

不同金属基体上 W-C:H 溅射薄膜的摩擦学性能

郑军¹ 周晖¹ 杨拉毛草¹ 张延帅¹ 翟广泉²

(1 兰州空间技术物理研究所,真空技术与物理重点实验室,兰州 730000)

(2 北京空间机电研究所,北京 100094)

文 摘 采用非平衡磁控溅射技术在 40Cr、9Cr18、GCr15、TC4 及 LY12 等 5 种金属基体上沉积了钨掺杂含氢类金刚石(W-C:H)薄膜。采用 Raman 光谱仪、扫描电子显微镜、纳米硬度计及纳米划痕仪分别测试了薄膜的微观结构、厚度、硬度及附着力,采用球-盘摩擦试验机及光学轮廓仪分别在干摩擦和 PEPE 脂润滑条件下评价了 5 种金属材料基体上薄膜的摩擦磨损性能。薄膜性能测试结果显示,该厚度为 1 μm 的薄膜具有典型的类金刚石结构,硬度与弹性模量分别为 11.56 和 128.34 GPa,附着力为 645 mN;摩擦试验结果显示,在干摩擦条件下几种金属基体表面 W-C:H 薄膜的摩擦因数和磨损率差别比较显著,而在脂润滑条件下基体材料的影响较小;与干摩擦条件相比,脂润滑条件下薄膜的磨损可减少 60%~75%;在干摩擦与脂润滑条件下,9Cr18 与 40Cr 基体上的 W-C:H 薄膜摩擦体系分别具有最小的磨损率 $1.71 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 及 $4.55 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。

关键词 W-C:H 薄膜,摩擦学,PEPE 润滑脂,力学性能,非平衡磁控溅射

中图分类号:TH117.1

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.01.015

Tribological Properties of Sputtered W-C:H Films on Several Metallic Substrates

ZHENG Jun¹ ZHOU Hui¹ YANG Lamaocao¹ ZHANG Yanshuai¹ ZHAI Guangquan²

(1 Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000)

(2 Beijing Institute of Space Machinery and Electronics, Beijing 100094)

Abstract Tungsten doped hydrogenated diamond-like carbon films (W-C:H) were deposited on 40Cr, 9Cr18, GCr15, TC4 and LY12 substrates with the unbalanced magnetron sputtering method. The surface morphology, microstructure, microhardness, adhesion, and tribological properties of the films were characterized by scanning electron microscope (SEM), Raman spectroscopy, nano-hardness/scratch tester, and ball-on-disk tribo-meter respectively. The effect of different substrate materials on tribological properties of the deposited films were studied under dry friction and PEPE grease lubrication conditions. Films quality testing results shows the films with 1 μm thickness have typical diamond-like structures and exhibit high hardness 11.56 GPa, elastic modulus 128.34 GPa, and good adhesion 645 mN. Tribological test results show that the friction coefficient and wear rate of the films deposited on several metal substrates are significant different in dry sliding, and the substrate effect is smaller under grease lubrication. Compared with the friction results in dry sliding, the wear under grease lubrication can reduce 60% to 75%. The W-C:H films deposited on 9Cr18 and 40Cr substrates provide the minimum wear rate of $1.71 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ and $4.55 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ in dry sliding and grease lubrication respectively.

Key words W-C:H films, Tribology, PEPE lubricant, Mechanical properties, Unbalanced magnetron sputtering

0 引言

近年来,类金刚石薄膜(DLC)以其良好的力学性能和化学稳定性,被广泛用于改善运动机构的摩擦学性能,通过掺杂金属元素如 Cr、Si、Ti、W 等可进一步

优化 DLC 薄膜的力学性能和摩擦学性能^[1-6]。研究表明,在这些金属掺杂类 DLC 薄膜中,W 掺杂含氢 DLC(W-C:H)具有低摩擦、低内应力、高硬度、耐磨损及优异的附着性性能,而成为目前国内外研究的热

收稿日期:2014-12-16

作者简介:郑军,1983 年出生,工程师,主要从事空间润滑薄膜技术研究。E-mail:zhengj1983@163.com

点之一^[7-10],相关研究结果成功地应用于解决空间运动机构的摩擦学问题^[11-13]。然而,目前的研究工作大多集中在以钢为基体的薄膜以及油润滑(如 ZD-DP、PAO 等)条件下的摩擦学性能,而对其他空间用金属材料如 LY12 和 TC4 基体,以及空间脂(如 PF-PE、Mac 等)润滑条件下的摩擦学性能研究相对较少。本文采用非平衡磁控溅射技术在 40Cr、9Cr18、GCr15、TC4 及 LY12 等几种金属材料基体上制备了 W-C:H 薄膜,研究了干摩擦及 PFPE 脂润滑条件下基体金属材料对 W-C:H 薄膜摩擦学性能的影响。

1 试验

1.1 薄膜制备

利用荷兰 HAUZER 公司生产的 750 型非平衡磁控溅射系统在氩气及乙炔气氛中沉积了 W-C:H 薄膜,溅射靶材料为碳化钨。实验选用单晶硅片为基体用来表征薄膜的结构、硬度及附着力性能,选用尺寸为 $\Phi 32 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 的金属试环以评价薄膜在干摩擦及 PFPE 脂润滑条件下的摩擦学性能。金属试环材料为 40Cr (GB/T3077—1999)、9Cr18 (GB/T1220—1992)、GCr15 (GB/T18254—2002)、TC4 (GB/T2965—2007) 及 LY12 (GB/T3880—2006)。制备的膜层结构为:先在基体上沉积一层厚度为 50 nm 的 Cr 层作为底层,然后沉积 Cr/WC 中间层,最后制备 W-C:H 薄膜。W-C:H 薄膜沉积工艺参数为:沉积压力 1.33 Pa,WC 靶溅射功率 8 kW,工件台偏压 -100 V,非平衡线圈电流 2 A,氩气流量 300 sccm, C_2H_2 气体流量 60 sccm,沉积温度约 160℃。

1.2 薄膜表征

采用 Jobin Yvon T64000 型拉曼光谱仪表征 W-C:H 薄膜的微观结构;采用 S-4800 场发射扫描电镜观察薄膜的表面与断面形貌以及厚度;采用 CSM 纳米硬度计测试薄膜的硬度和弹性模量,测试时压入深度小于薄膜厚度的 10%,并选取 15 个点进行测试,取平均值做为薄膜最终硬度和弹性模量值;采用 CSM 公司纳米划痕仪测试薄膜与基体的附着力性能,测试条件:压头半径 2 μm ,加载范围 1~800 mN,加载速率 200 mN/min,划痕速率 1 mm/min,划痕长度 4 mm,测试时划痕 3 次,取最小临界载荷值作为薄膜与基体的附着力值。

1.3 薄膜摩擦磨损性能评价

采用 CSM 球-盘摩擦磨损试验机评价薄膜在干摩擦及脂润滑条件下的摩擦学性能。脂润滑测试时先在试环表面均匀的涂覆一层 PFPE 润滑脂(0.5 g 重),其他测试条件与干摩擦下的条件相同。测试条件具体为:对偶件选择 G10 级 $\Phi 8 \text{ mm}$ 9Cr18 钢球 (HRC ≥ 58),试验时球固定不动,试环做单方向旋

转,滑动速度 500 r/min,法向加载 5 N,相对湿度 20%~30%,室温。试验实时监测和记录摩擦因数,当累计运转 7.5×10^4 转后停止试验,采用 Taylor Hobson Talysurf CCI Lite 型光学轮廓仪对磨斑和磨痕的二维及三维形貌进行分析,测试磨斑和磨痕的磨损体积,并计算其磨损率。

2 结果与讨论

2.1 薄膜结构与力学性能

W-C:H 薄膜厚度、硬度与弹性模量、结合强度等性能测试结果见表 1。

表 1 W-C:H 薄膜厚度及力学性能测试结果

Tab. 1 Thickness, mechanical properties of W-C:H films

纳米压入硬度/GPa	弹性模量/GPa	结合强度/mN	厚度/ μm
11.56	128.34	645.00	1.00

图 1 给出了 W-C:H 薄膜的拉曼光谱图。

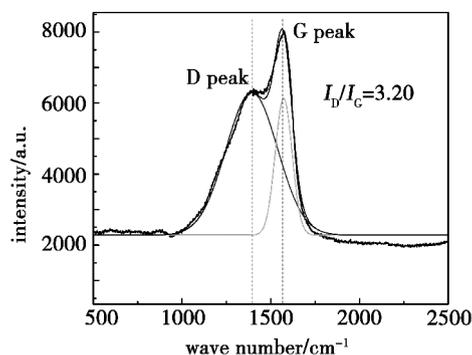


图 1 W-C:H 薄膜拉曼光谱图

Fig. 1 Raman spectroscopy of W-C:H films

从图 1 看出,该薄膜试样在 1380 cm^{-1} 和 1550 cm^{-1} 附近都存在展宽的峰,其中 1550 cm^{-1} 处的峰与 G 峰对应,而在 1380 cm^{-1} 处的峰大致和 D 峰对应,具有这种特点的拉曼谱被认为是类金刚石膜的拉曼特征峰。同时对薄膜的 Raman 谱进行分峰处理,并计算 I_D/I_G 的面积比, I_D/I_G 为 3.2。表明沉积的薄膜具有典型的 DLC 结构。对 W-C:H 薄膜厚度、表面形貌及断面形貌进行分析(图 2)。可看出,薄膜厚度约为 $1 \mu\text{m}$,薄膜表面由几十到几百个纳米的颗粒组成,表层 W-C:H 薄膜呈现典型的柱状结构,薄膜明显分为三层,Cr+Cr/WC+W-C:H,这种结构可以有效提高薄膜的附着力。图 3 给出了 W-C:H 薄膜的典型划痕曲线。可见,随加载力的增加,摩擦力增加,当加载至 645 mN 时摩擦力出现突变,此时通过显微镜观察,薄膜首次出现了剥落,薄膜与基体的附着力为 645 mN。纳米压痕测试常用来测试薄膜的机械性能^[14-15]。为减小基体效应,纳米压痕测试时压入深度应小于薄膜膜厚的 1/10,因此压入深度设定为 80 nm。图 4 给出了 W-C:H 薄膜压痕测试的典型载荷-位移曲线,根据载荷-位移曲线可得到薄膜的纳米

压入硬度及弹性模量。由结果可知, W-C:H 薄膜硬

度为 11.56 GPa, 弹性模量为 128.34 GPa。

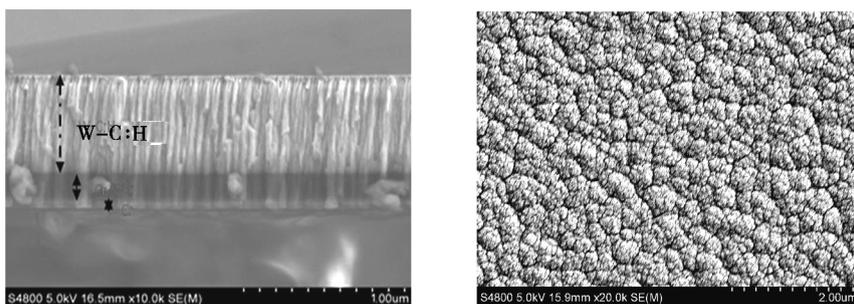


图 2 W-C:H 薄膜表面及断面 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of cross-section and surface of the W-C:H films

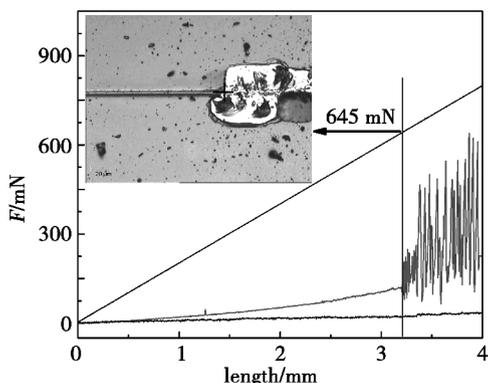


图 3 W-C:H 薄膜纳米划痕测试结果

Fig. 3 Nanoscratch testing result of W-C:H films

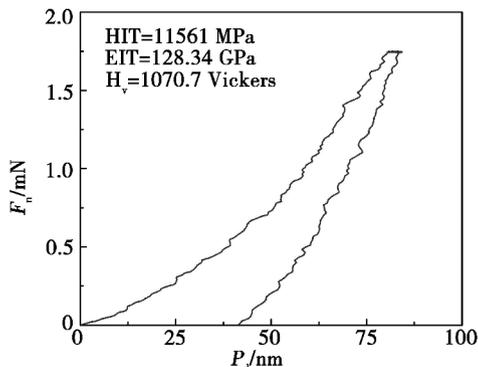


图 4 W-C:H 薄膜纳米压痕载荷-位移曲线

Fig. 4 Nanoindentation load displacement curve of W-C:H films

2.2 薄膜在干摩擦条件下的摩擦磨损性能

不同金属基体上 W-C:H 薄膜在干摩擦条件下的摩擦测试曲线如图 5 所示。

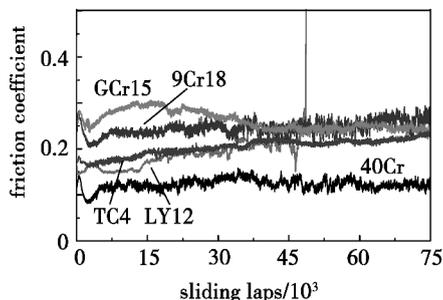


图 5 干摩擦条件下 W-C:H 薄膜的摩擦因数

Fig. 5 Friction coefficients of the W-C:H films in dry sliding friction

可以看出不同基体上 W-C:H 薄膜的摩擦因数

差别较大。40Cr 基体上 W-C:H 薄膜具有最小的摩擦因数 0.12, LY12、TC4 及 9Cr18 基体上 W-C:H 薄膜的摩擦因数分别为 0.18、0.20 和 0.24, 而 GCr15 基体上 W-C:H 薄膜则具有最大的摩擦因数 0.26。另外 LY12 基体上 W-C:H 薄膜在运转 4.87×10^4 转后被磨穿, 而其他 4 种基体上 W-C:H 薄膜在运转 7.5×10^4 转后依然处于好的摩擦状态。

摩擦试验后, 观察了磨损表面的形貌并测量了磨损率, 图 6 给出了 TC4 基体上 W-C:H 薄膜的磨痕及与其对磨 9Cr18 钢球磨斑的形貌, 同时对其他几种基体上 W-C:H 薄膜的磨痕及与其对磨 9Cr18 钢球磨斑形貌进行了观察并计算了磨损率, 表 2 给出了 5 种基体上 W-C:H 薄膜磨痕及对磨 9Cr18 钢球磨斑的磨损率计算结果。由表 2 可得到, 40Cr、9Cr18、GCr15 及 TC4 基体上 W-C:H 薄膜的磨损率均在 $2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 左右。

表 2 不同金属基体上 W-C:H 薄膜与 9Cr18 钢球对磨时的磨损率测试结果

Tab. 2 Wear rate results of W-C:H films deposited on different metal substrates sliding against 9Cr18 ball in dry condition

基体材料	薄膜磨损率/	9Cr18 球磨损率/	总磨损率/
	$10^{-7} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$	$10^{-9} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$	$10^{-7} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$
40Cr	1.95	2.17	1.97
9Cr18	1.68	3.22	1.71
GCr15	2.12	2.30	2.15
TC4	1.84	6.15	1.90
LY12	191.00	146000.00	1651.00

相对应的钢球磨损率则在 $10^{-9} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 量级, 摩擦体系的总磨损率为 $2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 左右; 而对于 LY12, 薄膜及钢球的磨损率分别为 $1.91 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 和 $1.46 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$, 主要是因为此时 Al 合金上薄膜已磨穿, 在磨穿的瞬间, Al 合金与钢球直接剧烈的磨损, 导致整个摩擦体系磨损率急剧上升, 达到了 $1.651 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。不同摩擦体系摩擦因数及磨损率的不同主要是由基体的硬度, 以及表面粗糙度的不同造成的。

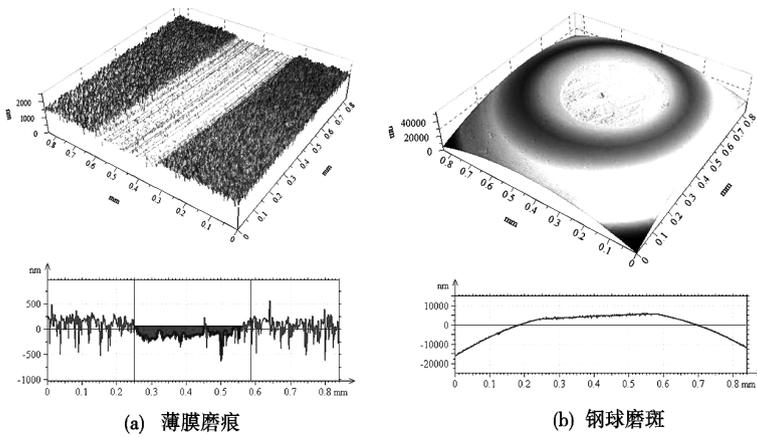


图6 干摩擦下 TC4 基体上 W-C:H 薄膜与对偶 9Cr18 钢球的磨损形貌

Fig. 6 Wear profile of W-C:H films deposited on Ti alloy substrate and 9Cr18 ball in dry sliding condition

2.3 薄膜在脂润滑条件下的摩擦磨损性能

从图7可以看到,5种摩擦体系在摩擦运转过程中均非常平稳,对于40Cr等基体,运转 7.5×10^4 转后,依然处于良好的润滑运转状态。

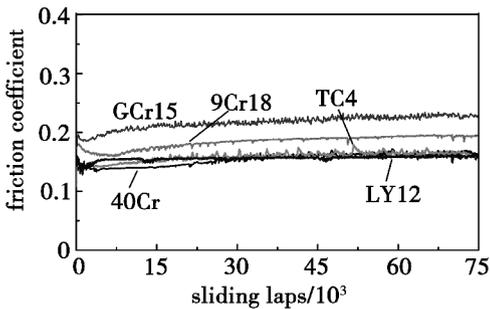


图7 不同金属基体上 W-C:H 薄膜在 PFPE 脂润滑条件下的摩擦因数测试结果

Fig. 7 Friction coefficients of the W-C:H films deposited on different metal substrates in PFPE grease lubrication condition

摩擦试验完成后,将薄膜及钢球上的润滑脂擦除洗净后观察了5种摩擦体系薄膜磨痕和钢球磨斑的表面形貌(图8)。根据磨痕和磨斑的磨损体积计算的磨损率结果如表3所示。

表3 PFPE 脂润滑条件下 W-C:H 薄膜的磨损率

Tab. 3 Wear rate of W-C:H films under grease lubrication condition

基体材料	薄膜磨损率/ $10^{-8} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$	9Cr18 球磨损率/ $10^{-8} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$	总磨损率/ $10^{-8} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$
40Cr	3.01	1.54	4.55
9Cr18	3.85	1.75	5.60
GCr15	3.74	2.64	6.38
Ti alloy	5.76	2.18	7.94
Al alloy	47.7	2.31	50.01

由表3可得到,PFPE脂润滑条件下,40Cr、9Cr18、GCr15及TC4基体上W-C:H薄膜、钢球以及摩擦体系总磨损率均在 $10^{-8} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 量级,且总磨损率则由 $4.55 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 增加到 $7.94 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$,不同基体摩擦体系总磨损率排序为:40Cr<9Cr18<GCr15<TC4。对于LY12,薄膜及钢球的磨损率分别为 $47.4 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 和 $2.31 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$,总磨损率为 $5.01 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。由此可知,PFPE脂润滑条件下可显著提高薄膜摩擦体系的摩擦学性能。

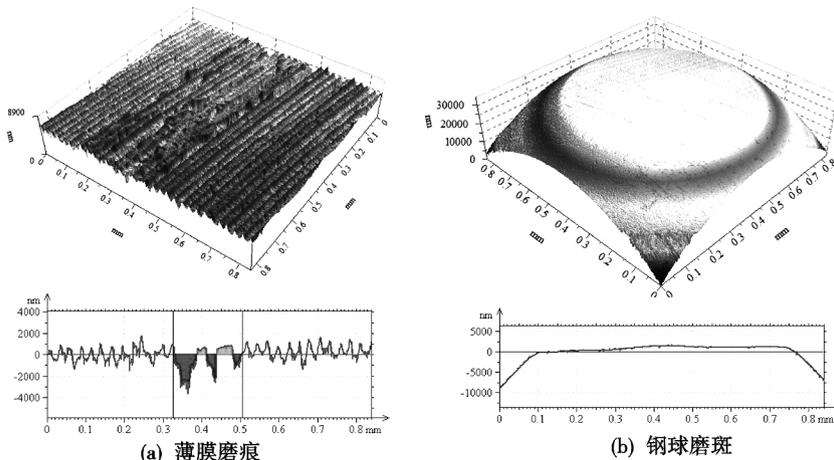


图8 PFPE 脂润滑条件下 TC4 基体上 W-C:H 薄膜与对偶 9Cr18 钢球的磨损形貌

Fig. 8 Wear profile of W-C:H films deposited on Ti alloy substrate and 9Cr18 ball in PFPE grease lubrication condition

图9和图10为不同金属基体上W-C:H薄膜在两种条件下的摩擦因数及磨损率结果。

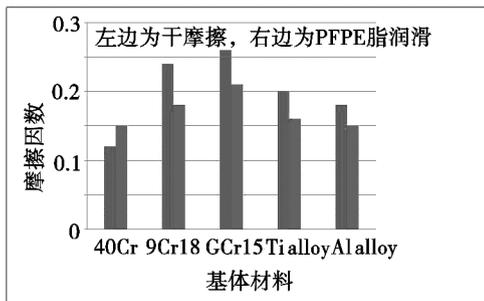


图9 不同金属基体上W-C:H薄膜摩擦因数测试结果比较

Fig. 9 Comparison of friction coefficient results for W-C:H

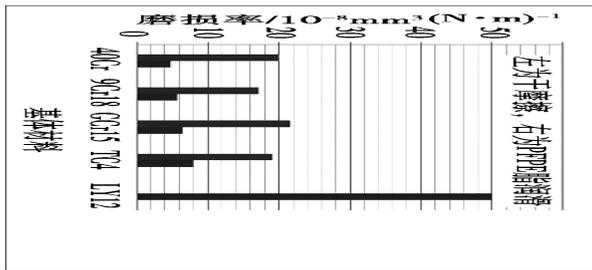


图10 不同金属基体上W-C:H薄膜磨损率测试结果比较 (未包括Al合金上薄膜磨穿的情况)

Fig. 10 Comparison of friction coefficient results for W-C:H films deposited on different metal substrates

可知PFPE脂润滑条件下得到的摩擦因数及磨损率要小于干摩擦条件,并且在PFPE脂润滑条件下基体材料对薄膜摩擦磨损性能的影响要小得多。脂润滑条件下40Cr、9Cr18、GCr15、TC4上W-C:H薄膜与9Cr18钢球摩擦体系的总磨损率分别为干摩擦条件下的25%、30%、30%及40%,相当于分别减少了75%、70%、70%及60%的磨损。结果表明,PFPE润滑脂可显著降低W-C:H薄膜与9Cr18钢球摩擦副的摩擦因数和磨损率。

3 结论

(1)采用非平衡磁控溅射技术利用WC靶材在Ar/C₂H₂气氛中沉积了厚度约为1 μm,硬度为11.56 GPa,弹性模量为128.34 GPa,与基体的附着力为645 mN的W-C:H薄膜。

(2)干摩擦条件下,基体材料对W-C:H薄膜的摩擦磨损性能影响较大。40Cr基体上W-C:H薄膜具有最低的平均摩擦因数0.12,LY12基体上W-C:H薄膜与9Cr18钢球摩擦体系具有最大的磨损率1.65×10⁻⁴ mm³/(N·m)。40Cr、9Cr18、GCr15和TC4上W-C:H薄膜与9Cr18钢球摩擦体系的磨损率均在2×10⁻⁷ mm³/(N·m)左右。

(3)PFPE脂润滑条件下,基体材料对W-C:H薄膜的摩擦磨损性能的影响要小得多。40Cr、9Cr18、宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第1期

GCr15、LY12和TC4上W-C:H薄膜摩擦因数在0.15到0.21间变化,摩擦体系总的磨损率在10⁻⁸ mm³/(N·m)量级。

(4)与干摩擦条件相比,PFPE脂润滑条件下,40Cr、9Cr18、GCr15、TC4上W-C:H薄膜与9Cr18钢球摩擦体系的磨损可减少60%~75%。

参考文献

- [1] Chiu M C, Hsieh W P, Ho W Y. Thermal stability of Cr-doped diamond-like carbon films synthesized by cathodic arc evaporation[J]. Thin Solid Films, 2005, 476: 258-263
- [2] Ban M, Ryoji M, Fujii S, et al. Tribological characteristics of Si-containing diamond-like carbon films under oil-lubrication[J]. Wear, 2002, 253: 331-338
- [3] Peters A M, Nastasi M. Titanium-doped hydrogenated DLC coatings deposited by a novel OMCVD-PIIP technique[J]. Surf. Coat. Technol., 2003, 167: 11-15
- [4] Rincon C, Zambrano G, Carvajal A. Tungsten carbide/diamond-like carbon multilayer coatings on steel for tribological applications[J]. Surf. Coat. Technol., 2001, 148: 277-283
- [5] Liu Cui, Gou Wei, Mu Zongxin, et al. Study of performances and structures of Ti doped DLC films[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36: 301-303
- [6] Nie Chao-Yin, Ando Akio, Lu Chuncan, et al. Effect of Ti-doping and stress relaxation layer on adhesion strength of DLC thin film[J]. Journal of Functional Materials, 2009, 40: 226-229
- [7] Zheng J, Zhou H, Sang R P. Structure and mechanical properties of tungsten-containing hydrogenated diamond like carbon coatings for space applications[J]. Physics Procedia, 2011, 18: 245-250
- [8] Czyniewski A. The effect of air humidity on tribological behaviours of W-C:H coatings with different tungsten contents sliding against bearing steel[J]. Wear, 2012, 296: 547-557
- [9] Krzan B, Farkas F, Vizintin J. Tribological behavior of tungsten-doped DLC coating under oil lubrication [J]. Tribol. Int., 2009, 42: 229-235
- [10] Vengudusamy B, Green J H, Lamb G D. Tribological properties of tribofilms formed from ZDDP in DLC/DLC and DLC/steel contacts[J]. Tribol. Int., 2011, 44: 165-174
- [11] Krantz T L, Cooper C V, Townsend D P. Increased Surface Fatigue Lives of Spur Gears by Application of a Coating[R], NASA/TM-2003-212463
- [12] Zhou H, Zheng J, Sang R P. Proceedings of ESMATS, 2011, ESA SP-698
- [13] Kalin M, Vizintin J. The tribological performance of DLC-coated gears lubricated with biodegradable oil in various pinion/gear material combinations[J]. Wear, 2005, 259: 1270-1280
- [14] Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. J. Mater. Res., 1992 (7): 1564-1583
- [15] Bhushan B. Nanotribology and Nanomechanics: An Introduction[M]. Springer, Berlin, 2008

(编辑 吴坚)