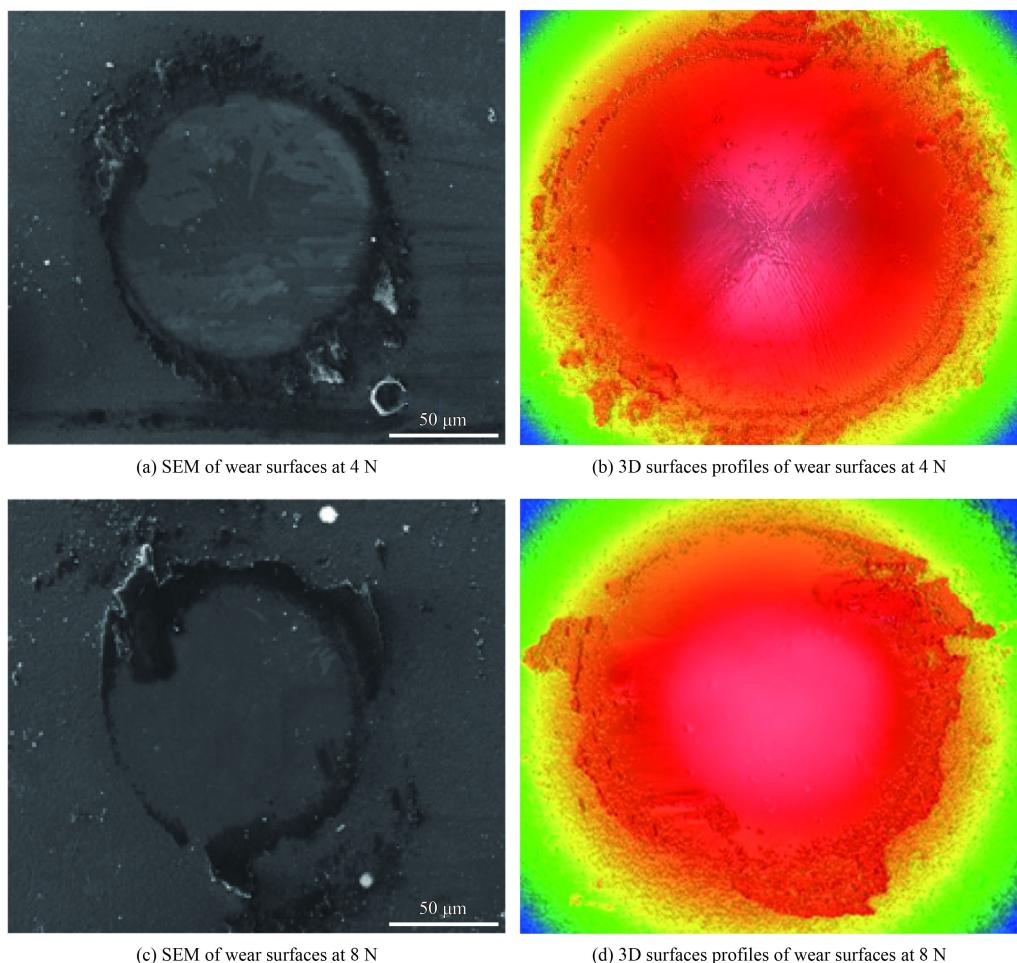


图5 不同载荷时类石墨薄膜磨斑SEM和三维轮廓形貌

Fig.5 SEM images and 3D surface profiles of the wear scars for self-mated FL-C : H films under different loads

### 2.3 类石墨碳薄膜摩擦学机理

图 6 和图 7 为类石墨薄膜摩擦界面间磨屑拉曼光谱和高分辨透射电镜照片。相比于类石墨薄膜原始表面，磨屑拉曼光谱在  $1000\sim2000\text{ cm}^{-1}$  区间包含更加明显的 D 峰，向高峰位转移的 G 峰。例如，在磨屑 532 nm 拉曼光谱中，G 峰峰位为  $1600\text{ cm}^{-1}$  远高于薄膜原始表面 G 峰峰位 ( $1560\text{ cm}^{-1}$ )。因为 G 峰峰位高于  $1580\text{ cm}^{-1}$ ，在大于 1500 圈磨屑结构靠近于 Ferrari 和 Robertson 模型中阶段 2 的纳米晶石墨一边<sup>[16]</sup>， $\text{sp}^2$  含量可以被鉴定为  $>80\%$ 。这意味着在摩擦作用下类石墨薄膜  $\text{sp}^2$  含量进一步增加以及结构进一步有序化。同时，在  $2000\sim3500\text{ cm}^{-1}$

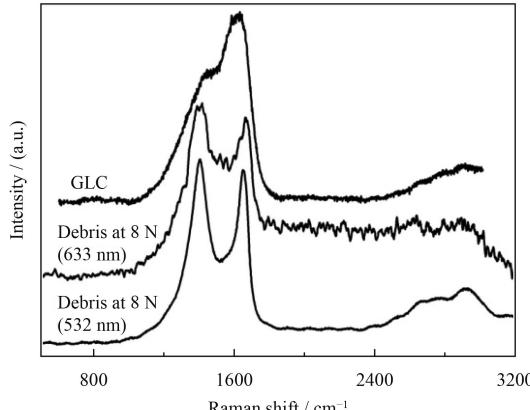


图 6 类石墨薄膜磨屑的拉曼光谱

Fig.6 Raman spectra for wear debris of hydrogenated graphite-like carbon films

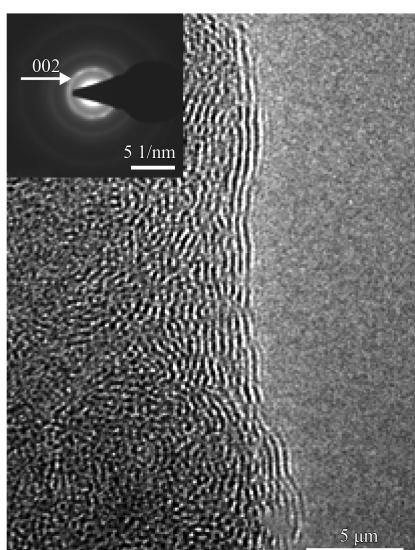


图 7 载荷为 8 N 时类石墨薄膜磨屑的 TEM 和 SEAD 图

Fig.7 TEM and SEAD images of the wear debris at a load of 8 N for GLC films

范围内，一个石墨烯 2D 峰浮现而且逐渐更加显著(图 6)。在 2500 圈时 2D 峰为  $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ，意味着摩擦界面形成石墨烯层数大致为 5 层<sup>[23-24]</sup>。如图 7 所示，相比于类石墨薄膜原始表面(图 1)，更加有序更长且少层的石墨烯在类石墨薄膜摩擦界面间被形成。从对应的 SEAD 也可以看到，薄膜磨屑比薄膜原始表面出示了一个与石墨 (0002) 面间距一致的最内锋锐的环。因此，摩擦促使类石墨薄膜结构进一步有序化，形成沿滑动方向更加有序更长且少层的石墨烯。

### 3 结 论

(1) 由硅片和钢球表面沉积类石墨薄膜组成摩擦配伍对在氮气环境中，类石墨薄膜摩擦因数随载荷增加而降低，并进入超滑状态。

(2) 在摩擦降低过程中，摩擦促使类石墨薄膜结构进一步有序化，沿滑动方向形成更加有序更长且少层的石墨烯和片状磨屑。证实了自配对类石墨薄膜是一个实现超滑的有效途径。

### 参考文献

- [1] HOD O, MEYER E, ZHENG Q, et al. Structural superlubricity and ultralow friction across the length scales[J]. Nature, 2018, 563(7732): 485-492.
- [2] ERDEMIR A. The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 146-147: 292.
- [3] ERDEMIR A, ERYILMAZ O L, NILUFER I B, et al. Effect of source gas chemistry on tribological performance of diamond-like carbon films[J]. Diamond and Related Materials, 2000, 9: 632.
- [4] Eryilmaz O L, Erdemir A. On the hydrogen lubrication mechanism(s) of DLC films: An imaging TOF-SIMS study[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 203(5-7): 750-755.
- [5] WANG C, YANG S, WANG Q, et al. Super-low friction and super-elastic hydrogenated carbon films originated from a unique fullerene-like nanostructure[J]. Nanotechnology, 2008, 19: 225709.
- [6] WANG Y, GAO K, ZHANG B, et al. Structure effects of  $\text{sp}^2$ -rich carbon films under super-low friction contact[J]. Carbon, 2018, 137: 49-56.
- [7] WANG Y, GUO J, GAO K, et al. Understanding the ultralow friction behavior of hydrogenated fullerene-like carbon films grown with different flow rates of hydrogen gas[J]. Carbon, 2014, 77: 518-524.

- [8] 欧玉静, 郭俊猛, 王永富, et al. 直流法制备类富勒烯碳氢薄膜的摩擦学性能研究[J]. 中国表面工程, 2015, 35: 82-89.  
OU Y, GUO J, WANG Y, et al. Tribological performance of fullerene-like hydrogenated carbon films prepared by direct current method[J]. China surface Engineering, 2015, 35: 82-89 (in Chinese).
- [9] 杨保平, 薛勇, 张斌, et al. 类富勒烯薄膜的载荷依赖摩擦滞后行为研究[J]. 表面技术, 2017, 46(9): 107-113.  
YANG B, XUE Y, ZHANG B, et al. load-dependent friction hysteresis behaviors of fullerene-like films[J]. Surface Technology, 2017, 46(9): 107-113 (in Chinese).
- [10] SONG H, JI L, LI H, et al. External-field-induced growth effect of an a-C:H film for manipulating its medium-range nanostructures and properties[J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(10): 6639-6645.
- [11] HUANG J, WANG L, LIU B, et al. In vitro evaluation of the tribological response of Mo-doped graphite-like carbon film in different biological media[J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(4): 2772-2783.
- [12] WANG Y, PU J, WANG J, et al. Interlayer design for the graphite-like carbon film with high load-bearing capacity under sliding-friction condition in water[J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 816-824.
- [13] CHHOWALLA M, AMARATUNGA GEHAN A J. Thin films of fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles with ultra-low friction and wear[J]. Nature, 2000, 407: 164-167.
- [14] KODALI P, WALTER K C, NASTASI M. Investigation of mechanical and tribological properties of amorphous diamond-like carbon coatings[J]. Tribology International, 1997, 30: 591-598.
- [15] NEIDHARDT J, HULTMAN L, CZIGÁNY Z. Correlated high resolution transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy studies of structured CNx ( $0 < x < 0.25$ ) thin solid films[J]. Carbon, 2004, 42(12-13): 2729-2734.
- [16] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. Physical Review B, 2000, 61: 14095-14107.
- [17] 冯兴国, 杨拉, 毛草, 等. 氮气流量对类富勒烯碳氮薄膜结构及力学性能的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 236-242.  
FENG X, YANG L, MAO C, et al. Effects of N<sub>2</sub> gas flow on microstructure and mechanical property of fullerene-like CN<sub>x</sub> films[J]. Surface Technology, 2018, 47(2): 236-242 (in Chinese).
- [18] 魏利, 张斌, 曹忠跃, 张俊彦. 氟含量对类金刚石薄膜结构及摩擦学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2013, 26: 66-71.  
WEI L, ZHANG B, CAO Z, et al. Effect of fluorine content on structure and tribological properties of diamond-like carbon films[J]. China surface Engineering, 2013, 26: 66-71 (in Chinese).
- [19] 付宇路, 杨效田, 王永富, 等. 沉积温度对钢球表面含氢碳薄膜结构和摩擦学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(4): 113-121.  
FU Y, YANG Y T, WANG Y F, et al. Effects of deposition temperature on structure and tribological properties of hydrogenated carbon films on steel balls[J]. China surface Engineering, 2018, 31(4): 113-121 (in Chinese).
- [20] ROBERTSON J. diamond-like amorphous carbon[J]. Materials Science and Engineering: R, 2002, 37: 129-281.
- [21] WANG Y, GAO K, ZHANG J. Observation of structure transition as a function of temperature in depositing hydrogenated sp<sup>2</sup>-rich carbon films[J]. Applied Surface Science, 2018, 439: 1152-1157.
- [22] GREENWOOD J A, WILLIAMSON J B P. Contact of nominally flat surfaces[J]. Proceedings of the Royal Society of London: Series A, 1966, 295: 300.
- [23] FERRARI AC, MEYER JC, SCARDACI V, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. Physical Review letters, 2006, 97(18): 187401.
- [24] MANIMUNDA P, AL-AZIZI A, KIM SH, et al. Shear-induced structural changes and origin of ultralow friction of hydrogenated diamond-like carbon (DLC) in dry environment[J]. ACS applied materials & interfaces, 2017, 9(19): 16704-16714.