

文章编号: 1673-5196(2018)04-0011-05

含氢类富勒烯碳膜在不同润滑介质下的摩擦学性能

蒙燕林¹, 凌 晓², 王 彦²

(1. 甘肃省特种设备安全技术检查中心, 甘肃 兰州 730000; 2. 兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 利用等离子体增强化学气相沉积技术, 在钢球和硅基底上制备含氢类富勒烯碳膜(FL-C:H), 并利用拉曼光谱仪、X 射线光电子能谱仪(XPS)、场发射高分辨透射电子显微镜(HRTEM)以及纳米压痕仪等手段分析了 FL-C:H 薄膜的结构和力学性能, 并通过摩擦磨损试验机、三维表面轮廓仪和光学显微镜研究了在 PAO6 和发动机油的润滑介质下 FL-C:H 薄膜对摩时的摩擦学性能。结果表明: 在 PAO6 和发动机油作为润滑介质下 FL-C:H 薄膜与 FL-C:H 薄膜对摩具有较低的摩擦系数和磨损率, 能够起到更好得润滑作用。

关键词: 含氢类富勒烯薄膜; 摩擦学性能; 低摩擦; 低磨损

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A

Tribological behavior of fullerene-like hydrogenated carbon film lubricated with different lubricants

MENG Yan-lin¹, LING Xiao², WANG Yan²

(1. Gansu Special Equipment Safety Technology Inspection Center, Lanzhou 730000; 2. College of Petrochemical Technology, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: Fullerene-like hydrogenated carbon (FL-C:H) film was prepared on Si substrate and steel ball by using the technique of plasma-enhanced chemical vapor deposition. The structure and mechanical properties of the film were investigated by Raman spectrometry X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), field emission high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and nanoindenter. The tribological properties of friction of FL-C:H/FL-C:H film couples against each other were investigated in the case of PAO6 and engine oil as lubricants with tribometer, 3-D surface profilometry and optical microscope. The result showed that the FL-C:H/FL-C:H couples would exhibit a low coefficient of friction and wear rate with PAO6 and engine oil as lubricants, achieving better lubrication.

Key words: fullerene-like hydrogenated carbon film; tribological performance; low friction; low wear

随着化工机械系统的高精密化、高集成化、高效化、高可靠性发展, 化工机械系统中运动部件的表面效应和界面效应越来越突出, 对于摩擦磨损性能的控制要求也越来越苛刻。据统计资料显示, 近 1/3 的一次性能源用于克服摩擦, 且 50% 以上机械装备的恶性事故起因于润滑失效和过度磨损^[1]。润滑材料技术是降低摩擦、减小或避免磨损、延长设备寿命、提高工作效率的最有效手段。固体润滑是利用固体粉末、薄膜或复合材料等代替润滑油(脂)来隔离相互接触的摩擦面, 依靠固体润滑剂材料本身或其

转移膜的低剪切特性, 以达到减少运动副间的摩擦和磨损的目的。而固体润滑薄膜技术的特点是保持零件材料的固有强度和尺寸特征, 又赋予摩擦表面所要求的低摩擦耐磨损性能。固体润滑薄膜一般分为无机硬质薄膜材料和有机软质薄膜材料。有机软质薄膜材料难以满足重型零部件的应用要求。常用无机硬质固体润滑薄膜材料如 MoS₂, Ag, 石墨, 类金刚石碳膜(DLC)等。与传统 DLC 相比, 含氢类富勒烯结构碳薄膜(FL-C:H)具有更加优异的力学和摩擦性能, 被认为是下一代新型固体润滑薄膜材料技术^[2-3]。FL-C:H 薄膜与众不同的力学以及摩擦性能与其特殊的微观结构密切相关, 即薄膜微观结构中存在大量的弯曲石墨片, 这是在沉积过程中在薄膜中形成五元或七元碳环而导致平面六元环结构弯

收稿日期: 2017-12-05

基金项目: 甘肃省科技支撑计划(1604GKCA022)

作者简介: 蒙燕林(1969-), 女, 甘肃酒泉人, 工程师。

曲.由于含氢类富勒烯弯曲结构将碳薄膜平面二维 sp^2 杂化碳网络的强度扩展到三维,阻止层间滑移和可逆键旋转/键角偏转引起的键断裂,从而抑制了表面悬键的产生,弱化了摩擦剪切阻力.而 PAO6 和发动机油作为最常用的润滑油,在化工行业有着广泛的应用.其中 PAO6 油具有高热氧化稳定性、好的低温流动性、优异的热安定性以及低的挥发性等,是一种优越的润滑油基础油.

本实验在研究 FL-C:H 薄膜对摩中,分别添加 PAO6 和发动机油,以获得更加优异的减摩抗磨性能.旨在探讨 PAO6 和发动机油作为润滑介质下,在 FL-C:H 薄膜对摩下的摩擦磨损机理,为将来的实际应用提供相应理论依据.

1 实验

实验所用的含氢类富勒烯碳薄膜(FL-C:H)以 CH_4 为气源,利用等离子体增强化学气相沉积技术制备在硅基底和钢球上,作为基底的钢球直径为 6 mm.为了提高 FL-C:H 和基底的结合力,所有的硅基底和钢球都用无水乙醇和丙酮超声清洗 20 min,并放置于真空腔内.在制备之前,真空腔预抽到 1×10^{-3} Pa,然后在 5 Pa 的压力下利用氩气放电清洗不锈钢基底 30 min 以清除表面的毛刺和氧化物.薄膜的制备条件为: CH_4 的流量为固定值 15 SCCM,基底偏压为 -900 V,气压为 16 Pa,沉积时间 120 min.发动机油选用埃克森美孚公司生产的速霸 1000.

采用法国 JY 公司的 LABRAMN HR800 型拉曼光谱仪(Raman)表征薄膜中的结构特征,光源为氩离子激光器,激发波长 532 nm,拉曼光谱在 $1\ 000 \sim 2\ 000\ cm^{-1}$ 测量;采用美国 Thermo Scientific 公司制造的 Escalab 250Xi 多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS)测量薄膜中碳元素的电子结合能和薄膜成分(激发光源为 Al-K α ,通过能量为 20 eV);采用美国 FEI 公司制造的 Tecnai F30 型场发射高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对薄膜的微观结构进行分析,加速电压为 300 kV,分辨率为 0.14 nm.样品的制备方法如下:在单晶 NaCl 表面沉积约 20 nm 厚的 FL-C:H 薄膜,利用去离子水溶解 NaCl 晶体使得薄膜悬浮在液体上,利用铜网直接将悬浮的薄膜捞起,晾干后直接送入真空室进行观察.采用美国 Hysitron 公司制造的 TI-950 TriboIndenter 型纳米力学探针测定薄膜的硬度和弹性模量,为了消除基底的影响,压入深度为薄膜厚度的 1/10,每个样品测试 5 次,取平均值.薄膜摩擦学性能评价采用美国

Bruker-CETR 公司的 UMT-3 tribometer 型摩擦磨损试验机,测量参数:载荷为 5 N,频率为 3 Hz,振幅为 5 mm,摩擦时间为 60 min,温度为 $(25 \pm 3)\ ^\circ C$,湿度为 $(30 \pm 5)\ %$.采用日本生产的 DP73 奥林巴斯光学显微镜和美国 ZYGO 公司生产的 Nexview 型三维表面轮廓仪观察试样磨损表面形貌.

2 结果与讨论

2.1 硅基底上 FL-C:H 的结构

由于拉曼光谱可以对不同的微观结构进行区分,因而成为分析 FL-C:H 的较为常用的手段^[4-5].图 1 为硅基底上 FL-C:H 的拉曼光谱图,从图中可以看出,所沉积的薄膜通过高斯分解后在 $1\ 200$ 、 $1\ 370$ 、 $1\ 490$ 、 $1\ 560\ cm^{-1}$ 出现 4 个明显的尖峰,分别标记为 $7A_1$ 、 $6A_{1g}$ 、 $5A_1$ 和 $6E_{2g}$.其中 $1\ 560\ cm^{-1}$ 附近的特征峰是石墨峰,简称 G 峰; $1\ 370\ cm^{-1}$ 处的特征峰是无序碳所引起的,简称 D 峰.这与典型的含有 sp^2 和 sp^3 混合结构的 DLC 膜相对应.而 $1\ 200$ 、 $1\ 490\ cm^{-1}$ 处的 2 个峰被认为是 FL-C:H 中所特有的富勒烯或洋葱结构.

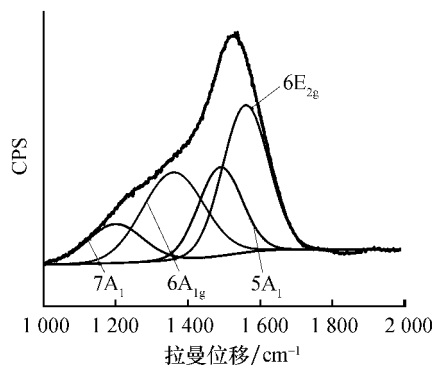


图 1 FL-C:H 薄膜的 Raman 谱图

Fig.1 Raman spectrum of FL-C:H film

图 2 为 FL-C:H 薄膜的 XPS C_{1s} 图谱.由图可以看出,薄膜的 C_{1s} 图谱在 284.6 eV 处出现一个不对称的宽峰.通过高斯拟合,可以将其分解为位于

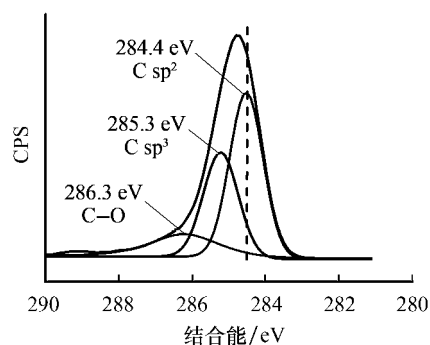


图 2 FL-C:H 薄膜的 XPS C_{1s} 谱图

Fig.2 XPS C_{1s} spectrum of FL-C:H film

284.4、285.3、286.3 eV 的 3 个尖峰,分别标记为 sp^2 杂化的碳原子、 sp^3 杂化的碳原子和 C—O 键。C—O 键则由于 FL-C:H 薄膜暴露于空气中,通过物理和化学吸附氧而导致形成。同时还可以看出 FL-C:H 薄膜具有高的 sp^2 杂化的碳原子。

图 3 是 FL-C:H 薄膜的 HRTEM 照片,可以看到卷曲的纳米级石墨片镶嵌在非晶碳的网络中,这表明由 sp^2 杂化碳组成的平面石墨结构发生了弯曲,这些弯曲的石墨面形成一个“指纹”结构,并由 sp^3 杂化碳连接起来,形成一个三维网状结构。

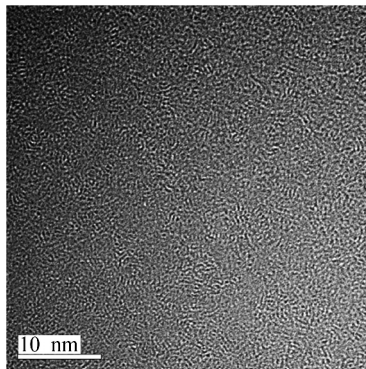


图 3 FL-C:H 薄膜的 HRTEM 照片
Fig.3 HRTEM image of FL-C:H film

图 4 是由纳米压入获得的 FL-C:H 薄膜的加载-卸载曲线,可以计算出 FL-C:H 薄膜的弹性模量为 141.95 GPa,硬度为 20.01 GPa。根据 $R = (d_{max} - d_{res})/d_{max}$,其中, d_{max} 为最大加载荷时的位移, d_{res} 为卸载后薄膜的残余位移,计算得到 FL-C:H 薄膜的弹性回复高达 82%^[6]。这表明所制备的 FL-C:H 薄膜具有优异的力学性能。

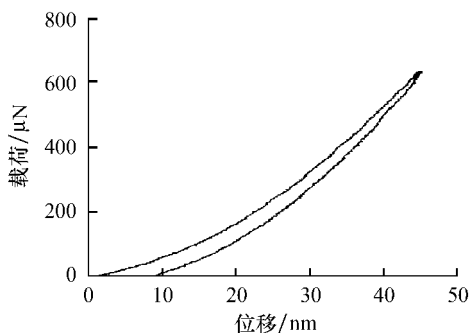


图 4 由纳米压入获得的 FL-C:H 薄膜的加载-卸载曲线

Fig.4 Loading-unloading curves of FL-C:H film obtained with nano-indentation

2.2 摩擦学性能

图 5 为不同润滑介质下 FL-C:H 薄膜的摩擦系数随时间变化曲线。可以看出,在钢球与 FL-C:H 薄膜接触时,具有最高的摩擦系数,为 0.076。当 FL-C:

H 薄膜与 FL-C:H 薄膜在 PAO6 油的润滑作用下接触时,薄膜具有最低的摩擦系数,为 0.038。而当 FL-C:H 薄膜与 FL-C:H 薄膜在发动机油的润滑作用下接触时,薄膜摩擦系数仅略高于 PAO6 油条件,为 0.043。相比于钢球直接与 FL-C:H 薄膜接触,后二者的摩擦系数有了大幅度的降低,分别降低 50%和 43%。并且从图中还可以看出,在摩擦过程的后期,FL-C:H 薄膜与 FL-C:H 薄膜分别在 PAO6 和发动机油的作用下接触摩擦系数波动明显比钢球与 FL-C:H 薄膜接触小。

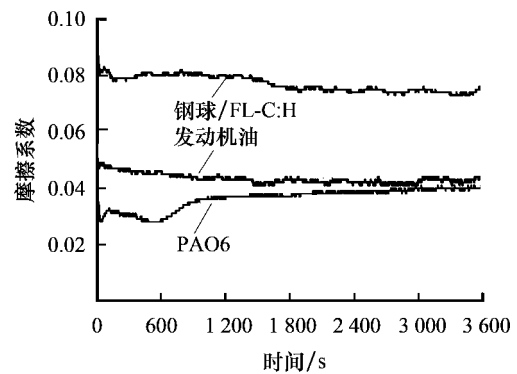


图 5 FL-C:H 薄膜在不同润滑介质下摩擦系数随滑动时间变化的关系曲线

Fig.5 Dependence of friction coefficients of FL-C:H film on sliding time under different lubricants

图 6 为摩擦试验后球体表面磨斑的三维表面轮廓图和奥林巴斯光学显微镜图。图 6a、6d 分别为钢球与 FL-C:H 薄膜接触后钢球表面磨斑三维表面轮廓图和奥林巴斯光学显微镜图,可以看到在磨斑周围产生了较多的磨屑。这表明薄膜的磨损在此条件下比较严重,这也是引起图 5 中摩擦系数波动的一个原因。图 6d 显示钢球表面遭受了严重的破坏且产生了大量的犁沟。图 6b、6e 分别为发动机油润滑下 FL-C:H 与 FL-C:H 薄膜对摩后球体表面磨斑三维表面轮廓图和奥林巴斯光学显微镜图,可以明显看出,磨斑面积相比于钢球与 FL-C:H 薄膜接触明显减小,且磨斑周围几乎没有磨屑产生。分析图 6c、6f 也可以得到和图 6a、6d 相同的结果。这也与图 5 摩擦系数随滑动时间变化的关系曲线相吻合。

图 7 为钢球与 FL-C:H 薄膜对摩、发动机油润滑下 FL-C:H 与 FL-C:H 薄膜对摩以及 PAO6 油润滑下 FL-C:H 与 FL-C:H 薄膜对摩后的三维轮廓截面图。从图中可以看出摩擦后硅基底上 FL-C:H 薄膜磨损最严重的是钢球与 FL-C:H 薄膜,其次为发动机油润滑下 FL-C:H 与 FL-C:H 薄膜,而磨损最小的为 PAO6 油润滑下 FL-C:H 与

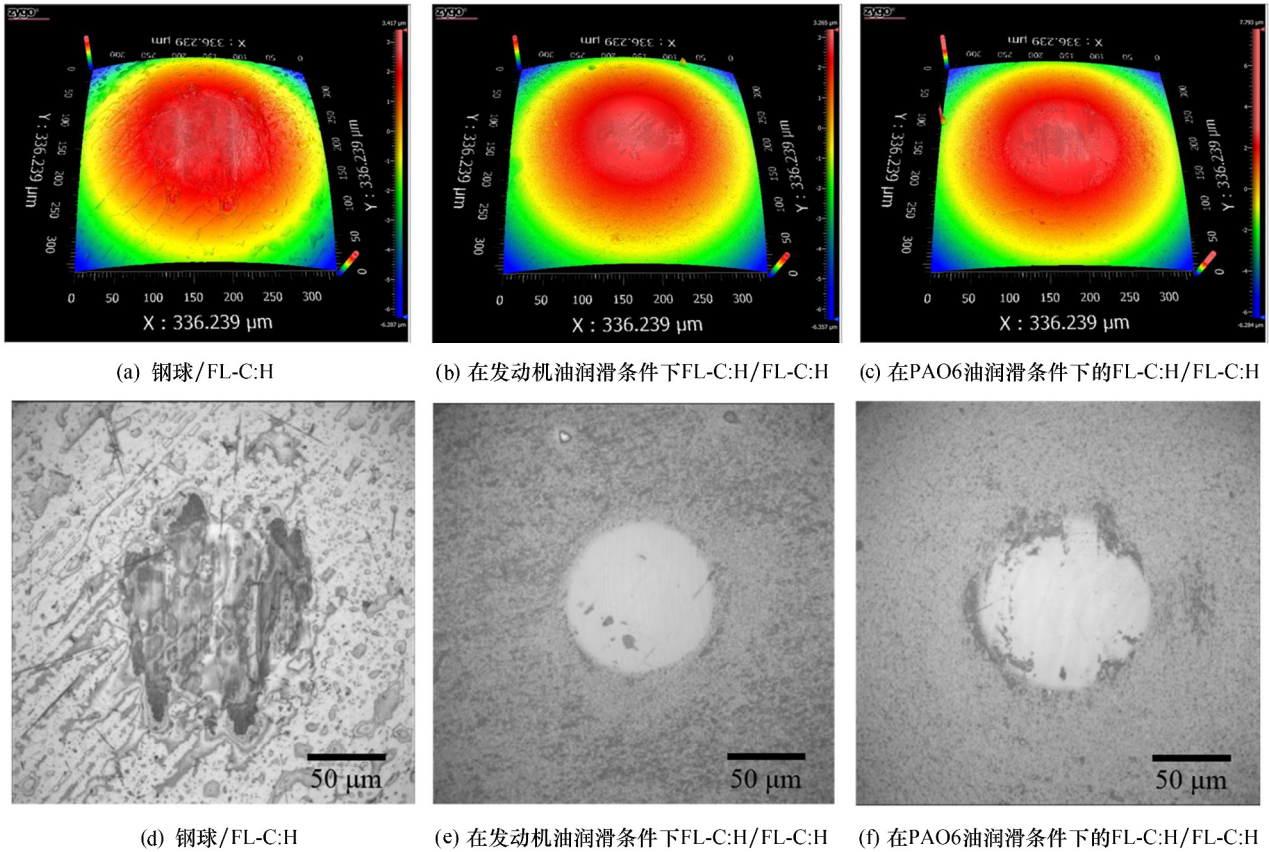


图 6 不同润滑介质下球体磨斑的奥林巴斯图和三维表面轮廓图

Fig.6 The Olympus images and 3-D surface profiles of wear-spot on spheroid lubricated surfaces of the with different lubricants

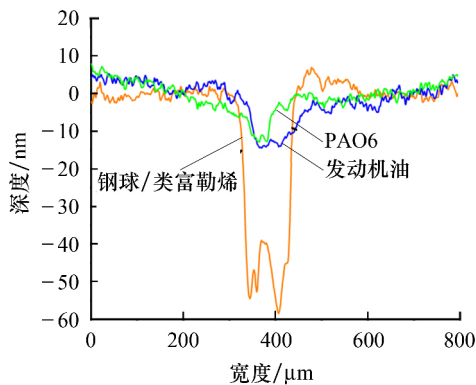


图 7 在不同润滑介质下摩擦后 FL-C:H 薄膜磨痕的三维轮廓截面图

Fig.7 Sectional view of 3-D profiles of wear tracks on FL-C:H film lubricated with different lubricants

FL-C:H 薄膜,其磨损深度分别为 58、15、13 nm,相应磨损率分别为 1.14×10^{-9} 、 3.36×10^{-10} 、 $2.23 \times 10^{-10} \text{ mm}^3/\text{Nm}$.

FL-C:H 薄膜在润滑介质条件下摩擦学性能得到显著的提高,是由于固体薄膜和润滑介质起到了复合润滑作用.FL-C:H 薄膜的硬度达 20.01 GPa,提供了高的承载能力和屈服强度,降低了摩擦系数;

而其表面涂覆的液体润滑介质则提供了高的抗塑性变形能力和剪切强度,减少了黏附作用和犁沟的产生^[7].此外,FL-C:H 薄膜具有良好的化学惰性,而在 FL-C:H 薄膜表面涂覆液体润滑介质,既可以达到隔绝 FL-C:H 薄膜与环境的直接接触,降低其对环境的依赖性,又可为固体润滑剂起到承载作用,这种双效润滑会同时起到降低摩擦、延长使用寿命的作用.从而使得 FL-C:H 薄膜具有较低的摩擦系数以及良好的抗磨性能.

3 结论

研究了在 PAO6 和发动机油作为润滑介质条件下含氢类富勒烯碳膜对摩时的摩擦学性能,得到了如下几点结论:

1) FL-C:H 薄膜与 FL-C:H 薄膜在 PAO6 和发动机油的润滑作用下摩擦系数相比于钢球与 FL-C:H 薄膜直接接触的摩擦系数,分别降低了 50%和 43%.

2) FL-C:H 薄膜与 FL-C:H 薄膜在 PAO6 和发动机油的润滑作用下磨损率相比于钢球与 FL-C:H 薄膜直接接触的磨损率,分别降低了 80%

和 71%。

3) PAO6 和发动机油作为润滑介质下 FL-C:H 薄膜与 FL-C:H 薄膜对摩具有较低的摩擦系数和磨损率,能够起到更好得润滑作用。

参考文献:

- [1] 温诗铸,黄平.摩擦学原理[M].北京:清华大学出版社,2012.
- [2] WANG Y, LING X, WANG Y F, *et al.* Probing the effect of doped F and N on the structures and properties of fullerene-like hydrogenated carbon films [J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, 79: 32-37.
- [3] WANG Y, LING X, WANG Y F, *et al.* The tribological behaviors between fullerene-like hydrogenated carbon films produced on Si substrates, steel and Si₃N₄ balls [J]. *Tribology International*, 2017, 115: 518-524.
- [4] WANG J J, PU J B, ZHANG G A, *et al.* Architecture of super-thick diamond-like carbon films with excellent high temperature wear resistance [J]. *Tribology International*, 2015, 81: 129-138.
- [5] WANG X, WANG P, YANG S R, *et al.* Tribological behaviors of fullerene-like hydrogenated carbon (FL-C:H) film in different atmospheres sliding against Si₃N₄ ball [J]. *Wear*, 2008, 265 (11/12): 1708-1713.
- [6] WANG Q, WANG C B, WANG Z, *et al.* Fullerene nanostructure-induced excellent mechanical properties in hydrogenated amorphous carbon [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(14): 141902(1-3).
- [7] 陈玮,张晔. MoS₂ 基复合润滑薄膜的制备及其摩擦性能 [J]. *机械工程材料*, 2008, 32(8): 47-49.