

离子氮化高速钢沉积掺钨类金刚石薄膜的 摩擦磨损性能研究

刘保国^{1,2}, 林玥², 张世宏²

(1.安徽省池州市特种设备监督检验中心, 安徽 池州 247000;

2.安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘 要: 目的 探究湿度和加载载荷对氮化高速钢基体上沉积掺钨类金刚石薄膜的摩擦磨损性能的影响。
方法 通过非平衡磁控溅射技术在氮化处理后的 高速钢基体上制备了掺钨类金刚石(W-DLC)薄膜。利用纳米压痕仪和划痕实验检测了薄膜的硬度和结合力,通过摩擦磨损实验检测了不同湿度(30%和 60%)和不同载荷(10、20、30、40 N)条件下薄膜的摩擦系数和磨损率,利用扫描电子显微镜对摩擦磨损后的形貌与成分进行了观察与分析,并利用拉曼光谱对磨屑的结构进行了分析。**结果** 在湿度为 30%和 60%的条件下,薄膜的摩擦系数均随着摩擦载荷的增加呈现先增加后降低的规律,且在载荷为 30 N 取得最小值;磨损率均随着载荷的增大而增加,且湿度为 60%条件下薄膜的磨损率大于湿度为 30%条件下的磨损率。磨屑产物的拉曼光谱结果显示,摩擦过程导致薄膜发生石墨化转变,而载荷和湿度对磨屑结构的影响不大。**结论** 高速钢基体进行离子氮化后,可以明显提高掺钨类金刚石薄膜的硬度和结合力。
关键词: 等离子氮化; W-DLC 薄膜; 结合力; 磨损; 拉曼光谱
中图分类号: TG115.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)06-0119-06
DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.06.018

Friction and Wear Properties of W Doped Diamond-like Carbon Film on the Ion Nitriding HSS Substrate

LIU Bao-guo^{1,2}, LIN Yue², ZHANG Shi-hong²

(1.Chizhou Special Equipment Supervision Inspection Center, Chizhou 247000, China;

2.Institute of Material Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the influence of humidity and load on the tribological properties of W doped diamond-like carbon(W-DLC) film on nitrided high speed steel. **Methods** W-DLC film was deposited on the nitriding high speed steel by unbalanced magnetron sputtering. Hardness and adhesion were measured through nanoindenter and scratch test. Friction coefficient and wear rate under varied humidity (30% and 60%) and load (10 N, 20 N, 30 N and 40 N) were investigated by fric-

收稿日期: 2016-03-09; 修订日期: 2016-05-26

Received: 2016-03-09; Revised: 2016-05-26

基金项目: 国家自然科学基金(51305002); 安徽省自然科学基金(1408085QE92)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51305002) and Natural Science Foundation of Anhui Province (1408085QE92)

作者简介: 刘保国(1981—), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为特种装备检测及表面工程。

Biography: LIU Bao-guo(1981—), Male, Master, Engineer, Research focus: special equipment inspection and surface engineering.

通讯作者: 张世宏(1981—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为表面工程。

Corresponding author: ZHANG Shi-hong(1981—), Male, Ph. D., Professor, Doctoral supervisor, Research focus: surface engineering.

tion and wear test. Scanning electron microscope with energy dispersive spectrometer was used to observe the morphology and analyze the chemical composition after wear, and Raman spectroscopy was applied for the analysis of the structure of the debris.

Results The hardness and adhesion of W-DLC film were both improved after the nitriding of HSS substrate. Under the humidity of 30% and 60%, the friction coefficient of the film tended to increase and then decrease with the increase of load, of which the maximum value was achieved under the load of 30 N. The wear rate was both in proportion to the load when the humidity was 30% and 60%. In addition, the wear rate under the humidity of 60% was greater than that of 30%. The Raman spectra of debris indicated graphitization of W-DLC after grinding, while load and humidity little effect on the structure of the debris.

Conclusion Plasma nitriding of high speed steel substrate could significantly improve the hardness and adhesion of W doped diamond-like carbon films.

KEY WORDS: plasma nitriding; W-DLC film; adhesion; wear; Raman spectroscopy

类金刚石(DLC)是一种由金刚石结构的 sp^3 杂化碳原子和石墨结构的 sp^2 杂化碳原子共同组成的非晶态或非晶纳米晶复合碳。DLC薄膜因具有高硬度、优良的减摩耐磨性、高热导率和良好的光透过性,在航空航天、机械、电子、光学、装饰外观保护、生物医学等领域得到广泛的应用^[1-2]。然而,较大的内应力导致类金刚石薄膜不能很好地与金属基体结合。为了改善DLC薄膜的性能,有效方法之一是在制备类金刚石薄膜时向其中掺入金属或其他元素^[3-8]。其中,加入钨元素易和碳键形成较低扩散率和较高热稳定性的WC或 W_2C 微晶相,分布在非晶碳基中,在薄膜中形成纳米晶/非晶的复合结构,有利于缓解薄膜的内应力。同时,WC(或 W_2C)的形成会减少非晶碳基网络中C原子配位数,配位原子数量的减少及局部碳原子密度的降低会使得无定形碳网络中 sp^2 杂化键含量的增加^[9],有利于薄膜应力的释放和膜基结合强度的提高,从而可以有效地减少薄膜的磨损。

在沉积DLC薄膜之前对基体进行离子渗氮可提高其承载能力,能进一步改善薄膜材料的摩擦性能^[10]。由于氮化后的基体表面会形成一定深度的硬化层,具有较高的硬度、耐磨性和残余压应力,可构成DLC薄膜的理想支承体,其承载能力强于未氮化的基体^[11]。同时,由于增加了硬化层的总厚度,形成了由DLC表面到钢基体之间的硬度梯度,使得材料表面的耐腐蚀性、耐磨性和薄膜的附着性能有较大提高。本文通过非平衡磁控溅射技术在氮化处理后的高速钢基体上制备掺钨类金刚石(W-DLC)薄膜,研究基体氮化处理对薄膜硬度和结合力的影响,并研究了摩擦磨损过程中载荷和湿度对W-DLC薄膜的摩擦磨损行为的影响,并对

其磨损行为进行了讨论。

1 实验

1.1 试样制备

基体材料为W6Mo5Cr4V2方形高速钢,尺寸为12 mm×12 mm×3 mm,其化学成分(以质量分数计)为:C 0.80%~0.90%,Mn ≤0.35%,Si ≤0.30%,Cr 3.80%~4.40%,W 5.75%~6.75%,V 1.80%~2.20%,Mo 4.75%~5.75%,Fe 余量。试样经不同粒度的金相砂纸依次进行粗磨(400[#]、600[#])、精磨(800[#]、1000[#])和尼龙织物抛光,随后分别在丙酮和酒精中超声波清洗15 min,取出吹干。

离子氮化设备为触摸屏计算机控制的脉冲电源辉光离子氮化炉(LDMC-30F),将抛光、烘干后的试样放入氮化炉腔内,氮化过程选择的部分工艺参数为:氨气流量700 L/min,氢气流量200 L/min,温度435℃,电压400 V。

镀膜设备为Hauzer Flexicoat 1200物理气相沉积薄膜系统,利用非平衡磁控溅射技术,WC靶作为溅射阴极,Ar和 C_2H_2 作为工作气体,在高速钢基体上制备掺钨类金刚石碳膜。

1.2 测试方法

薄膜的显微硬度通过纳米压痕仪测得,型号为MTS Nano-indentation XP。在每个试样表面选择5个不同位置点进行测量,压入深度为500 nm,泊松比为0.2。薄膜与基体的结合力分别利用洛氏压痕和划痕实验进行定性和定量检测。洛氏压痕实验加载载荷为1470 N,卸载后在100倍光学显微镜

下观察。划痕测试采用连续加载方式, 起始加载载荷为 5 N, 终止加载载荷为 120 N, 划痕速度为 1 mm/min, 加载速率为 30 N/min。

摩擦磨损试验在 HT2001 球盘磨损仪上进行, 结合台阶仪可以测量得到磨损体积。自然室温条件下空气湿度为 30%, 利用加湿器可将室内湿度调节为 60%, 摩擦磨损实验分别在这两种环境下展开。对磨材料为直径 5 mm 的 WC 磨球, 转速为 200 r/min, 磨痕直径为 6 mm, 每次测试持续 1800 s。利用扫描电子显微镜 (SEM) 以及附带的能谱仪 (EDS), 对摩擦磨损后的形貌进行观察并分析成分。利用 Renishaw 型拉曼光谱仪对磨损后产物进行表征, 激发光源波长为 514 nm, 测试波数范围在 800~2000 cm^{-1} 内。

2 结果及分析

2.1 薄膜硬度

图 1 为渗氮处理对沉积 DLC 薄膜的硬度-位移曲线的影响。由图可以看出, 基体进行氮化后, 薄膜硬度有明显提高。渗氮后基体硬度略有提高, 对硬度更高的薄膜起到更好的支撑作用, 基体效应的影响使薄膜的硬度得到提高。

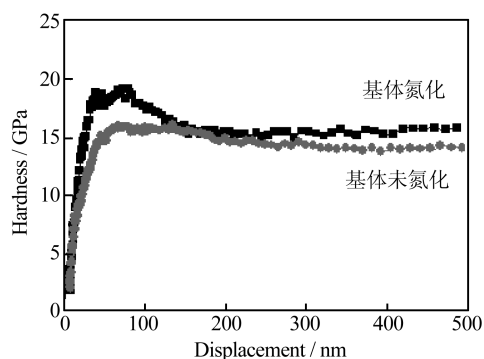


图 1 硬度-位移曲线

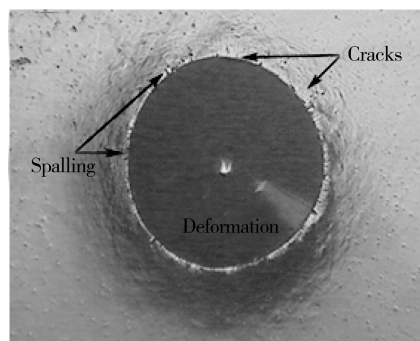
Fig.1 Hardness-displacement curves

2.2 薄膜结合力

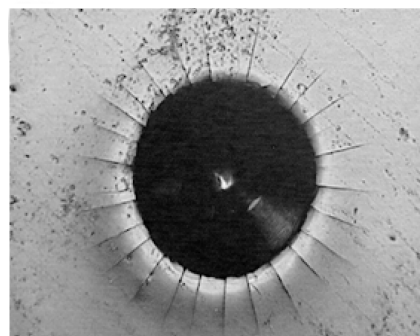
图 2a 为高速钢基体上直接沉积 DLC 的洛氏压痕形貌, 可以发现压痕周围出现了多处明显的薄膜剥落现象, 结合力等级在 HF3 至 HF4 之间, 表明薄膜虽未失效, 但结合情况欠佳。而图 2b 中氮化基体上的薄膜经过加载后, 未发现剥落或变形, 结合力等级为 HF1, 结合力良好。压痕的周围呈现放

射状裂纹, 其形成主要与氮化基体中由于离子渗氮过程中氮原子的扩散而产生的压应力有关^[12]。当试样表面受到高达 1470 N 的载荷时, 基体内部累积的内应力的释放会使压痕周围产生放射状裂纹。

图 3 为划痕测试对应 L_{c2} 处的形貌。从图 3a



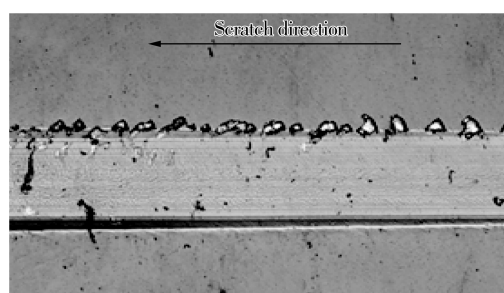
a 直接沉积DLC薄膜



b 基体渗氮后沉积DLC薄膜

图 2 洛氏压痕形貌

Fig.2 Morphology of Rockwell indentation: a) DLC coating on HSS, b) DLC coating on nitrided HSS



a 直接沉积DLC薄膜



b 基体渗氮后沉积DLC薄膜

图 3 划痕对应 L_{c2} 处形貌

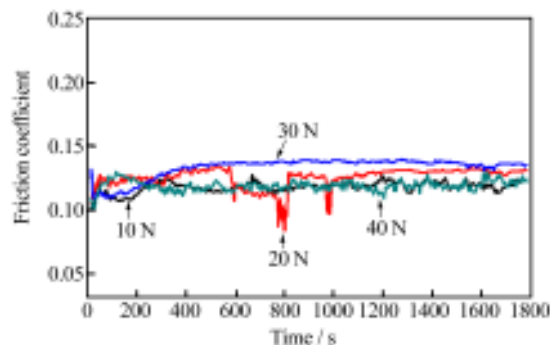
Fig.3 Scratch morphology of L_{c2} : a) DLC coating on HSS, b) DLC coating on nitrided HSS

可以看出,在加载过程中,薄膜发生明显的连续剥落,而图 3b 中仅在划痕末端位置发生轻微剥落。结合声发射信号的变化情况可以得出:两者的 L_{c2} 值分别为 47.85 N 和 104.35 N,表明对基体进行氮化后,薄膜与基体的结合力得到显著提高。

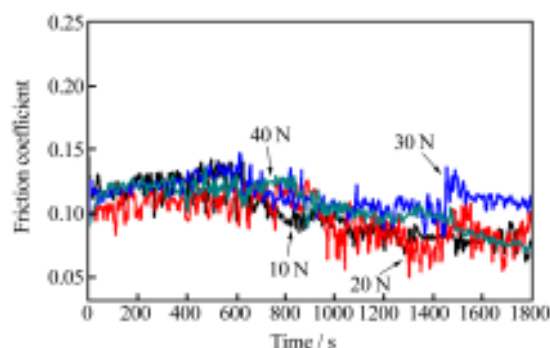
2.3 不同湿度环境和载荷条件下薄膜的摩擦磨损性能

图 4a 为湿度 30% 时,摩擦系数与时间的关系曲线。随着载荷从 10 N 增加到 30 N,薄膜的摩擦系数从 0.11 升高到 0.14,而继续增加载荷至 40 N,摩擦系数反而降低到 0.12。其原因是在较大的加载力下,摩擦过程产生的磨屑逐渐在薄膜与对磨材料间形成了完整的转移膜,减少了薄膜与摩擦副之间的直接接触,摩擦系数降低。

图 4b 中,当湿度增加到 60% 时,摩擦系数持续剧烈波动,且在测试过程中后期呈现下降的趋势。摩擦系数波动的原因是在潮湿的环境下,水分会对材料表面产生较强的氧化和腐蚀作用,在摩擦过程中不断改变接触表面的化学状态,同时 DLC 薄膜摩擦产生的磨屑会在水分子的作用下发生粘着,导致摩擦过程不稳定。在摩擦过程的中后期,水蒸气在接触表面发生物理吸附而产生的水膜在摩擦过程中占据主导,阻隔了固体与固体之间的直接接触,摩擦系数降低。此外可以发现,摩擦系数随载荷的变化规律与湿度 30% 环境下的结果相一致,即在载荷从 10 N 增加至 30 N 的过程中,摩擦系数有所升高,而在载荷为 40 N 时稍有下降。



a 湿度为30%

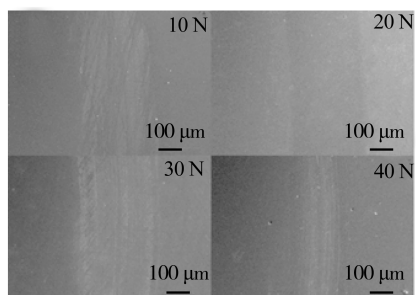


b 湿度为60%

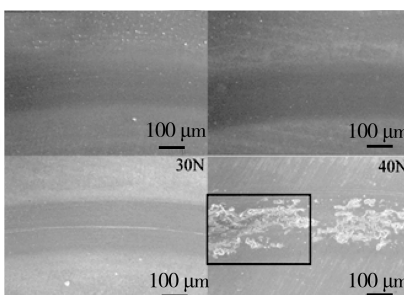
图 4 不同载荷下薄膜的摩擦系数曲线

Fig.4 Friction coefficient curves of coatings under various loads: a) at 30% humidity, b) at 60% humidity

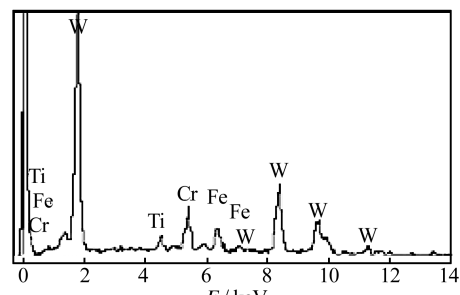
图 5 为磨痕形貌。可以发现在湿度为 30% 的条件下,不同载荷摩擦过程产生的磨痕比较浅。当湿度增加到 60% 时,在载荷为 10 N 和 20 N 的条件下,磨痕相对轻微。当载荷增加到 30 N 时,磨痕上出现较长的犁沟;当加载到 40 N 时,磨损情况严重,薄膜大面积剥落。对剥落处用 EDS 进行元素分析,如图 5c 所示,发现有 Cr 等基体元素,表明薄膜局部已经被磨穿。



a 湿度为30%



b 湿度为60%



c 图b中薄膜磨损处EDS能谱

图 5 磨痕的形貌图

Fig.5 Morphology of wear: a) at 30% humidity, b) at 60% humidity, c) EDS pattern of abrasion in (b)

图 6 为不同磨损测试条件下薄膜的磨损率。结果表明,在湿度为 30% 和 60% 的条件下,磨损率均随着载荷的增大而增加,且湿度为 60% 时薄膜的磨

损率大于湿度为 30% 时的磨损率,这是水分导致接触界面处产生粘着磨损的结果。

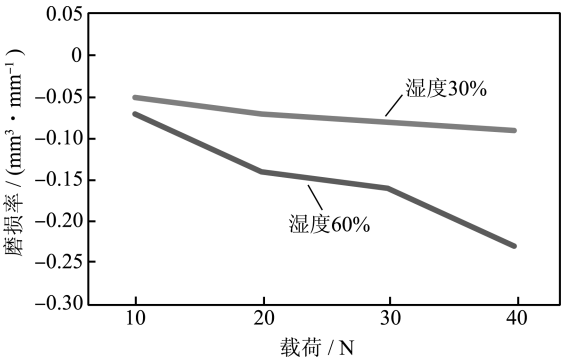


图 6 磨损率
Fig.6 Wear rate

利用拉曼光谱对磨损产生的磨屑进行分析,结果如图 7 所示。DLC 的典型拉曼光谱在 1380 cm^{-1} 左右和 1560 cm^{-1} 左右处存在宽峰,分别为 D 峰和 G 峰。D 峰对应于无序细小的石墨 sp^2 结构,源于六元碳环“呼吸”振动 (breathing vibration),表示薄膜中存在 sp^3 C—C 杂化键。G 峰对应于膜内的层片 sp^2 团簇结构,源于石墨结构中的 C—C 键的伸缩振动 (stretching vibration),表明薄膜中存在 sp^2 C—C 杂化键。拟合之后所得到的 D 峰和 G 峰的位置以及 D 峰与 G 峰的面积之比,能反应 DLC 膜中 C 原子的键合情况。通常认为,比值越小, sp^3 含量越高;比值越大, sp^2 含量越高^[13—16]。图 7 中

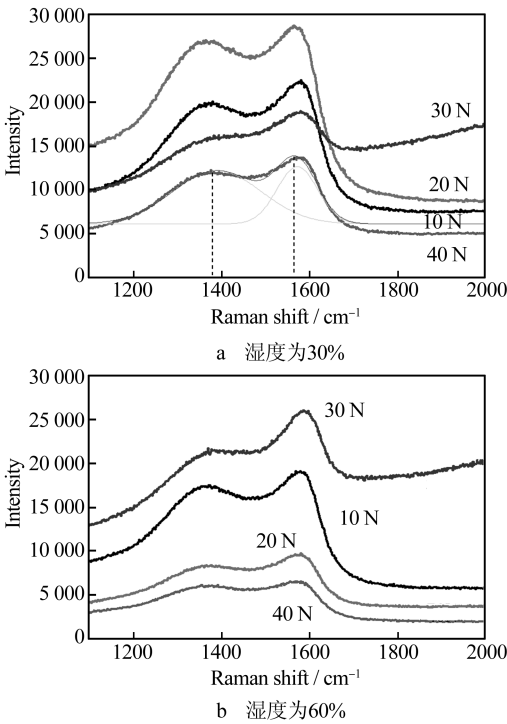


图 7 磨屑的拉曼光谱

Fig.7 Raman spectra of wear debris: a) at 30% humidity, b) at 60% humidity

不同载荷和湿度下的磨屑拉曼光谱都可以观察到两个宽峰,利用高斯函数拟合出的峰的位置和面积比列于表 1 中。与薄膜本身的拉曼光谱对比可以发现,磨屑的 G 峰向高波数移动,且 D 峰与 G 峰的面积比值增大,表明磨屑的结构发生变化。摩擦升温导致薄膜的磨屑向石墨转变, sp^2 结构与 sp^3 结构的比例增大。然而随载荷和湿度的变化,这种石墨化行为没有显示出规律性的变化,说明载荷和湿度对磨屑结构的影响不大。

表 1 拉曼光谱峰位置与峰的面积比
Tab.1 Peak position and peak area ratio in Raman spectra

试样		D 峰位置 /cm ⁻¹	G 峰位置 /cm ⁻¹	D 峰与 G 峰 面积比
DLC 薄膜		1360.9	1566.8	1.545
湿度 30%	10 N	1379.2	1580.4	1.621
	20 N	1382.1	1575.1	1.410
	30 N	1383.5	1580.4	1.559
	40 N	1376.4	1570.6	2.023
湿度 60%	10 N	1372.1	1579.0	1.633
	20 N	1376.4	1579.0	1.609
	30 N	1376.4	1585.9	1.584
	40 N	1369.2	1579.0	1.799

3 结论

利用非平衡磁控溅射技术对离子渗氮处理前后的高速钢基体沉积制备了掺杂钨元素的类金刚石薄膜,薄膜均能够与基体较好地结合,且基体在经过渗氮处理后可在保证薄膜硬度的前提下,将膜基结合力从 47.85 N 提高到 104.35 N。研究了掺钨类金刚石薄膜在不同载荷与不同湿度下的摩擦磨损行为,发现摩擦系数随载荷的增加呈现先升高后降低的变化趋势,而磨损率则随着载荷的增大而增大。湿度从 30% 增加到 60% 会从整体上降低摩擦系数,但是摩擦系数发生剧烈波动,主要是因为水分使得摩擦界面处产生明显的粘着磨损,导致磨损率增大。磨屑产物的拉曼光谱结果显示,摩擦试验导致薄膜发生石墨化转变,但是载荷和湿度对磨屑结构的影响不大。

参考文献

[1] ROBERTSON J. Diamond-like Amorphous Carbon[J].

- Material Science and Engineering R, 2002, 37: 129—181.
- [2] VETTER J. 60 Years of DLC Coatings: Historical Highlights and Technical Review of Cathodic Arc Processes to Synthesize Various DLC Types, and Their Evolution for Industrial Applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 19651: 28.
- [3] QIANG L, ZHANG B, ZHOU Y, et al. Improving the Internal Stress and Wear Resistance of DLC Film by Low Content Ti Doping[J]. Solid State Sciences, 2013, 20: 17.
- [4] BHARATHY P V, NATARAJ D, CHU P K, et al. Effect of Titanium Incorporation on the Structural, Mechanical and Biocompatible Properties of DLC Thin Films Prepared by Reactive-biased Target Ion Beam Deposition Method[J]. Applied Surface Science, 2010, 257: 143—150.
- [5] 孙丽丽, 代伟, 张栋, 等. Cr 掺杂及 Cr 过渡层对类金刚石薄膜附着力的影响[J]. 中国表面工程, 2010, 23(4): 26—34.
- SUN Li-li, DAI Wei, ZHANG Dong, et al. The Effect of Cr-doped and Cr Buffer Layer on the Adhesion of DLC Film[J]. Surface Engineer of China, 2010, 23(4): 26—34.
- [6] YANG L Q, NEVILLE A, BROWN A, et al. Friction Reduction Mechanisms in Boundary Lubricated W-doped DLC Coatings[J]. Tribology International, 2014, 70: 26.
- [7] CHOI H W, CHOI J H, LEE K R, et al. Structure and Mechanical Properties of Ag-incorporated DLC Films Prepared by a Hybrid Ion Beam Deposition System[J]. Thin Solid Films, 2007, 516: 248—251.
- [8] LI H K, LIN G Q, DONG C, et al. V and N Co-doped Diamond-like Carbon Films Deposited by Pulsed Bias Arc Ion Plating[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010, 28(4): 544—549.
- [9] VOEVODIN A A, NEILL J P, ZABINSKI J S. Tribological Performance and Tribochemistry of Nanocrystalline WC/Amorphous Diamond-like Carbon Composites[J]. Thin Solid Films, 1999, 342(1): 194—200.
- [10] PODGORNIK B, VIŽINTIN J, RONKAINEN H, et al. Friction and Wear Properties of DLC-coated Plasma Nitrided Steel in Unidirectional and Reciprocating Sliding[J]. Thin Solid Films, 2000, 377/378: 254—260.
- [11] MELETIS E I, ERDEMIR A, FENSKE G R. Tribological Characteristics of DLC Films and Duplex Plasma Nitriding/DLC Coating Treatments[J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 73(1/2): 39—45.
- [12] CHEN W L, ZHENG J, MENG X N, et al. Investigation on Microstructures and Mechanical Properties of AlCrN Coatings Deposited on the Surface of Plasma Nitrocarburized Cool Work Tool Steels[J]. Vacuum, 2015, 121: 194—201.
- [13] 李刘合, 夏立芳, 张海泉, 等. 类金刚石碳膜的摩擦学特性及其研究进展[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(1): 76-80.
- LI Liu-he, XIA Li-fang, ZHANG Hai-quan, et al. Tribological Property and Research Progress of Diamond-like Carbon Films[J]. Journal of Tribological, 2001, 21(1): 76—80.
- [14] MABUCHI Y, HIGUCHI T, WEIHNACHT V. Effect of sp^2/sp^3 Bonding Ratio and Nitrogen Content on Friction Properties of Hydrogen-free DLC Coatings[J]. Tribology International, 2013, 62: 130—140.
- [15] LIBARDI J, GRIGOROV K, MASSI M, et al. Comparative Studies of the Feed Gas Composition Effects on the Characteristics of DLC Films Deposited by Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2004, 459: 282—285.
- [16] 杨发展, 王世庆, 沈丽如, 等. 不同方法制备的类金刚石薄膜的 XPS 和 Raman 光谱的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(7): 1800—1803.
- [17] YANG Fa-zhan, WANG Shi-qing, SHEN Li-ru, et al. XPS and Raman Spectra Study of Diamond-like Carbon Films Prepared with Different Methods[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(7): 1800—1803.