doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2015.03.008

Cr/WC/DLC 薄膜的多环境摩擦学性能*

王佳凡^{1,2},陈克选¹,王永欣²,吴 吴¹,李金龙²,叶育伟²

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 a. 中国科学院海洋 新材料与应用技术重点实验室, b. 浙江省海洋新材料与应用技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘 要:采用磁控溅射法,在 304 不锈钢上制备 Cr/WC/DLC 多层梯度过渡类金刚石薄膜,利用场发射扫描电子显微镜 (SEM)、拉曼光谱仪(Raman)、纳米压痕仪、划痕测试仪等分析薄膜的微观结构和力学性能,利用 UMT-3 多功能摩擦磨损 试验机考察其在大气、去离子水、发动机油 3 种环境下的摩擦学性能。结果表明:该薄膜的多层梯度设计使其膜基间结合 力得到了有效改善,且硬度高达 32.6 GPa,在 3 种环境下均具有优异的摩擦学性能。在大气环境下,薄膜具有较低的平均 摩擦因数,为 0.094;但具有 3 种环境下最大的磨损率,为 7.86×10⁻⁸ mm³(N•m)⁻¹;在去离子水环境下,薄膜的平均摩擦 因数较高,为 0.124;而其磨损率较低,为 5.26×10⁻⁸ mm³(N•m)⁻¹;在发动机油环境下,固-油复合润滑效应使薄膜具有更 加优异的摩擦学性能,其平均摩擦因数和磨损率均为 3 种环境下的最小值,分别为 0.065 和 4.44×10⁻⁸ mm³(N•m)⁻¹。 关键词:磁控溅射; DLC 膜; 多层梯度薄膜; 摩擦学性能

中图分类号: TG174, 444; TG115, 58 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2015)03-0049-07

Tribological Properties of Cr/WC/DLC Film in Multiple Environments

WANG Jia-fan^{1,2}, CHEN Ke-xuan¹, WANG Yong-xin², WU Hao¹, LI Jin-long², YE Yu-wei² (1. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050; 2a. Key Laboratory of Marine New Materials and Related Technology, 2b. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang)

Abstract: Multilayer gradient diamond – like carbon (Cr/WC/DLC) film was successfully fabricated on 304 stainless steel substrate by using magnetron sputtering technique. Microstructure and mechanical properties of the Cr/WC/DLC film were characterized by SEM, Raman spectroscopy, nanoindentor and scratch tester. Tribological performances of the Cr/WC/DLC film were investigated by UMT-3 multi-functional tribometer in the atmosphere, distilled water and engine oil. The results show that: the design of multilayer gradient transition of the Cr/WC/DLC film makes the hardness of the film amount to 32. 6 GPa, and significantly improves the bonding force between the film and the substrate, and its tribological properties are excellent under the three environments. In the atmosphere, the film shows a lower average friction coefficient and leds to the greatest wear rate , which are 0.094 and 7.86×10⁻⁸ mm³ (N · m)⁻¹. In the water, the film has a higher average friction coefficient of 0.124, and has a lower wear rate of 5.26×10^{-8} mm³ (N · m)⁻¹. In the engine oil, the film has the minimum average friction coefficient and wear rate, which are 0.065 and 4.44×10^{-8} mm³ (N · m)⁻¹, respectively.

Keywords: magnetron sputtering; DLC film; multilayer gradient film; tribological performance

- **收稿日期**: 2014-11-19; **修回日期**: 2015-04-22; **基金项目**: *国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2013CB632302); 国家自然科学 基金(51202261)
- 通讯作者:陈克选(1962-),男(汉),教授,博士;研究方向:材料连接及表面处理设备与工艺;Tel:(0931)2973563;E-mail:chenkx @lut.cn

网络出版日期: 2015-05-07 17: 20; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG. 20150507.1720.008.html

引文格式: 王佳凡, 陈克选, 王永欣, 等. Cr/WC/DLC 薄膜的多环境摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(3): 49-55. Wang J F, Chen K X, Wang Y X, et al. Tribological properties of Cr/WC/DLC film in multiple environments [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(3): 49-55.

0 引 言

类金刚石薄膜(Diamond-like carbon,DLC) 是一种含有金刚石结构(sp³ 键)和石墨结构(sp² 键)的亚稳非晶态物质,碳原子主要以 sp³和 sp² 杂化键结合,由于其具有较高的硬度及优异的摩 擦学性能,在科学和工业领域正获得越来越广泛 的关注^[1-4]。然而,DLC薄膜还具有内应力高、韧 性低、摩擦学行为对环境敏感性强等缺点^[5-7],因 此研究制备有效的类金刚石 DLC 薄膜,使其内 应力大、韧性低、摩擦环境敏感性强等不足得到 明显改善,并探究其不同环境下的摩擦学性能, 具有重要的意义。

蔺增等^[8]预先在不锈钢基底上沉积 Ti/TiN/ TiC 功能梯度膜,借助界面过渡层有效地提高了 DLC 膜的结合力; Wang Y X 等^[9-10]对不同金属 配副、不同沉积靶材功率下的类石墨薄膜在大气 及水环境下的摩擦学性能进行了研究,结果显 示:碳膜中富含的 sp²键结构使薄膜在水环境下 具有优异的摩擦学性能;白越等^[11]在干摩擦、油 和脂润滑条件下对钢与 DLC 薄膜的摩擦学性能 进行研究,发现 DLC 薄膜在油环境下具有更加 优异的摩擦学性能。从已有的研究报道看,对于 DLC 薄膜的研究主要集中在改善其结构,或研究 其在水、油和大气环境下的摩擦学性能,而对制 备有效的类金刚石 DLC 薄膜,降低其内应力,提 高其韧性,并针对多种不同环境下的摩擦学机理 等尚未形成完善的理论体系。

基于以上背景因素,作者设计了多层梯度过 渡层,利用 Cr、WC 做梯度过渡层,DLC 薄膜做工 作层,制备了 Cr/WC/DLC 薄膜。分析了薄膜截 面成分的过渡情况、组织结构、硬度和结合力等, 并对其在大气、水和油环境下的摩擦学行为等方 面进行了研究。

1 材料与方法

1.1 薄膜的制备

薄膜基底材料选用 304 不锈钢片(30 mm× 20 mm×0.625 mm),依次放入丙酮和无水乙醇 中超声波清洗 10 min,氮气吹干后,装入真空腔 样品架,利用豪泽公司 Hazer Flexicoat 1200 的 磁控溅射系统,腔体气压 0.1 Pa,以 Ar 为溅射气 体(流量为 300 cm³),在其上沉积 Cr/WC/DLC 多层梯度过渡类金刚石薄膜。过渡层所用靶材 依次是 Cr 靶(>99.5%)和 WC 靶,工作层所用 靶材为纯石墨靶(>99.999%)。薄膜主要有 Cr 层、WC 层和 DLC 层 3 层构成,其中 Cr/WC 界面 与 WC/DLC 界面均为梯度渐变结构(界面处沉 积工艺参数设置为递增或递减变化,用"→"表 示)。沉积工艺参数见表 1 所示。

表1 沉积工艺参数

Table 1 Parameters of the deposition technolog	зy
--	----

	Layers				
Factors	Cr	Cr/	WC	WC/	DLC
		WC		DLC	
Cr target power/kW	6	6→0	0	0	0
WC target power/kW	0	0→6	6	6→0	0
Graphite target power/kW	0	0	0	0→8	8
Time/h	0.5	0.5	0.5	3	6

1.2 薄膜的表征

采用场发射扫描电子显微镜(FEI-Quanta FEG250)对 304 不锈钢基底试样的截面成分进 行线性扫描表征和摩擦副磨斑形貌观察。利用 Renishaw invia Reflex 型 Raman 光谱仪对样品 进行拉曼光谱分析,采用 Nd:YAG 固体激光器, 波长为 532 nm。采用扫描探针显微镜(Scanning probe microscope, SPM)测量薄膜表面粗糙度。

采用美国 MTS 公司 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,压入深度为 2 000 nm。测试时共选取样品 表面 6 个不同区域的压痕,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 Revetet 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 1~50 N,划痕长度为 3 mm,移动速度为 3 mm/min。

1.3 摩擦学试验

摩擦试验在往复式多功能 UMT-3 摩擦磨 损试验机上进行,环境温度(21±2) °C,相对湿度 (60%±5%),加载载荷5N,频率5Hz,摩擦时间 120 min,摩擦往复距离5mm;摩擦副为Φ3 mm 的 GCr15金属球,硬度为800 HV;摩擦试验环境分 别为室温下不添加任何摩擦介质的大气环境、去离 子水环境、黏度型号 SJ•5W-40 的发动机油环境, 以下分别简称干、水、油环境。为保证试验数据的 真实性,每种环境均重复试验3次。利用 Alpha-Step IQ 台阶仪测绘磨痕深度剖面轮廓,其磨损率 W 根据经典磨损方程,由下面公式获得:

$$W = V/(P \times S) \tag{1}$$

其中,V为磨损体积,mm³;P为法向加载载 荷,N;S为滑动总行程,m;计算得到的W为磨损 率,mm³(N•m)⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的形貌与结构

图 1 为将不锈钢基底样品截面镶嵌抛光后, 通过场发射扫描电子显微镜线性扫描能谱技术 得到的 Cr/WC/DLC 薄膜截面能谱图,通过该图 可以了解薄膜元素成分的过渡情况。由图 1 可 知:Cr/WC/DLC 薄膜的膜厚约为 2.3 μm,从基 底开始,从下至上,薄膜依次主要由 Cr 层、WC 层 及 DLC 工作层组成。Fe 元素信号的出现表明探 测到基底,Ar 元素信号的出现是在刻蚀期间用 Ar⁺ 轰击靶材沉积薄膜及填充腔体的结果。Cr/ WC/DLC 薄膜中相应元素在过渡界面处均呈梯 度渐进变化,保证了成分和性能的平稳过渡,可 降低薄膜在沉积过程中产生的各种应力,提高膜 层质量。





Cr/WC/DLC 薄膜的 SPM 表面粗糙度形貌 如图 2 所示。通常情况下,粗糙表面会导致较高 的摩擦与磨损,其在摩擦过程中,将会在滑动表 面间产生机械咬合,微凸体相互嵌入,引起严重 磨损^[12]。从图中可以看出 Cr/WC/DLC 薄膜表 面虽存在大的针状凸起,但并未出现明显缺陷, 表面相对光滑,较为均匀致密,测试面积 50 μm× 50 μm下,平均表面粗糙度 Ra 为 20.4 nm。



图 2 Cr/WC/DLC 薄膜的 SPM 形貌 Fig. 2 SPM morphology of the Cr/WC/DLC film

拉曼光谱因对碳材料化学键的结构、团簇尺 寸具有良好的分辨能力,成为表征含碳材料最常 用且非破坏性的检测手段之一^[13-16]。图 3 为 Cr/ WC/DLC 薄膜的 Raman 光谱,经 Gaussian 拟合 后,薄膜可分解为一个位于 1 380 cm⁻¹附近的 D 峰和位于 1 560 cm⁻¹附近的 G 峰,通过 D 峰与 G 峰积分面积之比可得 I_D/I_G ,来判断薄膜中 sp² 与 sp³ 的相对含量^[13-16]。由图 3 可知: Cr/WC/DL 薄膜的 $I_D/I_G = 1.12 \approx 1$,可见 Cr/WC/DL 薄膜 具有相对较高的 sp³ 键含量,属于典型的类金刚 石薄膜特征。



图 3 Cr/WC/DLC 薄膜的 Raman 光谱 Fig. 3 Raman spectra of the Cr/WC/DLC film

2.2 薄膜的力学性能

采用连续刚度法,利用纳米压入测试技术,

薄膜的硬度 H 及弹性模量 E 随压入深度变化的 曲线如图 4 所示。

由图可知:薄膜的 H 与 E 均在近表面范围 存在一个近平台区域,由于不锈钢基底较软,受 基底影响薄膜的硬度、弹性模量随着深度的增加 而逐渐降低,该平台区域的硬度及弹性模量值即 为 Cr/WC/DLC 薄膜的硬度及弹性模量,可得其 硬度约为 32.6 GPa,弹性模量约为 284.3 GPa。 结合 Raman 光谱分析可知,薄膜的高硬度与其较 高的 sp³ 杂化键含量有关。





薄膜的 H/E 与 H³/E² 值分别与薄膜的抗弹 性应变失效能力和抗塑性变形能力存在一定联系, 这两个值越大,一定程度上说明薄膜对应的性能就 越好,可作为薄膜耐磨性能的一个辅助指标^[17-19]。 经计算得出 Cr/WC/DLC 薄膜的 H/E 为 0.115> 0.1,H³/E² 值为 0.43>0.1,说明薄膜具有良好的 抗弹性应变失效能力和抗塑性变形能力^[19]。

Cr/WC/DLC 薄膜的结合力测试结果如图 5 所示。通过声波信号可以发现产生开裂的临界 载荷 Lc1 为 21 N,产生鳞状裂纹的 Lc2 为 27 N,





Fig. 5 Indenter track and scratch morphologies of the Cr/WC/DLC film

最后在 Lc3 为 41 N 处产生剥离失效。而当不采 用过渡层时,由于薄膜内应力较大等原因,薄膜 发生了翘皮脱落现象,如图 6 所示。由此可知: Cr/WC/DLC 薄膜的多层梯度设计可有效释放薄 膜内应力,使薄膜与不锈钢基底间不易产生脆性 初始裂纹进而影响其摩擦学性能。



图 6 无过渡层 DLC 薄膜的宏观形貌

Fig. 6 Macro morphologies of the DLC films without transition layers

2.3 薄膜的摩擦学性能

图 7(a)为 Cr/WC/DLC 薄膜在干、水、油环 境下的摩擦因数。由图可知:摩擦因数在水介质 下最大,干摩擦下次之,油环境下最小。由表面 轮廓仪测绘磨痕轮廓并计算磨损率,得到薄膜在 3 种环境下的磨痕横截面轮廓曲线(图 7(b))及体 积磨损率柱状图(图 9(b))。由图可知:薄膜在3 种 环境下的体积磨损率均为 10⁻⁸ mm³ (N•m)⁻¹量 级,磨痕均较浅,磨损轻微,说明沉积 Cr/WC/DLC 薄膜在多环境工况下均具有良好的抗磨效果。结 合磨痕深度及宽度,发现对于磨损状况,干摩擦

下最大、水介质下次之,油环境下最小。

将摩擦副小球的磨斑进行 SEM 观察,并将 磨斑面中心(圆中白线圈)进行 Raman 光谱分析, 如图 8 所示。



图 7 Cr/WC/DLC 薄膜在不同环境下的摩擦因数及磨痕轮廓曲线

Fig. 7 Friction coefficient and profile curves of the wear tracks of the Cr/WC/DLC film under different environments





Fig. 8 Morphologies and Raman spectra of the wear scars of friction ball under different enviorments

结果发现:在干摩擦及水介质下的摩擦副小球磨 斑面上的 Raman 光谱具有典型的石墨化特征,且 干摩擦下较为明显(干摩擦下:*I*_D/*I*_G=2.856;水 介质下: *I*_D/*I*_G=1.238;油环境下不明显)。在干 摩擦条件下,随滑动时间进行,Cr/WC/DLC 薄膜 的摩擦因数呈降低趋势,并最后趋于稳定,结合 摩擦副小球磨斑 Raman 分析结果,分析认为主要 为石墨化转移膜润滑机制。随摩擦时间进行,摩 擦界面处形成的低剪切强度石墨化转移膜,有效 降低了薄膜的摩擦因数,这与文献报道形成的转 移膜理论相一致^[20-21],而较多的转移膜又导致较 高的磨损率,使其在干摩擦下磨损率最大。

在水环境介质下,随摩擦的进行,摩擦因数 呈上升趋势并最后趋于稳定,其摩擦因数表现为 3种环境下最大,分析认为水粘度较低,流动性好, 不易形成转移膜,导致摩擦因数较高,而多层梯度 结构设计可有效抵制介质渗透而产生的腐蚀失效, 其磨损率较低,为 5.26×10⁻⁸ mm³(N•m)⁻¹。油 介质下,薄膜摩擦因数表现为 3 种环境下最低,经 历磨合阶段后,摩擦因数曲线变得非常平稳、波动 较小,分析认为油的弹性润滑性能较好,固-油复 合润滑使薄膜在发动机油环境中表现出更低的摩 擦因数及磨损率,具有更优异的摩擦学性能。

图 9(a)为在干、水、油环境下 304 不锈钢基 底和沉积 Cr/WC/DLC 薄膜后的平均摩擦因数。 结果显示:在 3 种不同摩擦环境下,沉积 Cr/WC/ DLC 薄膜后样品的平均摩擦因数均比未镀膜的 304 不锈钢基底样品的小,而在干、水摩擦环境下 降低显著,分别降低了 80.42%和 64.95%;油环 境下降低了 38.69%。经表面轮廓仪测绘磨痕轮 廓并计算磨损率,得到 3 种不同环境下 304 不锈 钢基底沉积 Cr/WC/DLC 薄膜前后的体积磨损 率,如图 9(b)所示。由图可知:在 3 种不同环境 下,沉积 Cr/WC/DLC 薄膜后,磨损率均大幅度 降低,在干、水环境下甚至降低了 3 个数量级,在 油环境下降低了 1 个数量级。因此,在 304 不锈 钢表面镀 Cr/WC/DLC 薄膜后,其抗摩擦磨损性 能显著提高。



图 9 Cr/WC/DLC 薄膜及 304 不锈钢基底在不同环境下的平均摩擦因数及体积磨损率 Fig. 9 Average friction coefficient and wear rates of the Cr/WC/DLC film and 304 stainless steel substrate under different environments

3 结 论

(1) Cr/WC/DLC 薄膜的多层梯度过渡设计 使其硬度高达 32.6 GPa,且具有较高的膜基间结 合力。

 (2) Cr/WC/DLC 薄膜在干、水、油 3 种环境 下均具有优异的摩擦磨损性能,平均摩擦因数为
 0.094、0.124 和 0.06,磨损率为 10⁻⁸ mm³ (N • m)⁻¹ 数量级。

(3) 在干、水、油摩擦环境下,与 304 基体材料

相比,Cr/WC/DLC薄膜的摩擦因数及磨损率均显 著降低,摩擦因数分别降低了80.42%、64.95%及 38.69%;磨损率分别降低了3、3和1个数量级。

参考文献

- Robertson J. Diamond-like amorphous carbon [J]. Materials Science and Engineering R, 2002, 37(4/5/6): 129-281.
- [2] Erdemir A, Donnet C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39(18): 311-327.
- [3] He'au C. DLC films in mechanical and manufacturing in-

dustry [J]. Tribology of Diamond - Like Carbon Films, 2008: 469-483.

- [4] 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 J B, Wang L P, Xue Q J. Progress in strengthening and toughening carbon based films [J]. China Surface Engineering, 2014, 27(6): 4-27 (in Chinese).
- [5] Chen L Yih, Hong Franklin Chau-Nan. Diamond-like carbon nanocomposite films [J]. Applied Physics Letters, 2003, 82 (20): 3526-8.
- [6] Meng W J, Gillispie B A. Mechanical properties of Ti-containing and W - containing diamond - like carbon coatings
 [J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84(8): 4314-21.
- [7] Kalin M, Vizintin J. Differences in the tribological mechanisms when using non-doped, metal-doped (Ti, WC), and non-metal-doped (Si) diamond-like carbon against steel under boundary lubrication, with and without oil additives [J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4): 2734-47.
- [8] 蔺增,巴德纯,王志,等.基于 RFPECVD 方法不锈钢上 沉积类金刚石薄膜的机械与摩擦特性[J].真空科学与技 术学报,2014,24(1):77-80.

Lin Z, Ba D C, Wang Z, et al. Mechanical and tribological properties of diamond-like carbon films on stainless steel grown by RF plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2014, 24(1): 77-80 (in Chinese).

- [9] Wang Y X, Wang L P, Li J L. et al. Tribological properties of graphite-like carbon coatings coupling with different metals in ambient air and water [J]. Tribology International, 2013, 60: 147-155.
- [10] Wang Y X, Li J L, Shan L, et al. Tribological performances of the graphite-like carbon films deposited with different target powers in ambient air and distilled water [J]. Tribology International, 2014, 73: 17-24.
- [11] 白越,黄敦新,曹萍,等. 类金刚石薄膜在干摩擦、油和脂 润滑条件下的摩擦学性能分析 [J]. 真空科学与技术学报, 2011,31(5):555-559.

Bai Y, Huang D X, Cao P, et al. Tribological characteristics of diamond-like carbon films in lubricants of oil and greases [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2011, 31(5): 555-559 (in Chinese).

- [12] Holmberg Kenneth, Ronkainen Helena, Laukkanen Anssi, et al. Friction and wear of coated surfaces-scales, modeling and simulation of tribomechanisms [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202(4/5/6/7): 1034-49.
- [13] Zhao Q, Wagner H Daniel. Raman spectroscopy of carbon -nanotube-based composites [J]. Philosophical Transactions of The Royal Society A - Mathematical Physical and Engineering Sciences. 2004, 362(1824): 2407-24.
- [14] Ferrari A C, Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond-like carbon [J].
 Physical Review B, 2001, 64: 0754141.
- [15] Casiraghi C, Ferrari A C, Robertson J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbon [J]. Physical Review B, 2005, 72(8): 085401.
- [16] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. Physical Review B, 2000, 61(20): 14095-107.
- [17] Bao Y W, Wang W, Zhou Y C. Investigation of the relationship between elastic modulus and hardness based on depth-sensing indentation measurements [J]. Acta Materialia, 2004, 52(18): 5397-404.
- [18] Leyland A, Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour [J]. Wear, 2000, 246(1/ 2): 1-11.
- [19] Musil J, Jilek R, Meissner M, et al. Two-phase single layer Al—O—N nanocomposite films with enhanced resistance to cracking [J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(19/20): 4230-4.
- [20] Liu Y, Erdemir A, Meletis E I. An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 1996, 86-87: 564-568.
- [21] Voevodin A A, Phelps A W, Zabinski J S, et al. Friction induced phase transformation of pulsed laser deposited diamond-like carbon [J]. Diamond and Related Materials, 1996, 5(11): 1264-9.

(责任编辑:黄艳斐)