

钨与钒掺杂类金刚石薄膜的温度 适应摩擦磨损机制研究

何 帅¹ 孙德恩^{1*} 曾宪光² 王建川^{3,4}

(1.重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400020;

2.四川理工学院材料腐蚀与防护四川省重点实验室,自贡 643000;

3.重庆大学化学化工学院,重庆 400044;4.武汉理工大学燃料电池湖北省重点实验室,武汉 430070)

摘 要 通过非平衡磁控溅射技术,改变沉积工艺参数,在不锈钢及单晶硅基体上制备未掺杂、钨(W)掺杂以及钒(V)掺杂类金刚石(DLC)薄膜。采用拉曼光谱、纳米压痕法对薄膜结构和力学性能进行表征。在室温、250℃、500℃进行磨损实验,研究其不同温度范围的摩擦磨损性能。研究表明:适量掺杂 W 元素,可显著地提高 W-DLC 膜力学与摩擦性能,在 W 靶电流为 0.6A 条件下,W-DLC 膜具有最优的综合性能,纳米硬度和弹性模量分别为 11.11GPa 和 169.25GPa,其中在 250℃条件下摩擦系数低至 0.044,室温磨损率为 $1.27 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$,但 W-DLC 薄膜难以适应高温;适量掺杂 V 元素,可以显著提高 V-DLC 膜的纳米硬度和弹性模量,并能改善高温摩擦性能,在 V 靶功率为 1.2kW 条件下,V-DLC 薄膜的纳米硬度和弹性模量分别为 37.36GPa 和 379.89GPa,其中在 500℃高温摩擦条件下,V-DLC 薄膜的摩擦系数最低为 0.35。

关键词 钨、钒掺杂,DLC 薄膜,温度适应,摩擦磨损

Study on temperature adaption,friction and wear mechanism of W- and V-doped DLC film

He Shuai¹ Sun Deen¹ Zeng Xianguang² Wang Jianchuan^{3,4}

(1.School of Materials Science and Engineering,Chongqing University,Chongqing 400020;

2.Sichuan University of Science and Engineering,Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province,Zigong 643000;3.School of Chemistry and Chemical Engineering,Chongqing University,Chongqing 400044;4.Key Laboratory of Fuel Cell Technology of Hubei Province,Wuhan University of Technology,Wuhan 430070)

Abstract Undoped,tungsten (W) doped and vanadium (V) doped diamond-like carbon (DLC) films were prepared on stainless steel and monocrystalline silicon substrates by unbalanced magnetron sputtering with varying deposition parameters.The structure and mechanical properties of films were characterized by raman spectroscopy and nanoindentation.Wear experiments were carried out at room temperature,250℃ and 500℃ to study the friction and wear properties of alloy in different temperature ranges.The results showed that the mechanical and friction properties of W-DLC film can be significantly improved by doping W element,W-DLC films had the best comprehensive properties at 0.6A target current.The nano-hardness and elastic modulus of W-DLC films were 11.11GPa and 169.25GPa, respectively.The friction coefficient was as low as 0.044 at 250℃ and the room temperature wear rate was $1.27 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$,but W-DLC film was difficult to adapt to high temperature.The nano-hardness and modulus of elasticity of V-DLC film can be improved significantly by doping V element.The nano-hardness and modulus of elasticity of V-DLC film were 37.36GPa and 379.89GPa respectively at 1.2kW of V target power.The friction coefficient of V-DLC film was the lowest to 0.35 at 500℃.

Key words tungsten and vanadium doping,DLC film,temperature adaptation,friction and wear

基金项目:国家自然科学基金(51671153,51771037);材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金资助(2016CL13)

作者简介:何帅(1993-),男,硕士,主要从事硬质薄膜材料研究。

联系人:孙德恩(1974-),男,博士,副教授,主要从事硬质薄膜材料研究。

类金刚石(DLC)薄膜是一类主要由 sp^3 杂化碳原子和 sp^2 杂化碳原子相互混杂形成的亚稳态非晶碳膜,作为一种新型的固体润滑材料,具有高硬度、高弹性模量、优良的耐摩擦磨损性能、优异的化学稳定性以及良好的生物相容性等性能,因此被广泛应用于有色金属加工刀具、模具、量具、汽车零部件和医疗器械等领域^[1]。但 DLC 薄膜有内应力高和热稳定性差等不足,因此限制了 DLC 薄膜在工业领域中的大规模应用^[2]。研究人员采用元素掺杂、添加梯度过渡层等方法来克服这些缺陷。在 DLC 薄膜中掺杂金属元素,可以在提高硬度和弹性模量的同时,显著改善膜基结合力,提高性能稳定性,对实际应用具有重要的理论和指导意义^[3-4]。

钨(W)是一种高硬度、高密度、化学性质稳定,且高温强度优良的金属材料;钒(V)具有良好的延展性以及高温力学性能,其氧化物能够有效在磨损中起到润滑作用,将其掺杂入 DLC 薄膜中对改善薄膜中高温摩擦磨损性能有较大的帮助^[5-6]。

通过独立掺杂 W、V 元素,获得单元金属掺杂 DLC 薄膜,考察其不同温度范围的摩擦磨损行为,对扩大 DLC 薄膜应用范围以及挖掘其应用前景有十分重要的意义。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

乙醇,成都市科龙化工试剂厂;单面抛光的单晶硅(Si)片、硅靶材、石墨靶材、W 靶材、V 靶材,纯度均>99.99%,成都同创材料表面科技有限公司;氩气(10L),重庆市创亿工业气体有限公司。

高真空磁控溅射镀膜机(MS 型),成都同创材料表面科技有限公司;销盘磨损试验机(HT-2001 POD 型),浙江汇锦梯尔镀层科技有限公司;304 不锈钢磨球(10mm 型),湖南弗卡斯实验仪器有限公司;激光拉曼光谱仪(Raman,JY Horiba LabRAM HR Evolution 型),法国 HORIBA 公司;扫描能谱仪(EDS,JSM-5600LV 型),日本 JEOL 公司。

1.2 样品的制备

Si 结合层制备工艺参数见表 1。直流非平衡磁控溅射法制备 W-DLC 薄膜工艺参数见表 2。射频非平衡磁控溅射法制备 V-DLC 薄膜工艺参数见表 3。按照表 1、表 2、表 3 的工艺参数,采用非平衡磁控溅射技术,制备不同类型的 DLC 薄膜。工作气体选择高纯氩气,溅射靶材为纯度>99.99%的石墨靶、Si 靶、W 靶和 V 靶,其中石墨靶用来提供碳源,

Si 靶用来沉积中间过渡层,W 靶和 V 靶用以在 DLC 薄膜中掺入金属元素 W 和 V。采用高真空磁控溅射镀膜机(MS 型,成都同创材料表面科技有限公司)抽真空至 3×10^{-5} Pa 后进行烘烤,并在 300℃保温 30min。待温度降至 120℃后,充入高纯氩气,工作压力保持为 0.5Pa,进行离子束清洗以去除基材表面的氧化物等杂质,改善界面状态。为提高薄膜与基体的结合力,在基体上沉积 Si 结合层,以降低薄膜与基体的硬度梯度,缓解因热膨胀系数不匹配而引起的内应力。通过改变沉积过程中的工艺参数,制得未掺杂以及不同含量的 W 掺杂、V 掺杂 DLC 薄膜,分别记为 W-DLC 薄膜、V-DLC 薄膜。

表 1 Si 结合层制备工艺参数

结合层 类型	电 源	功率/ kW	沉积时间/ min	真空度/ Pa
Si	射频溅射电源	1.2	20	0.5

表 2 直流非平衡磁控溅射法制备 W-DLC 薄膜工艺参数

脉冲偏压/ —V	石墨靶 电流/A	W 靶电流/ A	沉积时间/ h	真空度/ Pa
100	4	0	2	0.5
100	4	0.6	6	0.5
100	4	1.0	6	0.5
100	4	1.4	6	0.5
100	4	1.8	6	0.5

表 3 射频非平衡磁控溅射法制备 V-DLC 薄膜工艺参数

脉冲偏压/ —V	石墨靶 电流/A	V 靶功率/ kW	沉积时间/ h	真空度/ Pa
100	4	0.6	6	0.5
100	4	0.9	6	0.5
100	4	1.2	6	0.5

1.3 样品的测试

采用激光拉曼光谱仪(Raman,JY Horiba Lab RAM HR Evolution 型,法国 HORIBA 公司)对样品进行测试。采用销盘磨损试验机(HT-2001 POD 型,浙江汇锦梯尔镀层科技有限公司)以 304 不锈钢磨球(10mm)为对磨副,研究在不锈钢基体上制备的 DLC 薄膜在不同 W 靶电流和 V 靶电流强度以及不同温度(室温、250℃、500℃)下的摩擦性能。采用扫描能谱仪(EDS,JSM-5600LV 型,日本 JEOL 公司)对样品的化学元素进行测试。

2 结果与讨论

2.1 W-DLC 薄膜的结构与性能分析

2.1.1 拉曼分析

在 W 靶电流为 0.6A 条件下, W-DLC 薄膜的拉曼谱图见图 1。从图可以看出, 在 W 靶电流为 0.6A 条件下, 制得的不同 W 含量的 W-DLC 薄膜的拉曼光谱相似, 都可以通过拟合分解为中心在 1560cm^{-1} 和 1330cm^{-1} 附近的 2 个对称峰, 表现出典型的 DLC 薄膜的拉曼特征峰, 表明所制备的 W-DLC 薄膜具有典型的 DLC 薄膜结构^[7-8]。

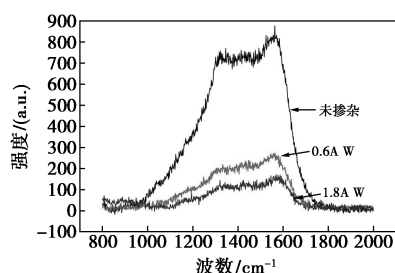


图 1 W-DLC 薄膜的拉曼谱图

2.1.2 纳米硬度和弹性模量分析

W 靶电流对 W-DLC 薄膜纳米硬度及弹性模量的影响见图 2。从图可以看出, W-DLC 薄膜的纳米硬度和弹性模量都随着靶电流的增加而呈逐渐增加态势, 随着 W 靶电流由 0A 增加至 1.8A, W-DLC 薄膜的纳米硬度由 9.10GPa 增加至 20.48GPa, 弹性模量由 110.08GPa 增加至 332.34GPa, 在 W 靶电流为 0.6A 条件下, W-DLC 薄膜的纳米硬度为 11.11GPa, 弹性模量为 169.25GPa, 这是因为膜层中大量的 Sp^3 杂化键使薄膜具有较高的硬度和弹性模量, W 掺杂可以显著提升 W-DLC 薄膜的纳米硬度和弹性模量。

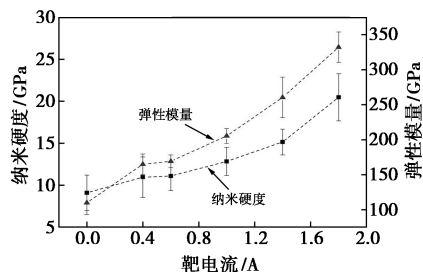


图 2 W 靶电流对 W-DLC 薄膜纳米硬度及弹性模量的影响

2.1.3 摩擦性能分析

W-DLC 薄膜的摩擦系数曲线见图 3。从图可以看出, 在与不锈钢磨球的摩擦过程中, W-DLC 薄

膜在磨合期, 与摩擦副接触表面微凸体之间产生机械咬合作用, 同时摩擦过程中所产生的硬质磨屑在摩擦副接触表面上产生犁沟效应, 导致严重的磨粒磨损, 两者的综合作用使得摩擦系数出现了一定的峰值, 经过一段时间的磨合, 薄膜表面的凹凸部分逐渐被磨平, 相互作用趋于稳定, 此时在滑动摩擦界面上形成具有低剪切强度的转移层, 同时 W-DLC 薄膜的膜层结构发生变化, 由亚稳态非晶碳膜转化为稳定的石墨, 从而降低了摩擦系数^[9-10], 在室温条件下, W-DLC 薄膜的摩擦系数随着 W 靶电流的增加, 基本呈逐渐升高的趋势, 在 W 靶电流为 0.6A 条件下, W-DLC 薄膜的摩擦系数较低为 0.132, 在 W 靶电流达为 1.8A 条件下, 过量的 W 掺杂导致 W-DLC 薄膜粘着磨损加剧, 膜/基结合性能恶化, 摩擦系数急剧升高至稳定值 0.611 左右, 说明薄膜已经失效; 在温度为 250°C , W 靶电流为 0.6A 条件下, W-DLC 薄膜在磨损初期表现出极低的摩擦系数值, 约 0.044, 这可能是由于在薄膜表面发生石墨化转变并形成了自润滑转移膜, 从而导致较低的摩擦系数; 在 W 靶电流超过 0.6A 后, W-DLC 薄膜的摩擦学性能急剧恶化, 而在 500°C 高温条件下, W-DLC 薄膜的摩擦系数均无明显降低, 性能最差。

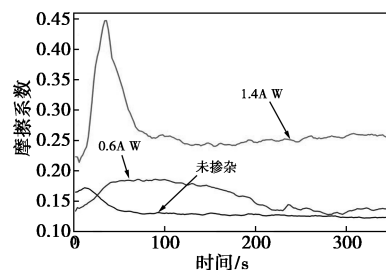


图 3 W-DLC 薄膜的摩擦系数曲线图

虽然高温条件有利于 W-DLC 薄膜的石墨化以及转移膜的形成, 能降低摩擦系数, 但由于磨损率迅速升高, 膜/基结合性能的恶化, 导致膜层快速脱落, 磨球与基体发生粘着磨损现象而使得摩擦系数迅速升高。室温条件下 W-DLC 薄膜的磨损率见表 4。从表 4 可知, 在 W 靶电流小于 1.4A 条件下, W-DLC 薄膜的磨损率都小于未掺杂的薄膜, 且在 W 靶电流为 0.6A 条件下, W-DLC 薄膜的磨损率最低为 $1.27 \times 10^{-7} \text{mm}^3/\text{Nm}$ 。

表 4 室温条件下 W-DLC 薄膜的磨损率

W 靶电流/A	0	0.4	0.6	1.0	1.4	1.8
磨损率/ $(\times 10^{-7} \text{mm}^3 \cdot \text{Nm}^{-1})$	3.15	2.45	1.27	2.42	3.73	18.5

2.2 V-DLC 薄膜的结构与性能分析

2.2.1 拉曼分析

V-DLC 薄膜的拉曼谱图见图 4。从图可以看出,在 V 靶功率为 0.6kW 条件下,具有不太明显的非晶态 DLC 薄膜拉曼特征峰,在 V 靶功率由 0.6kW 增加至 1.2kW 条件下,由于掺杂的异质原子 V 数量增加,使得非晶碳的含量则随着碳含量的减少而呈显著降低态势,峰的强度逐渐减弱^[11]。

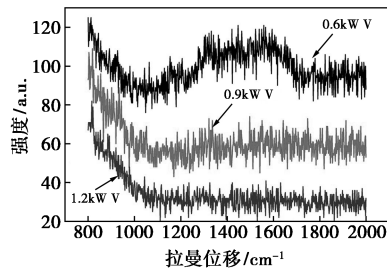


图 4 V-DLC 薄膜的拉曼谱图

2.2.2 纳米硬度和弹性模量分析

V 靶功率对 V-DLC 薄膜纳米硬度及弹性模量的影响见图 5。从图可以看出,V 掺杂可以有效提高 V-DLC 薄膜的纳米硬度和弹性模量,在 V 靶功率为 0.9kW 条件下,V-DLC 薄膜的纳米硬度和弹性模量最高,分别为 42.86GPa 和 445.40GPa;在 V 靶功率为 1.2kW 条件下,V-DLC 薄膜的纳米硬度和弹性模量分别为 37.36GPa 和 379.89GPa,随着 V 掺杂量的增加,V-DLC 薄膜的结构发生改变,这是因为在掺入过多 V 后,此时已不具备 DLC 薄膜的性质,从而导致弹性模量和纳米硬度下降。

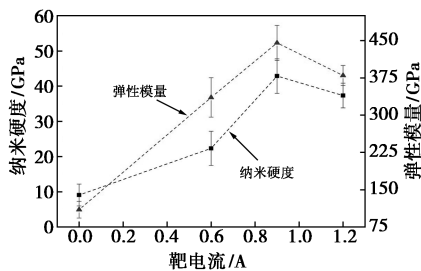


图 5 V 靶功率对 V-DLC 薄膜纳米硬度及弹性模量的影响

2.2.3 摩擦性能分析

V-DLC 薄膜的摩擦系数曲线见图 6。从图可以看出,掺入金属元素 V 后,在 500℃,V 靶功率为 1.2kW 条件下,V-DLC 薄膜的摩擦系数表现出很大的波动性,而且接近基体相应条件下的摩擦系数,V-DLC 薄膜的摩擦系数最低为 0.35,这是由于此条件下,V-DLC 薄膜为非典型 DLC 结构,V-DLC

薄膜几乎在摩擦开始阶段就已经磨损失效,摩擦系数达到基体的水平。

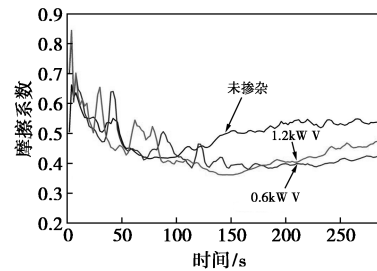


图 6 V-DLC 薄膜的摩擦系数曲线图

V-DLC 薄膜磨损表面的元素含量见表 5。从表 5 可知,在 500℃条件下,V-DLC 薄膜的磨损表面富含 C 元素、V 元素和大量铁(Fe)元素和铬(Cr)元素,说明 V-DLC 薄膜的膜层在摩擦过程中已经破损,磨球与基体直接接触,发生显著的粘着磨损现象,磨痕中还发现大量氧(O)元素存在,说明在 500℃高温条件下,V-DLC 薄膜的磨痕表面发生了高温氧化现象,形成大量的铁氧化物以及少量钒氧化物。在高温条件下,由于 V-DLC 薄膜结构的改变,薄膜很快就被磨损而露出基体表面,在随后的滑动摩擦过程中,磨损表面生成含铁氧化物转移膜,可在一定程度上阻碍磨球与基体之间的直接接触而使得摩擦系数降低,由于磨损表面残留 V 元素,在高温条件下氧化形成钒氧化物熔化后形成液体润滑膜起到润滑作用,使摩擦系数降低^[12]。

表 5 V-DLC 薄膜磨损表面的元素含量^①

元素名称	C	O	Si	V	Cr	Fe
含量/%	10.45	7.26	4.28	9.51	19.13	49.37

注:①在 500℃条件下。

3 结论

(1)采用直流非平衡磁控溅射技术沉积得到不同 W 含量的 W-DLC 薄膜。适量掺杂 W 元素,可显著提高 W-DLC 膜力学与摩擦性能。在 W 靶电流为 0.6A 条件下,W-DLC 膜具有最优的综合性能,W-DLC 薄膜的纳米硬度为 11.11GPa,弹性模量为 169.25GPa。其中在 250℃条件下摩擦系数低至 0.044,室温磨损率为 $1.27 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$,能较好适应中低温范围磨损。

(2)采用射频非平衡磁控溅射技术沉积得到不同 V 含量的 V-DLC 薄膜。适量掺杂 V 元素,可以显著提高 V-DLC 膜纳米硬度和弹性模量,改善高温摩擦性能。在 V 靶功率为 1.2kW 条件下,V-

DLC 薄膜的纳米硬度和弹性模量分别为 37.36 GPa 和 379.89 GPa, 其中在 500℃ 高温摩擦条件下, V-DLC 薄膜的摩擦系数最低为 0.35, 由于 V-DLC 薄膜的界面处生成氧化钒与含铁氧化物熔化后形成液体润滑膜起到润滑作用, 这是能适应高温摩擦的主要原因, 这种异化结构为未来获得高温摩擦薄膜提供了思路。

参考文献

- [1] Zhang R H, Zhao J, Yang Y. A novel diamond-like carbon film [J]. *Surface and Interfaces*, 2017, 7(2): 1-5.
- [2] 薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2012, 1-75.
- [3] 陈新春, 彭志坚, 付志强, 等. 梯度掺杂和纳米多层调制类金刚石碳基薄膜的摩擦学性能 [J]. *中国表面工程*, 2010, 23(2): 36-41.
- [4] Wang J J, Pu J B, Zhang G G, et al. Interface architecture for super thick carbon-based films toward low internal stress and ultrahigh load-bearing capacity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(11): 5015-5024.
- [5] 许伟, 代明江, 林松盛, 等. 掺 W 类金刚石薄膜的高温摩擦学行为 [J]. *摩擦学学报*, 2017, 37(3): 379-386.
- [6] 冷邦义, 鲜晓斌, 庞晓轩, 等. 纯钒的高温力学性能及断口特征 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(8): 1470-1472.
- [7] Shroder R E, Nemanich R J, Glass J T. Analysis of the composite structures in diamond thin films by raman spectroscopy [J]. *Phys Rev B Condens Matter*, 1990, 41(6): 3738-3745.
- [8] 杨义勇, 彭志坚, 付志强, 等. 多组分缓冲层 W 梯度掺杂 DLC 复合薄膜研究 [J]. *金属学报*, 2010, 46(1): 34-40.
- [9] Donnet C. Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review [J]. *Surface & Coatings Technology*, 1998, 100/101(1): 180-186.
- [10] Yan L, Meletis E I. Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during sliding wear [J]. *Journal of Materials Science*, 1997, 32(13): 3491-3495.
- [11] Li H K, Hu J, Lin G Q, et al. V and N Co-doped diamond-like carbon films deposited by pulsed bias arc ion plating [J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2010, 28(4): 544-549.
- [12] Aouadi S M, Singh D P, Stone D S, et al. Adaptive VN/Ag nanocomposite coatings with lubricious behavior from 25 to 1000℃ [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(16): 5326-5331.

收稿日期: 2017-11-29

修稿日期: 2019-01-15

(上接第 161 页)

- [7] 姚连增. 晶体生长基础 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1995: 56-57.
- [8] Shin H K, Park M, Kim H Y, et al. Thermal property and latent heat energy storage behavior of sodium acetate trihydrate composites containing expanded graphite and carboxymethyl cellulose for phase change materials [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 75(1): 978-983.
- [9] Zalba B, Marin J M, Cabeza L F, et al. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications [J]. *Applied thermal Engineering*, 2003, 23(1): 251-283.
- [10] 崔文龙, 袁艳平, 孙亮亮, 等. 三水合乙酸钠在相变单元的传热特性及其过冷度改善 [J]. *化工学报*, 2016, 67(S2): 149-158.
- [11] 李刚, 孙庆国, 韩继龙. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 相变材料的改性研究 [J]. *太阳能学报*, 2016, 37(1): 147-151.
- [12] Wada T, Kimura F, Yamamoto R. Studies on salt hydrate for latent heat storage, II. Eutectic mixture of pseudo-binary system $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1983, 56(4): 1223-1226.
- [13] 徐建霞. 中温太阳能集热系统相变材料的储能性能及过冷特性的研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2008.
- [14] Mehling H, Cabeza L F. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: a review [J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2011, 15(3): 1675-1695.
- [15] Lane G A. Solar heat storage: latent heat material [J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 1983, 105(4): 476.
- [16] Barrett P F, Best B R. Thermal energy storage in supercooled salt mixtures [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1985, 12(1): 529-536.
- [17] Sandnes B, Rekstad J. Supercooling salt hydrates: stored enthalpy as a function of temperature [J]. *Sol Energy*, 2006, 80(5): 616-625.
- [18] Hirano S, Takeo S. Influence of operating temperature on efficiency of supercooled thermal energy storage [C]. *Energy Conversion Engineering Conference*, 2004.
- [19] Hirano S, Saitoh T S. Performance of supercooled thermal energy storage unit with practical dimensions [C]. *3rd International Energy Conversion Engineering Conference*, 2005.
- [20] 张雪梅, 钟英杰, 骆兰花, 等. 改进三水醋酸钠蓄热性能的实验研究 [J]. *浙江工业大学学报*, 2006, 34(6): 687-691.
- [21] Jamil A, Kousksou T, Zeraoui Y, et al. Simulation of the thermal transfer during an eutectic melting of a binary solution [J]. *Thermochim Acta*, 2006, 441(1): 30-34.
- [22] Mark Dannemanda, Jorgen M S, Jakob B J, et al. Long term thermal energy storage with stable supercooled sodium acetate trihydrate [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 91(1): 671-678.

收稿日期: 2017-11-21

修稿日期: 2018-12-13