

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.06.015

真空中不同转速和对偶对 a-C:H 膜摩擦学性能的影响*

吴艳霞^{1,2}, 李红轩¹, 吉利¹, 冶银平¹, 孙晓军¹, 陈建敏¹, 周惠娣¹

(1. 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; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 非晶碳氢(a-C:H)薄膜作为空间润滑材料有很大的应用前景,它在真空中的摩擦磨损行为与掺杂元素、摩擦对偶、滑动速度等因素有关。采用中频非平衡磁控溅射法在 AISI202 不锈钢和 p(111)单晶硅基体上沉积了厚度为 1.3~1.6 μm 的 a-C:H 膜以及 Cr、MoS₂ 掺杂的 a-C:H 复合膜。采用球盘摩擦试验机对 3 种膜的真空摩擦学行为进行了研究,摩擦性能较好的薄膜在真空中进行了 GCr15、Si₃N₄ 和 C 不同对偶以及 100、500、1000 r/min 的不同转速摩擦实验。结果表明:在沉积气压为 5.3×10⁻¹ Pa, Ar 和 CH₄ 的气体流量比为 1:1, 单纯溅射石墨靶(溅射电流 12 A)的条件下,制备的 a-C:H 薄膜在真空中的摩擦因数最低(0.005),寿命相对最长;对偶对 a-C:H 膜的摩擦因数影响不大,但薄膜的耐磨寿命随着对偶硬度的增加而降低;随着转速的增加,a-C:H 膜的摩擦因数和耐磨寿命均降低。

关键词: 非晶碳氢膜; 掺杂膜; 对偶; 转速

中图分类号: TG174.444; TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)06-0090-06

Effect of Rotational Speeds and Mated Balls on the Vacuum Tribological Properties of a-C:H film

WU Yan-xia^{1,2}, LI Hong-xuan¹, JI Li¹, YE Yin-ping¹, CHEN Jian-min¹, ZHOU Hui-di¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) films have great application prospects as a space lubricant, the vacuum tribological properties of the film have related to the doping elements, frictional counterpart, sliding speed, etc. The a-C:H and composite films with different dopants of Cr, MoS₂ with a thickness of 1.3-1.5 μm were deposited on stainless (steel AISI202) and p(111) silicon substrates using a medium frequency unbalanced magnetron sputtering system. The vacuum tribological properties of a-C:H film and films with different dopants (Cr, MoS₂) were tested on a ball-on-disk tribometer. The effect of the mated balls and rotational speeds on the tribological properties of the amorphous carbon film were also investigated. The film with the best tribological properties was investigated with different counterparts (GCr15, Si₃N₄, and C) and rotational speeds (100, 500, and 1000 r/min). The results show that the pure a-C:H film exhibits the lowest friction coefficient (0.005) and the longest wear lifetime. The counterpart ball has little effect on the friction coefficient even though the wear life of the film decreased with increasing hardness of the counterpart ball. Meanwhile, the friction coefficient and wear life decreases with increasing rotating speed.

Key words: amorphous hydrogenated carbon film; doped film; counterpart ball; rotating speed

收稿日期: 2012-09-07; 修回日期: 2012-11-27; 基金项目: * 国家自然科学基金(51275509, 51175491); 国家基础研究发展计划(973 计划)(2013CB632300)

作者简介: 吴艳霞(1986-), 女(汉), 山西忻州人, 博士生; 研究方向: 摩擦与表面防护工程

网络出版日期: 2012-11-28 16:22; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20121128.1622.013.html>

引文格式: 吴艳霞, 李红轩, 吉利, 等. 真空中不同转速和对偶对 a-C:H 膜摩擦学性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(6): 90-95.

0 引言

空间技术的发展,对润滑材料的要求也越来越高,要求这些润滑材料能够经历高低温交变、氧化还原介质、超高真空、失重、电磁和粒子辐射、原子氧、空间碎片等特殊环境以及高比负荷、极端高/低速度、多次启停、微动等特殊工况,同时空间技术的特殊性又要求所采用的润滑材料与具有技术具有高可靠性和超长寿命等^[1-3]。液体润滑材料由于易挥发流动、分解或者交联、容易对材料造成污染以及磨损后很难恢复而受到限制。而固体润滑材料由于具有低的蒸发率、较宽的工作温度区间、抗辐照、耐腐蚀等优点,在空间机械润滑中得到了广泛应用^[4]。

非晶碳氢(a-C:H)膜作为一种新型固体润滑材料显示了应用于航空航天等空间高技术领域的巨大潜在价值,已成为空间新型润滑材料研究的一个重要分支^[5-6]。相对于常用的空间固体润滑材料如 MoS₂、软金属和聚合物等,a-C:H 膜具有以下优点:组成和结构可调,硬度高,超低摩擦因数和磨损率,更好的化学稳定性,因此具有很好的应用前景。但 a-C:H 的摩擦学行为与掺杂元素、测试条件等因素有关,薄膜在大气中的摩擦因数在 0.1~0.2 范围,很多文献均有报道;a-C:H 膜在真空中的摩擦因数最低可达 0.001,但磨损寿命非常短。目前研究主要侧重于 a-C:H 膜真空摩擦学性能的改善:如掺杂(H、F)^[7]和共掺杂(Al、Si)^[8],薄膜的摩擦系数小于 0.015,寿命大于 3000 r;制作“变色龙”纳米复合薄膜^[9]在真空中摩擦系数为 0.04,寿命大于 2.0×10^5 r;制备多层膜^[10]、软硬交替复合膜^[11];对薄膜进行织构化、制备固油复合薄膜^[12]在真空中摩擦系数可达 0.08。这些研究从不同程度上改善了 a-C:H 膜在真空中的耐磨寿命和摩擦因数,但对于 a-C:H 膜自身在真空中超低摩擦系数、极短寿命的解释比较少,影响它在真空摩擦学性能因素的研究也很少。

采用非平衡磁控溅射技术沉积了 a-C:H 膜以及不同元素掺杂的 a-C:H 膜,考察了掺杂不同元素对薄膜摩擦学性能的影响;同时,摩擦学性能较好的薄膜进行了不同对偶以及不同转速的测试,从 a-C:H 膜本身结构以及对偶和转速方面研究了影响薄膜真空摩擦学行为的因素。

1 试验部分

1.1 薄膜制备

采用非平衡磁控溅射沉积设备。以高纯石墨(纯度为 99.99%)作为靶材,以 Ar 和 CH₄ 作为溅射气体,在 AISI202 不锈钢片和 P(111)单晶硅基体材料上沉积 a-C:H 薄膜。单晶 Si 上沉积的薄膜用来测试薄膜的硬度,其余的实验均在不锈钢片上进行。基体经丙酮超声清洗 20 min,然后置于真空室中用高能 Ar⁺ 离子轰击样品表面 30 min 后,先沉积 Si 界面层来提高薄膜与基体的结合强度。a-C:H 膜的沉积条件为:Ar 和 CH₄ 的流量比为 1:1,沉积气压为 5.3×10^{-1} Pa,溅射电流 12 A,脉冲偏压为 -200 V,占空比 20%,沉积时间为 3 h。沉积 Cr/a-C:H 薄膜时,腔室中的第 4 个靶装高纯 Cr(纯度为 99.99%),在开启石墨靶的同时开启腔室中的 Cr 靶,调节靶电流 3 A;将腔室中的第 4 个靶装高纯 MoS₂(纯度为 99.99%),在开启石墨靶的同时开启腔室中的 MoS₂ 靶,调节靶电流为 0.2 A;复合薄膜的沉积时间均为 2 h,其他沉积条件均与沉积 a-C:H 膜的条件相同。

1.2 薄膜测试

薄膜的厚度由 Micro XAM 型非接触三维表面轮廓仪测试,真空摩擦学性能在真空球-盘摩擦磨损试验机上进行,试验装置如图 1^[12]。所有摩擦实验均为干摩擦试验:真空度为 5.0×10^{-3} Pa,基底为不锈钢,载荷为 5 N,对偶旋转半径为 6 mm,薄膜的摩擦因数大于 0.3 或者滑动 3 600 s 停止。对于不同薄膜的摩擦测试试验:以不锈钢为基底,摩擦对偶为 $\Phi 3$ 的 GCr15 商品钢球,转速为 300 r/min,载荷为 1 N。选择摩擦性能较好的薄膜,在载荷为 5 N、不锈钢基底上、转速为 300 r/min 的干摩擦条件下进行,分别选用 $\Phi 6$ 的 GCr15、Si₃N₄、C 在不锈钢基底上进行不同对偶试验;同时,在载荷为 5 N,对偶为 $\Phi 6$ 的 GCr15 的条件下,考察不锈钢基底上不同转速(100、500、1000 r/min)对薄膜摩擦学性能的影响。

薄膜的纳米硬度通过 Hysitron 公司原位纳米力学测试系统测试,为了减小基体对薄膜硬度测量的影响,选择纳米压入仪压入深度约为薄膜厚度的 1/10。薄膜的结合强度在 UMT-2MT 摩擦划痕试验机上测试,压头采用半径为 0.4 mm

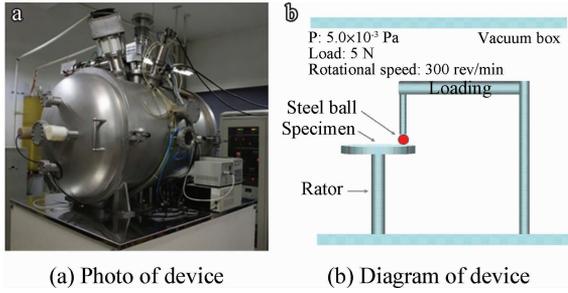


图1 真空摩擦性能测试装置图^[12]

Fig. 1 Diagram of the vacuum tribological performance test device^[12]

金刚石钻头(洛氏硬度 120°), 薄膜开始失效时的加载力为其结合力。

用 Micro XAM 型非接触式三维表面轮廓仪观测薄膜表面磨痕的形貌, 用 Olympus STM6 测量显微镜观察对偶表面转移膜形貌。

2 结果与讨论

2.1 不同 a-C:H 膜的真空摩擦学性能

对于非晶碳氢膜(a-C:H)来说, 薄膜的硬度以及薄膜与基底的结合力是影响薄膜真空摩擦学性能的关键因素, 具有较低硬度和良好膜基结合力的薄膜在真空中的摩擦系数更低, 磨损寿命更长^[13]。沉积的 a-C:H 膜以及 Cr、MoS₂ 掺杂的 a-C:H 复合膜的硬度分别为 9.8、14 和 1.54 GPa, 沉积的薄膜结合力分别为 2.4、24 和 2.7 N。可以看出, Cr 掺杂 a-C:H 复合膜具有较高的硬度和膜基结合力, 而 a-C:H 膜硬度居中, 膜基结合力最低。由于厚度在一定程度上也会影响薄膜的真空摩擦学性能, 所以我们对薄膜厚度进行了测试, 发现沉积 a-C:H 膜以及 Cr、MoS₂ 掺杂的 a-C:H 复合膜的厚度差别不大, 分别为 1.43、1.30、1.58 μm , 故薄膜厚度对真空摩擦学性能的影响可以忽略。图 2 为不同 a-C:H 膜的真空摩擦试验曲线, 从图中可以看出, 所有 a-C:H 膜在真空中都表现出非常低的摩擦因数, 约为 0.005, 但薄膜的磨损寿命相差较大, Cr/a-C:H 膜在真空中的磨损寿命仅为 350 s, 而 a-C:H 膜和 MoS₂/a-C:H 膜的磨损寿命均超过了 3 600 s。薄膜的寿命与薄膜硬度、结合力以及并没有直接的关系。膜厚相比较而言, a-C:H 膜的摩擦因数低而稳定, MoS₂/a-C:H 膜的摩擦因数波动较大, 这是由于 MoS₂/a-C:H 膜较软, 薄

膜在滑动过程中, 部分接触点的发生了粘着剥落^[10]。a-C:H 膜是由一定的 sp^2 、 sp^3 C 原子以及少量氢组成的网状结构, 薄膜中的 H 原子以两种形式存在: 键合的氢以及游离的氢, 键合的氢能够饱和薄膜中的 C 键, 在摩擦过程中降低接触对偶间的相互作用, 使得薄膜在惰性气氛中有超低的摩擦因数。在真空中超低的摩擦因数跟 H 饱和薄膜表面 C 原子有关, 薄膜表面氢化的 C 原子间的范德华力, 形成了易滑移层, 有效降低了薄膜表面的化学作用和粘着作用。而薄膜内部不断溢出的 H 随时补充薄膜表面损失的 H 原子, 使得 a-C:H 膜在真空中的磨损寿命较长, 摩擦磨损性能最好^[14]。对于 Cr/a-C:H 膜, Cr 的掺杂破坏了 a-C:H 膜的结构, 使得薄膜中 sp^2 C 含量增加, C-H 含量相对减少^[15], 薄膜在真空中的寿命缩短。故在沉积气压为 5.3×10^{-1} Pa, Ar 和 CH₄ 的气体流量比为 1:1, 单纯溅射石墨靶(溅射电流 12 A)的条件下, 制备的 a-C:H 薄膜真空摩擦学性能最好, 故选择 a-C:H 薄膜来进一步研究转速和摩擦对偶对薄膜真空摩擦学性能的影响。

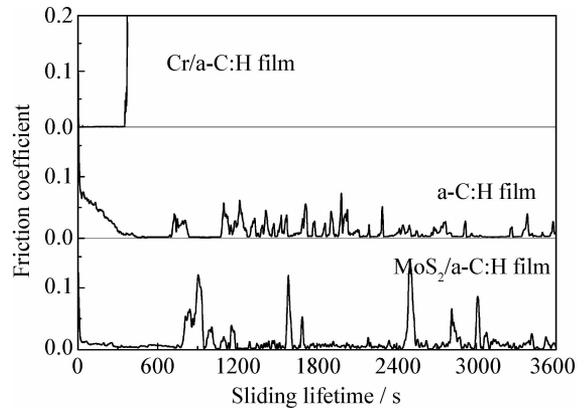


图2 不同 a-C:H 膜的真空摩擦试验曲线

Fig. 2 Vacuum friction curves of different a-C:H films

2.2 对偶对 a-C:H 膜的真空摩擦学性能的影响

图 3 为 a-C:H 膜与不同对偶(GCr15、Si₃N₄、C)对磨时的真空摩擦试验曲线, 由图可知, 对偶材料对薄膜的摩擦因数几乎无影响, 但随着对偶材料硬度的增加, 薄膜的耐磨寿命逐渐缩短。与镀有纯 a-C:H 膜的小球对磨时, 摩擦跑合期相对最长, 薄膜的磨损寿命最短, 约为 70 s。而与 GCr15 对磨时, 薄膜的磨损寿命长达 350 s。文献表明, 对偶表面形成的转移膜是影响 a-C:H

膜摩擦学行为的重要因素^[16-17]。

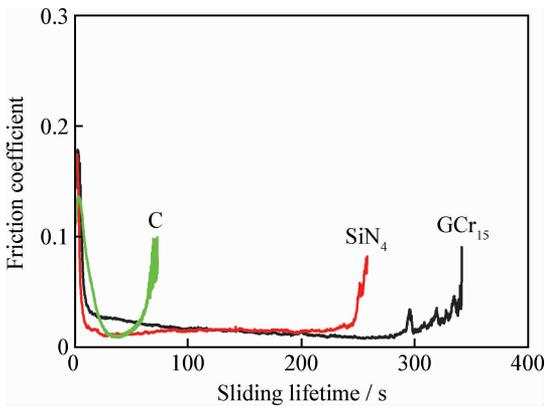


图 3 a-C:H 膜与不同对偶对膜的真空摩擦试验曲线
Fig. 3 Vacuum friction curves of a-C:H films sliding against different counterparts

图 4 为对偶表面的磨痕形貌图, 由图可看出, GCr15 表面磨斑最大, 小球上有明显犁沟出现, 磨损严重, 一定量的磨屑聚集在犁沟中; Si₃N₄ 球只出现了轻微的磨损, 微量的磨屑集中

在磨痕周围和中央; 而镀有纯 a-C:H 膜的小球上 C 膜出现了明显的剥落现象, 有大量磨屑集中在磨斑前方。图 5 为薄膜表面的磨痕形貌图, 可以看出, 与 GCr15 对磨时, 磨痕窄而深; 与 Si₃N₄ 对磨时, 磨痕较宽, 磨痕两侧发生了严重的塑性变形; 与镀有纯 a-C:H 膜的小球对磨时, 磨痕最宽, 出现了明显的犁沟。这是由于 GCr15 硬度相对较低, 故与 C 膜对磨时, 发生严重磨损, 只在赫兹应力最大处出现了磨屑形成的不均匀的转移膜, 薄膜的磨损较少, 因而耐磨寿命长; 而 Si₃N₄ 硬度相对较高, 使得薄膜发生明显的塑性变形, 磨痕两侧基底发生挤压变形, 薄膜发生剥落而粘着在了 Si₃N₄ 的边缘, 摩擦接触区的薄膜因边缘剥落逐渐扩散而失效; 与镀有纯 a-C:H 膜的小球对磨时, 小球上的薄膜由于应力集中而迅速发生应力释放, 导致接触面上产生大量的磨粒, 从而导致薄膜跑合期最长, 同时由于薄膜发生了严重的磨粒磨损, 寿命极短, 磨屑最多^[18-19]。

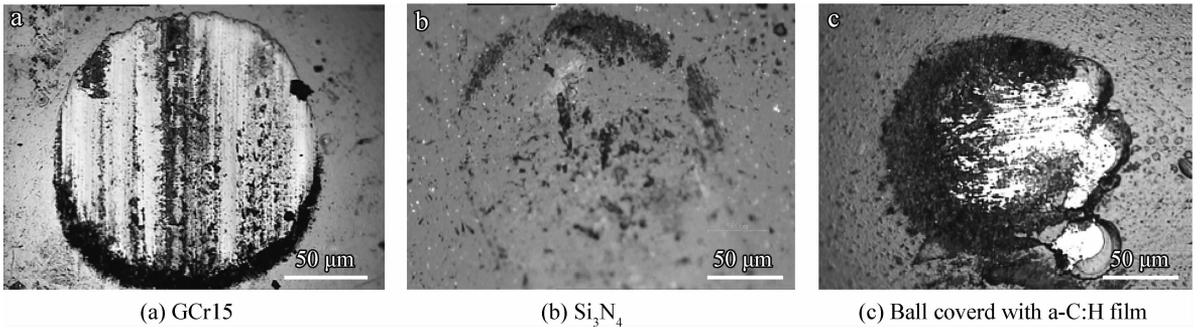


图 4 不同对偶表面的磨痕形貌图
Fig. 4 Morphologies of wear scar on different counterbody materials

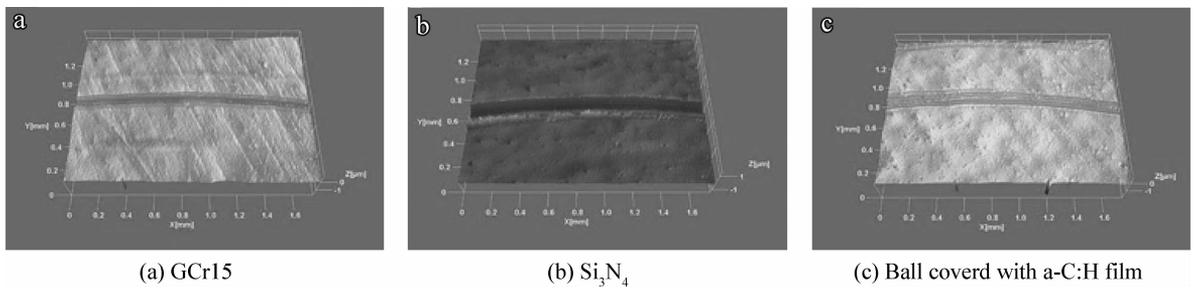


图 5 a-C:H 膜与不同对偶对磨的磨损表面三维形貌图

Fig. 5 3D surface profiles of the wear surfaces of a-C:H films sliding against different counterbody materials

2.3 转速对 a-C:H 膜的真空摩擦学性能的影响

图 6 为不同转速下, a-C:H 膜的真空摩擦试验曲线图。从图中可以看出, 随着转速的增

加, 薄膜跑合期缩短, 寿命也缩短, 但稳定期薄膜的摩擦因数变化不大。在 100 r 时, 薄膜的跑合期长达 1 900 s, 经历约 1 200 s 的稳定期后,

薄膜进入了剧烈磨损期,摩擦因数剧增而且变得不稳定;而转速为 1 000 r 时,薄膜数秒后就进入了稳定期,150 s 后进入剧烈磨损期,薄膜摩擦不稳定,350 s 后失效。图 7 为对偶表面的磨损形貌图,可以看出,小球的磨损半径随转速的增加而增大,磨屑随转速的增加而增加。100 r 时,转移膜均匀,磨痕前方有少量磨屑堆积;500 r 时,转移膜前半部分堆积了大量的磨屑;1 000 r 时,转移膜主要集中在了磨痕的中央,磨屑堆积在了转移膜的一侧。图 8 为不同转速测试条件下,磨痕的表面形貌图,由图可以看出,随着转速的增加,磨痕逐渐变宽变深,由犁沟为主逐渐转变为粘着磨损为主。对于 a-C:H 膜,在摩擦过程中,由于接触表面微观粗糙不平,造成局部温升可达几百度,相对速度越快,同一点摩擦重复几率越高,摩擦产生的热量扩散时间越短,薄膜内部的 H 在摩擦和高温的情况下发生释放,薄膜发生石墨化转变,故而寿命缩短。在低转速时,摩擦接触表面机械互锁、粘着作用明显^[20],形成稳定转移膜需要的时间长,故跑合期较长,对于摩擦接触的单元点来说,与对偶接触的时间间隔比较长,摩擦产生的热能够迅速释放,所以薄膜的磨损比较轻微,耐磨寿命长;高转速下,摩擦接触

的单元点与对偶接触时间间隔缩短,转移膜形成的时间缩短,故跑合期短,随着滑动时间的延长,薄膜表面与对偶接触的微凸体产生了瞬间高温,但这些高温微凸体的面积非常小,所以导致薄膜局部粘着^[21-22],薄膜的摩擦因数升高并且发生很大波动,最后,薄膜由于严重的粘着磨损导致失效。

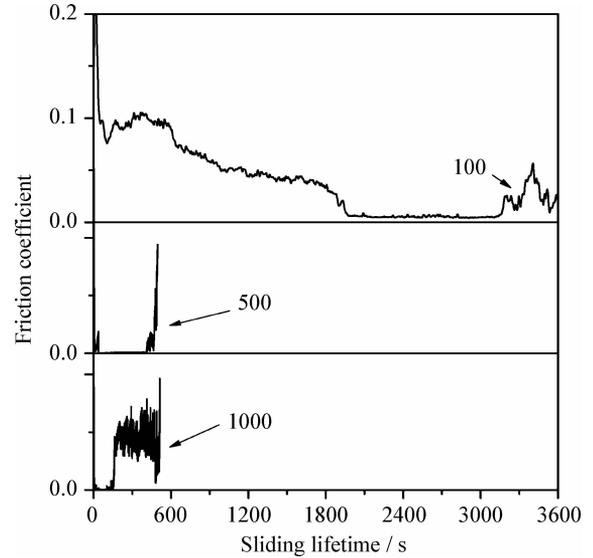


图 6 不同转速下 a-C:H 膜的真空摩擦实验曲线
Fig. 6 Vacuum friction curves of a-C:H films at different rotational speeds

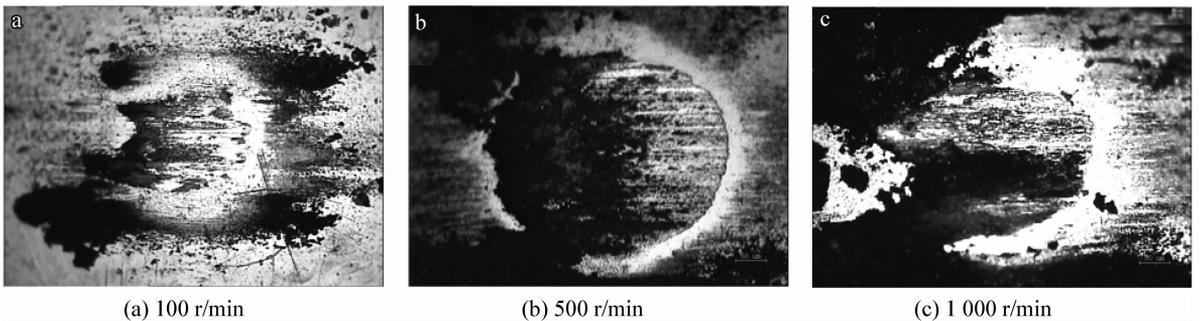


图 7 不同转速下对偶表面的磨损形貌图

Fig. 7 Morphologies of wear scar on the counterpart at different rotational speeds

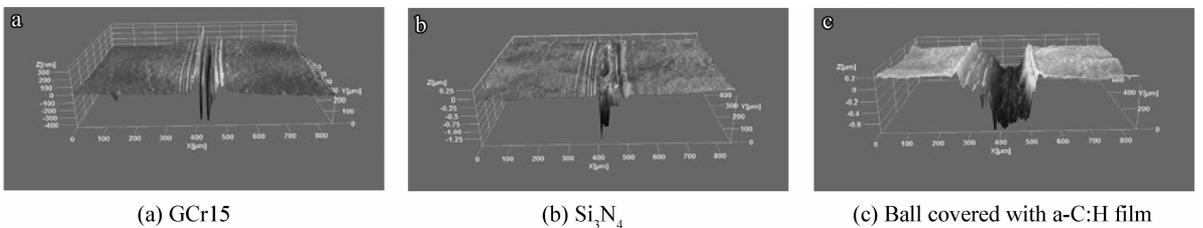


图 8 不同转速下 a-C:H 膜的磨损表面三维形貌图

Fig. 8 3D surface profiles of the wear surfaces of a-C:H films at different rotational speeds

3 结 论

利用中频非平衡磁控溅射制备了 a-C:H 膜,比较了不同掺杂的(Cr,MoS₂)_{a-C:H}膜与纯 a-C:H 膜在真空中的摩擦学行为,并研究了对偶、转速对薄膜真空摩擦学性能的影响,结果表明:

(1) 纯 a-C:H 膜较掺杂 Cr、MoS₂ 的 a-C:H 复合膜在真空中的摩擦学性能好,摩擦因数较 MoS₂/a-C:H 更稳定,耐磨寿命较 Cr/a-C:H 更长。

(2) 不同对偶(GCr15、Si₃N₄ 和 C)与 a-C:H 对磨时,薄膜的摩擦因数几乎没变化,但随着对偶硬度的增加,薄膜的耐磨寿命逐渐降低。

(3) 转速(100、500、1000 r/min)对 a-C:H 膜的摩擦因数影响不大,随着转速的增加,薄膜的耐磨寿命逐渐降低。

参考文献

[1] Roberts E W, Todd M J. Space and vacuum tribology [J]. *Wear*, 1990, 136(1): 157-167.

[2] Tagawa M, Yokota K, Matsumoto K, et al. Space environmental effects on MoS₂ and diamond-like carbon lubricating films; atomic oxygen-induced erosion and its effect on tribological properties [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 202 (4/5/6/7): 1003-10.

[3] Jansen M J, Jones W R. Tribology for space applications [J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 2008, 222(8): 997-1004.

[4] Savan A, Pflüger E, Voumard P, et al. Modern solid lubrication: recent developments and applications of MoS₂ [J]. *Lubrication Science*, 2000, 12(2): 185-203.

[5] Kinoshita H, Yamashita M, Yamaguchi T. Diamond-like amorphous carbon films deposited for field-emission use by upper electrode RF - power controlled super magnetron plasma [J]. *Japanese Journal of Applied Physics (Part 1), Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 2006, 45(10B): 8401-5.

[6] Vanhulsel A, Velasco F, Jacobs, R, et al. DLC solid lubricant coatings on ball bearings for space applications [J]. *Tribology International*, 2007, 40(7): 1186-94.

[7] Fontaine J, Loubet J L, Le Mogne T, et al. Superlow friction of diamond-like carbon films: a relation to viscoplastic properties [J]. *Tribology Letters*, 2004, 17(4): 709-714.

[8] Liu X Q, Jun Y, Hao J y, et al. A near-frictionless and extremely elastic hydrogenated amorphous carbon film with self-assembled dual nanostructure [J]. *Advanced Materials*, DOI: 10.1002/adma. 201200085.

[9] Voevodin A A, Zabinski J S. Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications [J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65 (5): 741-748.

[10] Takeno T, Abe S, Adachi K, et al. Deposition and structural analyses of molybdenum-disulfide (MoS₂) amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) composite coatings [J]. *Diam Relat Mater*, 2010, 19(5/6): 548-552.

[11] Voevodin A A, Bultman J, Zabinski J S. Investigation into three-dimensional laser processing of tribological coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 107(1): 12-19.

[12] Liu X, Wang L, Xue Q. A novel carbon-based solid-liquid duplex lubricating coating with super-high tribological performance for space applications [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 205(8/9): 2738-46.

[13] Neuville S, Matthews A. A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(17): 6619-53.

[14] Erdemir, A. The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, (146-147): 292-297.

[15] Yate L, Martinez-de-Olcoz L, Esteve J, et al. Effect of the bias voltage on the structure of nc-CrC/a-C:H coatings with high carbon content [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(11/12): 2877-83.

[16] Liu Y, Erdemir A, Meletis E. A study of the wear mechanism of diamond-like carbon films [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 82(1/2): 48-56.

[17] Grill A. Tribology of diamondlike carbon and related materials; an updated review [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 94-95: 507-513.

[18] Bai L, Zhang G, Lu Z, et al. Tribological mechanism of hydrogenated amorphous carbon film against pairs: A physical description [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(3): 033521-8.

[19] Xia L, Li G. The frictional behavior of DLC films against bearing steel balls and Si₃N₄ balls in different humid air and vacuum environments [J]. *Wear*, 2008, 264(11/12): 1077-84.

[20] Erdemir A, Donnet C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, DOI: 10.1088/0022-3727/39/18/R01.

[21] Sutter G, Ranc N. Flash temperature measurement during dry friction process at high sliding speed [J]. *Wear*, 2010, 268(11/12): 1237-42.

[22] Le Huu T, Zaidi H, Paulmier D, et al. Transformation of sp³ to sp² sites of diamond like carbon coatings during friction in vacuum and under water vapour environment [J]. *Thin Solid Films*, 1996, 290-291: 126-130.