

含氢碳薄膜 500 °C 退火前后摩擦学行为研究

黄民备¹, 赖振国^{2,3}, 张斌², 龙美彪¹, 高凯雄², 张俊彦²

(1. 南岳电控(衡阳)工业技术股份有限公司, 湖南 衡阳 421000;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所 材料磨损与防护重点实验室, 兰州 730000;

3. 中国科学院大学 材料与光电技术学院, 北京 100049)

摘要: 目的 为含氢碳薄膜在甲醇发动机中应用提供新思路。方法 首先利用 BiP-PECVD 方法在 Si 基底上制备了含氢碳薄膜, 并在 500 °C 于 Ar 气氛中进行 1 h 退火处理。通过纳米硬度、X 射线光电子能谱、傅里叶转变红外光谱、激光共聚焦拉曼光谱、场发射扫描电镜、CSM 摩擦试验机, 分别评价未退火和 500 °C 退火含氢碳薄膜的结构、力学性能、表面形貌及在干燥空气和甲醇环境中的摩擦学性能。通过对比, 研究甲醇的引入对 500 °C 退火含氢碳薄膜摩擦学行为造成的影响。结果 500 °C 退火会改变含氢碳薄膜中碳的杂化方式由 sp^3 -C 向 sp^2 -C 转变, 促使薄膜石墨化, $C=C/C-C$ 的值明显增大(从 0.67 到 0.99), 硬度降低(从 26.5 GPa 到 22.0 GPa), 弹性模量几乎不变, H/E 减小, 耐磨性变差。在干燥空气中, 与未退火碳薄膜相比, 500 °C 退火含氢碳薄膜的摩擦因数降低(从 0.031 到 0.024), 磨损率增加了 1.27 倍, 而相应摩擦对偶球的磨损降低(从 $4.22 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$ 到 $3.99 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$)。而在甲醇环境下, 500 °C 退火含氢碳薄膜的摩擦因数增高(从 0.052 到 0.062), 磨损率增加了 15.11 倍, 相应摩擦对偶球的磨损也增高(从 $6.16 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$ 到 $13.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$)。但是, 未退火含氢碳薄膜在甲醇环境中的磨损率是干燥环境中的 1/2.84, 表现出降低趋势; 500 °C 退火的含氢碳薄膜在甲醇环境中的磨损率是干燥环境中的 4.14 倍。结论 含氢碳薄膜经过 500 °C 退火会造成薄膜内部碳原子杂化方式转变, 薄膜石墨化, 这对干燥环境中薄膜的摩擦学性能有所提高, 但并不利于其甲醇环境中的摩擦。

关键词: 含氢碳薄膜; 500 °C 退火; 双极脉冲; 干燥空气; 甲醇环境; 摩擦学性能

中图分类号: TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)10-0192-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.10.019

The Results of Annealing Treatment of Hydrogenated Amorphous Carbon Film Is Affected by Its Intrinsic Structure

HUANG Min-bei¹, LAI Zhen-guo^{2,3}, ZHANG Bin^{2*}, LONG Mei-biao¹, GAO Kai-xiong², ZHANG Jun-yan²

(1. Nanyue Electronic Control Industrial Technology Co. LTD, Hunan Hengyang 421000, China;

收稿日期: 2021-09-03; 修订日期: 2022-01-22

Received: 2021-09-03; Revised: 2022-01-22

基金项目: 中国科学院青年创新促进会项目(2017459)

Fund: Youth Innovation Promotion Association CAS (2017459)

作者简介: 黄民备(1969—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为发动机燃油/燃料喷射系统、低摩擦系统及工程应用。

Biography: HUANG Minbei (1969-), Female, from Hunan, Research focus: engine fuel injection system, superlubricity film design and engineering application.

通讯作者: 张斌(1982—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为 PVD 薄膜技术、超滑及工程应用。

Corresponding author: ZHANG Bin (1982-), Male, from Gansu, Doctor, Professor, Research focus: PVD technic, superlubricity and engineering application.

引文格式: 黄民备, 赖振国, 张斌, 等. 含氢碳薄膜 500 °C 退火前后摩擦学行为研究[J]. 表面技术, 2022, 51(10): 192-199.

HUANG Min-bei, LAI Zhen-guo, ZHANG Bin, et al. The Results of Annealing Treatment of Hydrogenated Amorphous Carbon Film Is Affected by Its Intrinsic Structure[J]. Surface Technology, 2022, 51(10): 192-199.

2. Key Laboratory of Science and Technology on Wear and Protection of Materials, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT: To provide novel way for the application of hydrogen-containing carbon (a-C:H) films in methanol engines. First, a-C:H film was prepared on Si substrate by BiP-PECVD method, and then annealed at 500 °C in Ar atmosphere for 1 h. The unannealed and annealed a-C:H films were characterized through Nano-indenter, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, Field Emission Scanning Electron microscopy (FESEM), CSM tribometer, etc. to obtain its structure, mechanical properties, surface morphology and tribological properties. The effect of annealing at 500 °C on the tribological behavior of a-C:H film was comparatively studied in dry air and methanol environment. As a result, after annealed at 500 °C, the carbon hybridization have been changed from sp^3 -C to sp^2 -C resulting in graphitization of the film and the value of $C=C/C-C$ increasing from 0.67 to 0.99. The hardness decreased from 26.5 GPa to 22.0 GPa and the elastic modulus was almost unchanged as well as the H/E decreases, which means the wear resistance becomes worse in dry air. Compared with the unannealed a-C:H film, in dry air, the friction coefficient of the a-C:H film annealed at 500 °C decreased from 0.031 to 0.024, and the wear rate increased by 1.27 times. Meanwhile, the wear volume of both corresponding friction ball reduced from $4.22 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$ to $3.99 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$; In the methanol environment, the friction coefficient of the a-C:H film annealed at 500 °C increased from 0.052 to 0.062, and the wear rate increased by 15.11 times. Meanwhile, the wear volume of the corresponding friction counter ball also increased from $6.16 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$ to $13.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3$. However, the wear rate of unannealed a-C:H film in methanol environment was 1/2.84 of that in dry environment which shows a decreasing trend; the wear rate of a-C:H film annealed at 500 °C in methanol environment was 4.14 times lower than that in dry environment. In a summary, under annealing temperature of 500 °C, a-C:H film will result in graphitization, which is conducive to tribological properties in dry air but not in the methanol environment.

KEY WORDS: a-C:H film; annealing at 500 °C; bipolar pulse; dry air; methanol environment; tribological properties

一方面,“双碳目标”的最终目标是力争于 2060 年前实现碳中和。实现这一目标,需要社会各方面大力发展节能减排技术;另一方面,数据显示,2020 年我国石油对外依存度达到 72.7%,其中进口总量的 70%来自中东和海湾^[1]。因此,开发可替代能源,降低石油对外依存度已经迫在眉睫。汽车作为能源消耗的大户,是节能减排的排头兵,积极研发可替代矿物能源的新能源,是实现汽车节能减排的最佳途径之一。甲醇作为一种生物质可再生能源^[2],是作为汽油替代产品的重要燃料。使用甲醇汽车燃料后,汽车尾气中的排放物 CO、HC(碳氢化合物)降低 30%~50%,是解决机动车排放污染、改善环境的有效途径之一。2019 年 3 月,八部委联合印发了《关于在部分地区开展甲醇汽车应用的指导意见》(工信部联节〔2019〕61 号)。

目前,我国甲醇发动机汽车技术处于国际前列,但燃油喷射等关键系统仍然存在摩擦磨损难题^[3-5]。类金刚石(DLC)薄膜具有优异的摩擦磨损性能,是最优秀的固体润滑薄膜材料之一,近年来被广泛研究^[6-8]。王兆龙等^[9]发现,退火后液氮激冷可以改善含氢碳薄膜的摩擦和磨损性能,且在 300 °C 激冷处理后的摩擦因数和磨损率最低。Bueno 等^[10]研究了模拟挺柱、活塞环和油泵条件下含氢碳薄膜和含 Si 碳

(Si-DLC)薄膜油润滑条件下的腐蚀磨损行为,认为含氢碳薄膜比 Si-DLC 更具备优势。Lukitsch 等^[11]研究了灰铸铁未沉积和沉积了不含氢 DLC 薄膜的活塞环在发动机油中的摩擦学性能,发现沉积不含氢 DLC 薄膜后,摩擦因数从 0.14 降低至 0.11,磨损降低到原来的 1/22,在机油里添加乙醇,摩擦因数进一步降低至 0.08,磨损是未沉积不含氢 DLC 薄膜的 1/55。Yan 等^[12]研究了 Cr-GLC 和 Cr-DLC 在离子液体中的摩擦行为,认为同干摩擦相比,摩擦因数均降低 40%以上,但是 Cr-DLC 表现出更好的耐磨损性能。

综上所述,DLC 和含氢碳薄膜具有优异的摩擦学性能,在发动机减磨润滑方面优势突出,但含氢碳薄膜在甲醇内燃机减磨抗磨方面的应用尚未见报道。考虑含氢碳薄膜具有优异的耐腐蚀性能,可能在甲醇发动机方面具有潜在的应用优势,有必要考察含氢碳薄膜在甲醇中的摩擦磨损行为。考虑到发动机工作的工况环境,利用双极恒流脉冲等离子化学气相沉积技术(BiP-PECVD)制备了一种含氢碳薄膜,并在 500 °C 下对含氢碳薄膜进行了退火,对比研究了未退火和 500 °C 退火含氢碳薄膜分别在干燥空气和甲醇下的摩擦学行为,阐述了含氢碳薄膜纳米结构与摩擦磨损的相关性规律。

1 试验

1.1 样品制备

实验使用 BiP-PECVD 镀膜设备。首先将 Si(100) 基底在超声清洗池中清洗 10 min, 取出后用 N_2 吹干, 然后转移到真空室中, 并利用涡轮分子泵组将真空腔内压预抽至 2×10^{-3} Pa; 在薄膜沉积前, 用 300 mL/min 的 Ar 等离子体清洗 Si(100) 衬底 30 min, 清洗脉冲偏压为 -900 V, 脉冲频率为 200 kHz, 占空比为 0.6, 腔内压强为 20 Pa。在制备含氢碳过程中, 关闭 Ar, 通入反应气体 CH_4 , 调节压强至 10 Pa, 上下电极间距离为 50 mm, 衬底不加热。此时调整偏压至 -500 V, 其他条件保持不变, 通过样品盘的电流约 0.8 A, 沉积 3 h 获得含氢碳薄膜。将制备好的含氢碳薄膜取一部分放在管式炉仪器中, 在 Ar 气氛保护下, 管式炉以 $5^\circ C/min$ 的升温速率升至 $500^\circ C$ 后保温 1 h, 得到 $500^\circ C$ 的退火薄膜。

1.2 结构及性能表征

利用 X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB 250Xi, 美国) 研究薄膜表面元素组成及 C 的键合方式; 利用显微共聚焦拉曼 (Raman) 光谱 (LabRAM HR Evolution, 法国, 激发波长为 532 nm) 获得含氢碳薄膜的键合结构; 利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, Bruker V70, 德国) 分析薄膜表面 H 的键合方式; 利用纳米压入仪 (Ti-950, Hysitron, 美国) 对含氢碳薄膜的纳米力学性能进行测量, 以 5 mN 的恒力压入薄膜; 借助摩擦试验机 (Anton Paar Tribometer 3, 瑞士) 对含氢碳薄膜退火前后的摩擦学进行研究, 测试参数为: 载荷 10 N, 干摩擦空气湿度 7%~8%, 甲醇纯度 99.99%, 频率 5 Hz, 摩擦时间 30 min。通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, JSM-6701F, 日本) 对含氢碳薄膜的厚度、断面形貌进行观察。

2 结果及分析

2.1 薄膜结构表征

利用 FTIR 光谱仪表征了退火前后含氢碳薄膜的

H 键合结构变化, 在 $2700 \sim 2950\text{ cm}^{-1}$ 出现的 FTIR 吸收带主要归因于 sp^3 杂化 C-H 伸缩振动模式。在 2855 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 附近分别出现 2 个较强的吸收峰, 分别对应 sp^3-CH_2 对称振动和 sp^3-CH 非对称振动模式, 在 2955 cm^{-1} 附近出现一个弱的肩峰, 可以归结为 sp^3-CH_3 的非对称振动引起的^[13]。未退火和 $500^\circ C$ 下退火的含氢碳薄膜的 FTIR 光谱见图 1, $500^\circ C$ 退火并未使所制备的含氢碳薄膜 H 明显减少, 且强度较退火前增高, 可能是由于退火导致 sp^3 杂化 C-H 排列更加有序^[14]。

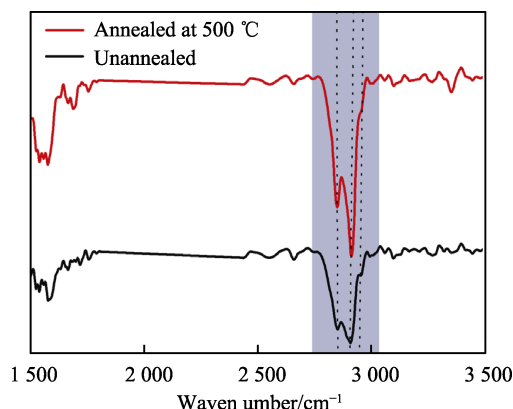
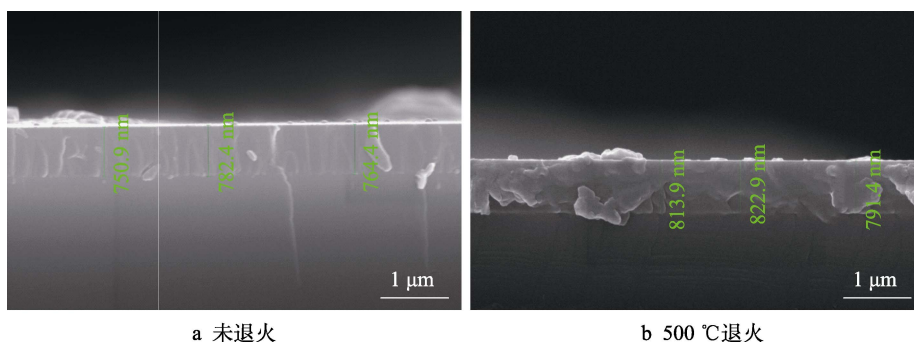


图 1 未退火和 $500^\circ C$ 下退火含氢碳薄膜的 FTIR 光谱
Fig.1 FTIR spectra of a-C:H films with un-annealed and annealed under $500^\circ C$

图 2 为未退火和 $500^\circ C$ 退火情况下含氢碳薄膜断面的 FE-SEM 照片, 可以看出, 退火使得薄膜厚度增加, 其原因可能是 sp^2-C 增加、密度降低导致的。为了证实这一推测, 利用 Raman 光谱和 XPS 光谱对退火前后的含氢碳薄膜碳键合结构进行分析。如图 3 所示, 退火前后的含氢碳薄膜均表现出 DLC 的特征结构, 对其进行高斯拟合得到对应的 D 峰和 G 峰。由图 3 可以看出, 退火后 D 峰和 G 峰均向高波数移动, 且 I_D/I_G 值从 1.02 增大到 1.82, 说明 sp^2-C 键合结构增加, 也是薄膜石墨化结构增加的表现^[15]。图 4 给出了 XPS 的洛伦兹-高斯拟合结果, 3 个峰分别出现在 284.4、285.2、286.8 eV, 分别对应 C=C 键、C—C 键及 C=O 键^[16]。由图 4 可以看出, 退火后的薄膜中 C=C/C—C



a 未退火

b $500^\circ C$ 退火

图 2 含氢碳薄膜的断面 SEM 照片

Fig.2 Section SEM photos of a-C:H films: a) unannealed; b) annealed at $500^\circ C$

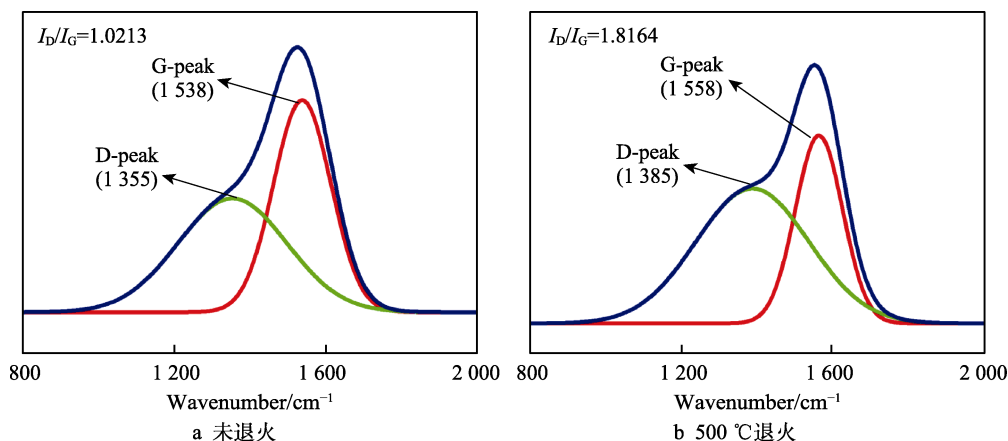


图 3 含氢碳薄膜的 Raman 光谱

Fig.3 Raman Spectra of A-C:H films: a) unannealed;b) annealed under 500 °C

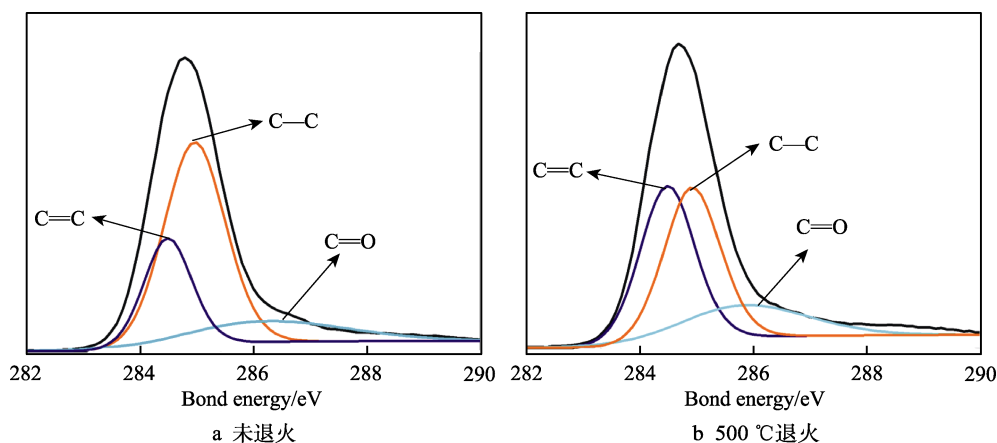


图 4 含氢碳薄膜的 XPS 光谱

Fig.4 XPS spectra of a-C:H films: a) Unannealed; b) Annealed under 500 °C

的值明显增大 (从 0.67 到 0.99), 意味着 500 °C 退火导致含氢碳薄膜中部分 C—C 向 C=C 转变。

含氢碳薄膜退火前后纳米压痕曲线如图 5 所示。对含氢碳薄膜进行 500 °C 的退火后, 其硬度降低, 从 26.5 GPa 降低至 22.0 GPa, 弹性模量 E 变化不大, 均在 171 GPa 左右 (分别为 171.409 GPa 和 170.951 GPa), 这意味着 H/E 值减小, 耐磨性能变差。弹性

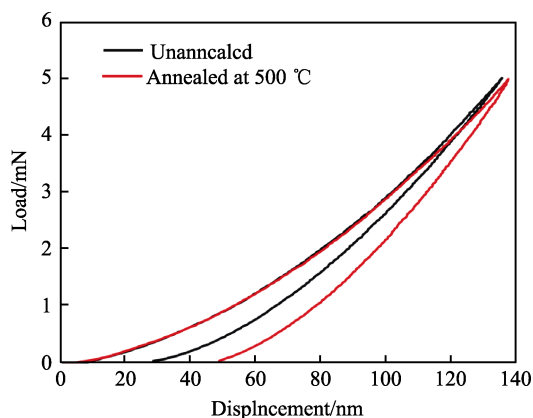


图 5 未退火和 500 °C 下退火的含氢碳薄膜纳米压痕曲线

Fig.5 Nanoindentation curve of a-C:H films with unannealed and annealed under 500 °C

恢复曲线也说明了 500 °C 退火后弹性恢复性能降低。这说明含氢碳薄膜经过 500 °C 退火后其 sp^3 -C 的减少降低了薄膜内部交联度^[17-19]。

2.2 摩擦学性能研究

为了考察含氢碳薄膜退火前后的摩擦学性能, 选用直径为 6 mm 的 440C 钢球, 载荷为 10 N, 分别在干燥空气和甲醇环境下研究摩擦学行为。未退火和 500 °C 下退火的含氢碳薄膜的摩擦因数曲线见图 6, 薄膜在干燥空气中的摩擦因数低于甲醇环境中的摩擦因数。在干燥空气环境中, 含氢碳薄膜未退火时摩擦因数为 0.031, 退火后摩擦因数低至 0.024 左右, 结合上述结构分析可以得到, 含氢碳薄膜的石墨化有利于摩擦因数降低; 在甲醇环境下, 含氢碳薄膜未退火时摩擦因数为 0.052, 退火后摩擦因数增加至 0.062 左右, 这意味着退火会使薄膜在甲醇环境下的摩擦因数增高。Wang 等^[20]也报道退火后在干摩擦条件下摩擦因数降低的现象, 与这里结果一致。在干燥空气下摩擦因数降低的现象与 sp^2 -C 增多、 H/E 增加相关, 说明含氢碳薄膜的石墨化有利于摩擦因数的降低。

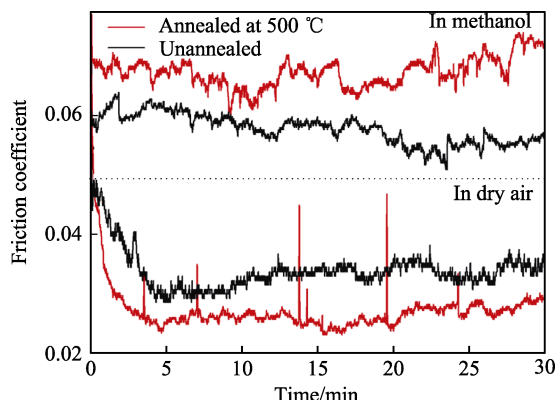


图6 未退火和500 °C下退火含氢碳薄膜的摩擦系数曲线

Fig.6 Friction coefficient curve of a-C:H films with un-annealed and annealed under 500 °C

薄膜表面磨痕的三维(3D)轮廓照片和磨损球斑的扫描电子显微镜(SEM)照片分别如图7—8所示。磨损结果计算统计见表1。对于含氢碳薄膜,在干燥空气环境下,500 °C退火后磨损率增加了1.27倍;在甲醇环境下,500 °C退火后磨损率增加了15.11倍,但未退火含氢碳薄膜在甲醇环境中的磨损率为干燥环境中的1/2.84,表现出降低趋势;500 °C退火的含氢碳薄膜在甲醇环境中的磨损率为干燥环境中的4.14倍。Liu等^[21]系统研究了DLC、GLC和ta-C在基础油中的摩擦磨损情况,发现自配副碳薄膜具有更低的摩擦系数和磨损率,在GCr15和碳薄膜配副,石墨化程度更高的GLC摩擦系数最大,但在基础油和添加MoDTC+ZDDP及MoDTC的基础油介质下磨损率依

次增大,可见磨损情况与润滑介质相关性很大。Li等^[22]对比研究了DLC、GLC和CrN薄膜在干摩擦、去离子水和基础油里的摩擦学,GLC薄膜在大气环境下具有较低的摩擦系数和磨损率,但在去离子水中GLC的摩擦系数和磨损率都比较高,与这里结论一致。另外,在甲醇环境摩擦过程中,薄膜并没有在对偶球表面形成转移膜(图8),且对偶球有明显的往复摩擦痕迹和对偶球摩擦方向的磨屑堆积,这是甲醇溶液对含氢碳薄膜摩擦形成转移膜起到了一直作用,促使钢球与薄膜直接接触,而500 °C退火后的薄膜在甲醇环境下摩擦过后磨痕的三维轮廓图(图7)显示,磨痕并非只有磨损痕迹,还有被剥离的痕迹。

为了更好地理解摩擦界面的物理化学反应对薄膜摩擦系数和磨损的影响,对干燥空气环境摩擦的转移膜进行了进一步的分析。如图9所示,同样对磨斑原始拉曼峰进行高斯拟合分峰处理,发现经过500 °C退火处理的含氢碳薄膜摩擦产生的转移膜 I_D/I_G 值比未退火薄膜大,这也与薄膜本身的拉曼分析变化一致,且G峰位蓝移(从 1580 cm^{-1} 到 1590 cm^{-1}),这同样意味着转移膜中 $\text{sp}^2\text{-C}$ 键合结构增加。这与干燥空气中2种薄膜的摩擦系数变化规律也是一致的。干燥空气中500 °C退火薄膜的磨损率增加,也是因为薄膜石墨化的加剧,摩擦过程的剪切力更易使薄膜中 $\text{sp}^2\text{-C}$ 键之间断裂,而相应钢球的磨损降低,是由于500 °C退火的薄膜在钢球表面更容易形成一定厚度的转移膜,从而提前保护钢球,减小磨损^[23-24]。

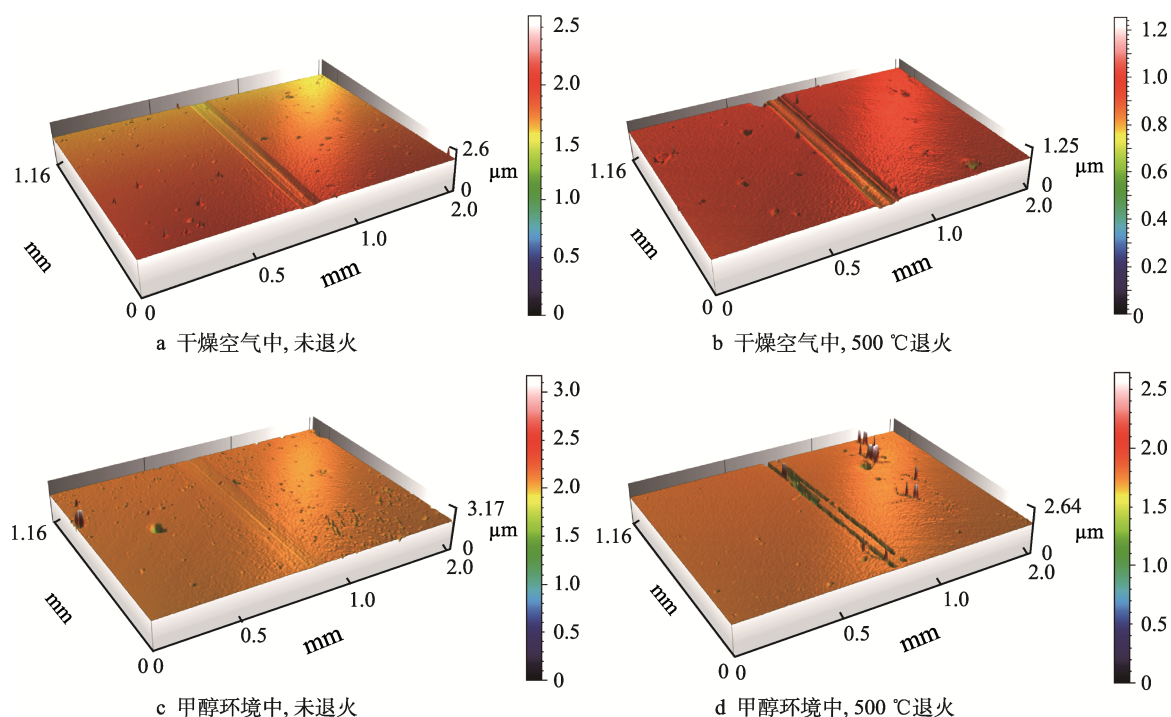


图7 含氢碳薄膜的3D磨损形貌

Fig.7 Wear 3D profiles of a-C:H films: a) in dry air, unannealed; b) in dry air, annealed under 500 °C; c) in methanol, unannealed; d) in methanol, annealed under 500 °C

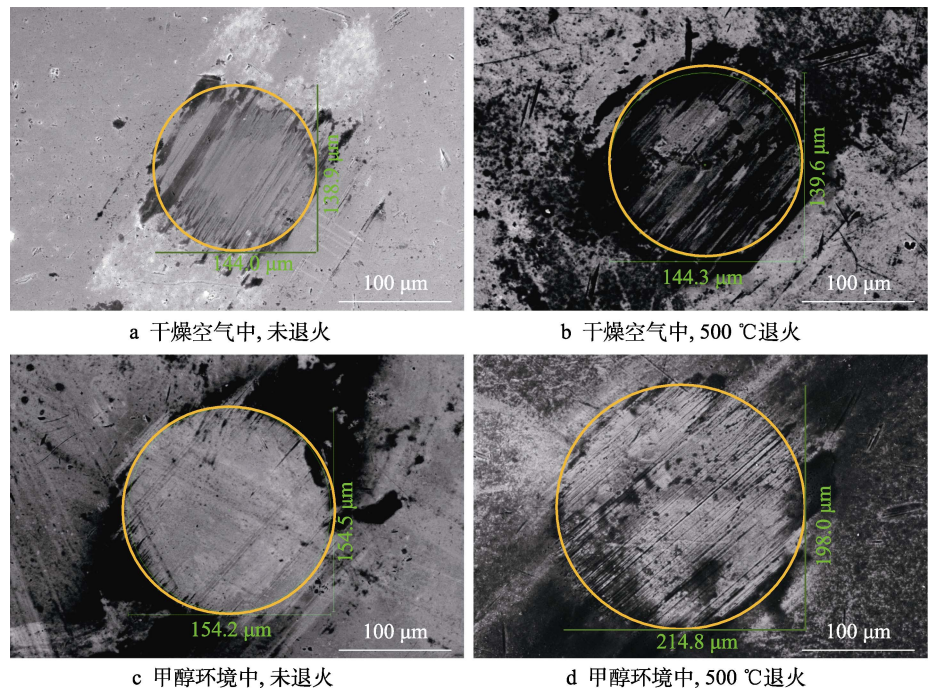


图 8 含氢碳薄膜的摩擦对偶球磨斑的 SEM 照片
Fig.8 Wear 3D profiles of a-C:H films: a) in dry air, unannealed; b) in dry air, annealed under 500 °C; c) in methanol, unannealed d) in methanol, annealed under 500 °C

表 1 未退火和 500 °C 下退火的含氢碳薄膜和相对应的摩擦对偶钢球的磨损情况
Tab.1 Wear rates of a-C:H films and wear volumes of friction dual steel balls with un-annealed and annealed under 500 °C

Films	Wear rate/(10 ⁻⁸ mm ³ ·N ⁻¹ ·m ⁻¹)		Wear volume of steel ball/(10 ⁻⁶ mm ³)	
	Dry air	Methanol	Dry air	Methanol
Un-annealed	3.46	1.22	4.22	6.16
Annealed under 500 °C	4.45	18.44	3.99	13.9

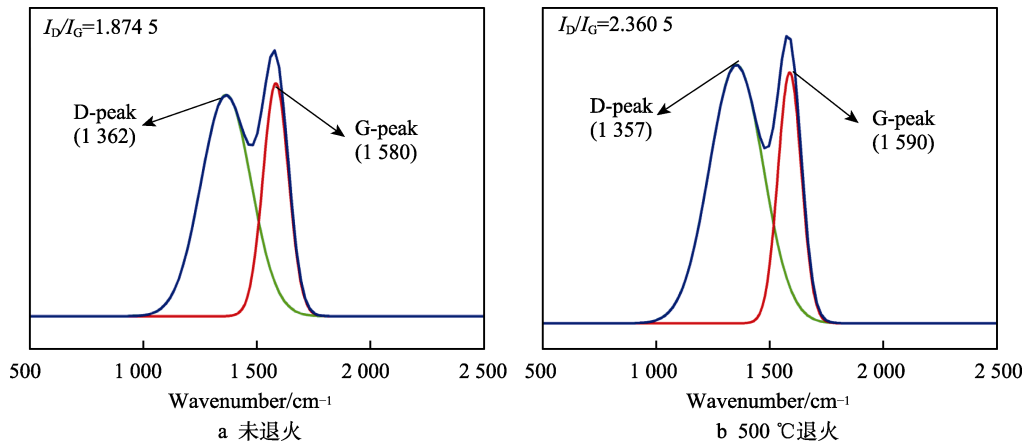


图 9 干燥空气中摩擦对偶球上磨斑的 Raman 光谱
Fig.9 Raman spectra of wear scars on friction dual ball in dry air: a) unannealed; b) annealed under 500 °C

由图 8 可以发现,在甲醇环境中并没有转移膜产生,而在对偶球磨斑摩擦方向产生了磨屑堆积。对该磨屑进行拉曼分析(见图 10),发现此类磨屑的拉曼图谱显示 2 个宽峰,分别是蓝色区域(1 150~

1 816 cm⁻¹)和绿色区域(1 816~3 098 cm⁻¹)。蓝色区域认为是不定形碳的拉曼特征峰,绿色区域因其包含着 C_nH₂(1 880~2 400 cm⁻¹)^[25-26]、多烯(2 230 cm⁻¹)^[27]、CH₃ 基团的不对称(2 950 cm⁻¹)和对称(2 840 cm⁻¹)

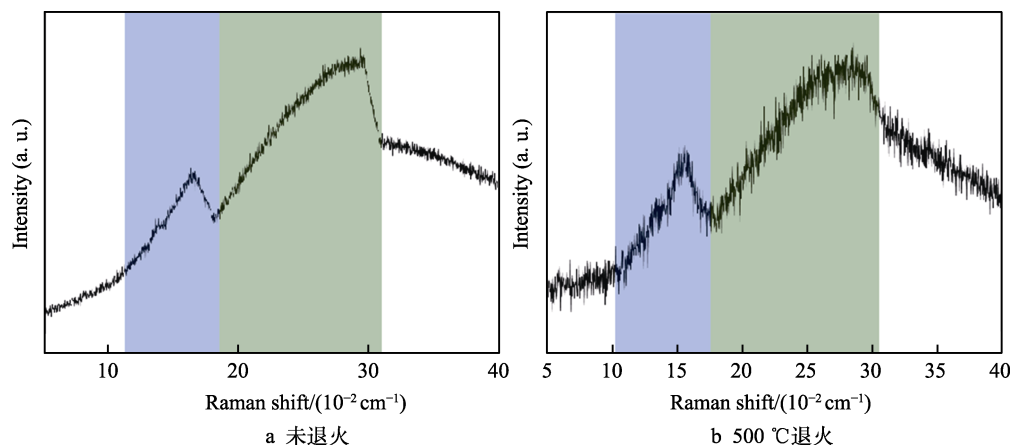


图10 甲醇环境中摩擦对偶球上磨斑 Raman 光谱

Fig.10 Raman spectra of wear scars on friction dual ball in methanol: a) unannealed; b) annealed under 500 °C

伸缩振动^[28-29], 综合考虑可以推测甲醇环境摩擦的产物中存在聚合物。这类聚合物的形成是由于以甲醇为摩擦介质时, 薄膜表面具有悬挂键的碳在摩擦过程中与甲醇反应形成的, 在摩擦过程中无法黏附在对偶球表面而被推动堆积在球斑两侧, 阻止了转移膜的形成。甲醇环境中 500 °C 退火薄膜的摩擦因数、磨损率和对偶球的磨损大于未退火薄膜, 是由于退火后薄膜中 sp^2 -C 的增多导致薄膜疏松且交联度下降, 从而发生大块剥落现象, 形成更多不易于摩擦的聚合物造成的。

对比甲醇和干燥空气下退火前后含氢碳薄膜的摩擦学性能, 无论退火与否, 甲醇环境摩擦因数和对偶球的磨损皆高于干燥空气, 是因为在甲醇环境摩擦过程中, 难以形成具有层剪切效应的石墨化层状结构导致钢球表面持续与薄膜摩擦。而薄膜的磨损率则不符合这一规律, 因为 500 °C 退火的薄膜 sp^2 -C 增多, 其结构变得疏松、交联度差, 因而同甲醇摩擦反应效果加剧, 出现大片剥落从而增加了薄膜的磨损率, 而未退火的薄膜则由于质地紧密交联度强, 反而降低了甲醇环境下的摩擦剥离, 形成了固液复合润滑体系, 减小了磨损率。

3 结论

1) 500 °C 退火会改变含氢碳薄膜中碳的杂化方式由 sp^3 向 sp^2 转变, 促使薄膜石墨化, 硬度降低、耐磨性变差。

2) 在干燥空气中, 500 °C 退火含氢碳薄膜的摩擦因数降低、磨损增加, 而相应摩擦对偶球的磨损降低。这说明退火导致的 sp^2 -C 的增多, 有利于降低摩擦因数, 不利于薄膜的耐磨性能。500 °C 退火薄膜由于石墨化更加严重, 更容易在摩擦对偶球上产生转移膜, 从而保护对偶球的磨损。

3) 在甲醇环境下, 含氢碳薄膜摩擦会产生一定聚合物, 甲醇环境 500 °C 退火薄膜的摩擦因数、磨

损率和对偶球的磨损大于未退火薄膜, 是由于退火后薄膜中 sp^2 -C 的增多导致薄膜疏松且交联度下降, 从而发生大块剥落现象, 形成更多不易于摩擦的聚合物造成的。

4) 含氢碳薄膜经过 500 °C 退火对干燥环境中薄膜的摩擦学性能有所提高, 但并不利于其甲醇环境中的摩擦。

参考文献:

- [1] 石文. 《2020 中国能源化工产业发展报告》发布[J]. 石油库与加油站, 2020, 29(1): 1.
SHI Wen. Release of "2020 China Energy and Chemical Industry Development Report"[J]. Petroleum Depots and Gas Stations, 2020, 29(1): 1.
- [2] WANG J, TANG C, LI G, et al. High-Performance $MaZrOx$ ($Ma = Cd, Ga$) Solid-Solution Catalysts for CO_2 Hydrogenation to Methanol[J]. ACS Catalysis, 2019, 9(11): 10253-10259.
- [3] 周芳芳, 邢春鸿, 杨庆佛. 关于甲醇在内燃机使用的几个问题[J]. 机械管理开发, 2007(2): 67-69.
ZHOU Fang-fang, XING Chun-hong, YANG Qing-fo. Several Issues on the use of Methanol in Internal Combustion Engines[J]. Machinery Management Development, 2007(2): 67-69.
- [4] 李圣勇, 李圣涛. 甲醇汽油的腐蚀性和溶胀性研究[J]. 化学工业与工程技术, 2007, 28(6): 33-34.
LI Sheng-yong, LI Sheng-tao. Research on the Corrosion and Swelling Properties of Methanol Gasoline[J]. Chemical Industry and Engineering Technology, 2007, 28(6): 33-34.
- [5] 吴耀曲, 郭四虎. 甲醇汽油金属腐蚀抑制剂的应用研究[J]. 内燃机, 2008(2): 52-54.
WU Yao-qu, GUO Si-hu. Research on the Application of Metal Corrosion Inhibitors for Methanol Gasoline[J]. Internal Combustion Engine, 2008 (2): 52-54.
- [6] 唐昆, 张家豪, 李典雨, 等. 不同退火温度下 a-C:Si 涂层的热稳定性研究[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 255-263.

- TANG Kun, ZHANG Jia-hao, Li Dian-yu, et al. Thermal Stability of a-C:Si Coatings at Different Annealing Temperatures[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(6): 255-263.
- [7] 王智, 宋红霞, 刘建立, 等. 负偏压对 DLC 薄膜结构和摩擦学性能的影响[J]. *润滑与密封*, 2007, 32(11): 86-90.
WANG Zhi, SONG Hong-xia, LIU Jian-li, et al. Influence of Negative Bias on the Structure and Tribological Properties of DLC Film[J]. *Lubrication & Sealing*, 2007, 32(11): 86-90.
- [8] 王顺花, 霍磊, 鞠鹏飞, 等. 无氢类金刚石薄膜表面 H₂O 和 O₂ 分子共同作用的第一性原理计算[J]. *摩擦学学报*, 2019, 39(3): 350-356.
WANG Shun-hua, HUO Lei, JU Peng-fei, et al. First-Principles Calculation of the Interaction of H₂O and O₂ Molecules on the Surface of Hydrogen-Free Diamond-Like Carbon film[J]. *Tribology*, 2019, 39(3): 350-356
- [9] 王兆龙, 薛勇, 张斌, 等. 液氮激冷对含氢非晶碳膜性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2020, 195(1): 85-91.
WANG Zhao-long, XUE Yong, ZHANG Bin, et al. The Effect of Liquid Nitrogen Chilling on the Properties of Hydrogen-Containing Amorphous Carbon Films[J]. *Tribology*, 2020, 195(1): 85-91.
- [10] BUENO A H S, SOLIS J, ZHAO H, et al. Tribocorrosion Evaluation of Hydrogenated and Silicon DLC Coatings on Carbon Steel for Use in Valves, Pistons and Pumps in Oil and Gas Industry[J]. *Wear: an International Journal on the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear*, 2018, 394: 60-70.
- [11] BANERJI A, LUKITSCH M J, ALPAS A T. Friction Reduction Mechanisms in Cast Iron Sliding Against DLC: Effects of Biofuel (E85) Diluted Engine Oil[J]. *Wear*, 2016, 368: 196-209.
- [12] YAN Ming-ming, WANG Xin-yu, ZHANG Song-wei, et al. Friction and Wear Properties of GLC and DLC Coatings under Ionic Liquid Lubrication[J]. *Tribology International*, 2020, 143: 106067.
- [13] XIAO Ye-quan, TAN Xin-yu, JIANG Li-hua, et al. The Effect Of Radio Frequency Power on the Structural and Optical Properties of a-C:H Films Prepared by PECVD. *Journal of Material Research* 2017, 32(7): 1231-1238
- [14] CHOI J K, LEE S K, YOON C J, et al. Durability Evaluation of DLC Coating Through the Enhanced Environmental Tests[C]. *Optical Materials & Biomaterials in Security & Defence Systems Technology IX. International Society for Optics and Photonics*, 2012, 8545: 127-133
- [15] FERRARI A C. Determination of Bonding in Diamond-Like Carbon by Raman Spectroscopy[J]. *Diamond & Related Materials*, 2002, 11(3/4/5/6): 1053-1061.
- [16] LI Rui-xun, WANG Yong-fu, ZHANG Jjun-yan, et al. et al. Origin of Higher Graphitization under Higher Humidity on the Frictional Surface of Self-mated hydrogenated carbon films[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 494: 452-457.
- [17] MICHLER J, TOBLER M, BLANK E. Thermal Annealing Behaviour of alloyed DLC Films on Steel: Determination and Modelling of Mechanical Properties[J]. *Diamond & Related Materials*, 1999, 8(2/3/4/5): 510-516.
- [18] TAKADOUM J, RAUCH J Y, CATTENOT J M, et al. Comparative Study of Mechanical and Tribological Properties of CN_x and DLC Films Deposited by PECVD Technique[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 174: 427-433.
- [19] WANG Lin-lin, NIE Xu, XIN Hu. Effect of Thermal Annealing on Tribological and Corrosion Properties of DLC Coatings[J]. *Journal of Materials Engineering & Performance*, 2013, 22(10): 3093-3100.
- [20] WANG Zhao-long, GAO Kai-xiong, ZHANG Bin, et al. Verification Study of Nanostructure Evolution with Heating Treatment between Thin and Thick Fullerene-Like Hydrogen Carbon Films[J]. *Coatings*, 2019, 9(2): 82.
- [21] LIU Kang, KANG Jia-jie, ZHANG Guan-gan, et al. Effect of Temperature and Mating Pair on Tribological Properties of DLC and GLC Coatings under High Pressure Lubricated by MoDTC and ZDDP[J]. *Friction*, 2021, 9(6): 1390-1405.
- [22] LI Ze-chao, GUAN Xiao-yan, WANG Yon-gxin, et al. Comparative Study on the Load Carrying Capacities of DLC, GLC and CrN Coatings under Sliding-friction Condition in Different Environments[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 321: 350-357.
- [23] LIU Yun, CHEN Lei, ZHANG Bin, et al. Key Role of Transfer Layer in Load Dependence of Friction on Hydrogenated Diamond-Like Carbon Films in Humid Air and Vacuum[J]. *Materials*, 2019, 12(9): 1550.
- [24] LIU Y, CHEN L, JIANG B, et al. Origin of Low Friction in Hydrogenated Diamond-like Carbon Films due to Graphene Nanoscroll Formation Depending on Sliding Mode: Unidirection and Reciprocation[J]. *Carbon*, 2020, 173(1/2): 696-704.
- [25] HIROSHI T, MINORU F, SHINJI H, et al. Surface-Enhanced Raman Scattering of a Series of Size-Separated Polyynes. *Carbon* 2006, 44 (15): 3168-3176.
- [26] RABIA A, TUMINO F, MILANI AI, et al. Scanning Tunneling Microscopy and Raman Spectroscopy of Polymeric sp-sp² Carbon Atomic Wires Synthesized on the Au(111) Surface. *Nanoscale* 2019, 11 (39): 18191-18200.
- [27] CATALDO F. The Role of Raman Spectroscopy in the Research on sp-Hybridized Carbon Chains: Carbynoid Structures Polyynes and Metal Polyynides. *Journal of Raman Spectroscopy* 2010, 39 (2): 169-176.
- [28] NIXDORF J, FLORIO G D, BRÖCKERS L, et al. Uptake of Methanol by Poly(methyl methacrylate): An Old Problem Addressed by a Novel Raman Technique. *Macromolecules* 2019, 52 (13): 4997-5005.
- [29] EMIN A, HUSHUR A, MAMTIMIN T. Raman Study of Mixed Solutions of Methanol and Ethanol. *AIP Advances* 2020, 10 (6): 065330.