

摩擦磨损与润滑

C₂H₂ 流量对反应溅射石墨制备非晶碳膜层结构及性能影响研究

刘京周, 鞠鹏飞*, 周宏, 邢明秀, 吴国华, 张鼎元

(上海航天设备制造总厂有限公司, 上海 200245)

摘要: **目的** 研究反应溅射石墨制备非晶碳过程中乙炔流量变化对非晶碳微观结构、力学性能及摩擦学性能的影响规律。**方法** 通过在乙炔气氛中反应溅射石墨靶, 调控乙炔流量, 制备不同结构的非晶碳膜层, 采用 X 射线光电子能谱仪、激光共聚焦拉曼光谱仪分析膜层的微观结构, 采用纳米压痕仪表征膜层的力学性能, 采用球盘式摩擦磨损试验机、白光干涉仪和光学显微镜表征膜层摩擦学性能。**结果** 通过反应溅射法制备了致密均匀的非晶碳, 分析发现, 所有薄膜表层均含有一定量 O 元素 (原子数分数为 6.36%~13.86%)。经 Ar⁺ 刻蚀后, 大部分膜层的 O 含量可降至 1% 以下; 随着乙炔流量的增加, 膜层的硬度 (*H*)、弹性模量 (*E*) 和 *H*³/*E*² 均呈先增后减的趋势, 在乙炔流量为 10 cm³/min 时膜层的硬度和弹性模量达到最大值, 分别为 27.93、233.55 GPa; 摩擦学性能测试结果显示, 膜层的平均摩擦因数在 0.09~0.11 之间, 在启动阶段摩擦因数随着氢元素 (H) 含量的增加呈下降趋势, 5 cm³/min 试样的膜层的耐磨性最高、磨损量最小, 其磨损量为 0.72×10⁻¹⁶ m³/(N·m)。**结论** 通过调节反应溅射石墨过程中乙炔的流量, 可调控非晶碳中 sp³/sp²、H 含量, 进而达到调控非晶碳力学性能、摩擦学性能的目的。

关键词: 乙炔; 反应溅射; 非晶碳; 微观结构; 力学性能; 摩擦学性能

中图分类号: TG174.444 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)03-0113-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.03.011

Effects of C₂H₂ Flow Rate on Structure and Properties of Amorphous Carbon Films Prepared by Reactive Sputtering Graphite

LIU Jingzhou, JU Pengfei*, ZHOU Hong, XING Mingxiu, WU Guohua, ZHANG Dingyuan

(Shanghai Aerospace Equipment Manufacturer Co., Ltd., Shanghai 200245, China)

ABSTRACT: Amorphous carbon film, which combines good chemical inertia, wear resistance and mechanical properties, has been applied in aerospace, automotive, magnetic storage, mechanical processing and other fields. sp³ ratio and H content significantly influence microstructure and tribological properties of amorphous carbon. Especially, the tribological behavior of amorphous carbon with different sp³ ratio and H content varies greatly in the run-in stage under vacuum and air, which means a

收稿日期: 2022-12-26; 修订日期: 2023-06-14

Received: 2022-12-26; Revised: 2023-06-14

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFB4600103); 上海市优秀技术带头人计划 (20XD1431400); 上海市自然科学基金 (21ZR1427900); 国防基础科研计划 (JCKY2020203B037)

Fund: National Key R&D Program of China (2022YFB4600103); Program of Shanghai Academic/Technology Research (20XD1431400); Shanghai Natural Science Foundation Project (21ZR1427900); Key Project of National Defense Basic Scientific Research (JCKY2020203B037)

引文格式: 刘京周, 鞠鹏飞, 周宏, 等. C₂H₂ 流量对反应溅射石墨制备非晶碳膜层结构及性能影响研究[J]. 表面技术, 2024, 53(3): 113-122. LIU Jingzhou, JU Pengfei, ZHOU Hong, et al. Effects of C₂H₂ Flow Rate on Structure and Properties of Amorphous Carbon Films Prepared by Reactive Sputtering Graphite[J]. Surface Technology, 2024, 53(3): 113-122.

*通信作者 (Corresponding author)

lot for wear pair design in aerospace equipment components. This work aims to investigate the relationship between film structure and properties, so as to find the optimum processing window.

Mirror-polished 9Cr18 pieces (diameter 35 mm× thickness 3 mm) were used as substrates to deposit films by means of pulsed DC reactive sputtering graphite in Ar atmosphere mixed with different amount of acetylene. All substrates were ultrasonic cleaned in alcohol for 20 minutes to remove oil on the surface followed by hot air drying, and then fixed on the substrate holder. Before deposition, degassing was carried out by vacuum heating at 200 °C until base pressure reached 3×10^{-3} Pa. After that, a plasma source with current of 50 A was applied to do Ar^+ cleaning for 20 min, to further remove contaminants and activate substrate surfaces. 500 nm Cr was deposited below the amorphous carbon layer to improve the adhesion strength between the substrate and the film. For amorphous carbon layer deposition, 4 kW were applied on the graphite target while a -100 V negative bias was applied on the substrate. The argon flow rate was between 50-100 cm^3/min , and the acetylene flow rate changed from 0 to 100 cm^3/min to deposit amorphous carbon with various structures.

In order to investigate effects of acetylene flow on microstructure, mechanical properties and tribological properties of films fabricated above, an X-ray photoelectron spectrometer and a Raman spectrometer were used to analyze microstructure, such as sp^2 , sp^3 , I_D/I_G , position and FWHM of D peak and G peak. Mechanical properties were characterized with a nanoindenter. The tribological properties were examined with a ball-disc tester, with load of 5 N, rotational speed of 1 m/s in air condition. The wear track on the film as well as the wear scar on the mated ball were tested with a white light interferometer and an optical microscope.

The results showed that dense and uniform amorphous carbon film were prepared by reactive sputtering. Element analyzing demonstrated that all films contained a certain amount of O element (6.36%-13.86%) on the surface layer, O content of lower than 1% could be reached for most films after Ar^+ etch. With the increase of acetylene flow rate, H , E and H^3/E^2 increased first and then decreased. When acetylene flow rate was 10 cm^3/min , the hardness and elastic modulus reached maximum, which were 27.93 GPa and 233.55 GPa, respectively. Tribological results showed that the average friction coefficient was between 0.09-0.11 for all films, and the friction coefficient for the start-up stage decreased with the increase of H content. Wear resistance of 5 cm^3/min sample was the best, the minimum wear rate was $0.72 \times 10^{-16} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. The sp^3/sp^2 and H can be tailored by adjusting acetylene flow in reactive sputtering, so as to regulate mechanical properties and tribological properties of amorphous carbon films.

KEY WORDS: acetylene; reactive sputtering; amorphous carbon; microstructure; mechanical properties; tribological properties

非晶碳薄膜是由不同比例 sp^2 、 sp^3 杂化键合而成的亚稳态结构,具有良好的化学惰性、减摩耐磨特性和力学特性,被应用于航空航天、汽车零部件、磁存储、机械加工等领域^[1-5]。根据 sp^3 占比和 H 含量的差异,将非晶碳薄膜分为玻璃碳、类石墨非晶碳、类金刚石非晶碳、四面体非晶碳、类聚合物非晶碳等类型^[6]。20 世纪 70 年代,荷兰的 Aisenberg 和 Chabot^[7]使用等离子体首次沉积制备出非晶碳薄膜,在之后的几十年间,研究学者分别采用磁控溅射^[8-10]、离子束沉积^[11-13]、脉冲激光沉积^[14-15]、等离子体辅助化学气相沉积^[16-18]、阴极电弧沉积^[19-20]等方式制备非晶碳,使其得到快速发展和应用。例如, Erdemir 等^[16]采用 PECVD 方式在不同配比甲烷与氢气的混合气氛中制备了氢含量各异的 DLC 膜层,研究结果显示, H 含量对膜层摩擦学性能的影响显著,在氮气气氛中膜层的摩擦因数最低可达 0.003。Shi 等^[21]研究了含氢和不含氢 DLC 膜层在不同湿度环境下的摩擦学性能,研究结果显示,含氢 DLC 和不含氢 DLC 的摩擦磨损性能随湿度变化的差异显著;在低湿度环境中,含氢

DLC 膜层呈现较低的摩擦因数,不含氢 DLC 膜层中悬键产生的黏附力带来了较大的摩擦力;在高湿度环境中,毛细力是引起摩擦的主要因素,同时水的存在会加速摩擦过程中膜层的氧化,导致膜层的磨损率增大。Wang 等^[9]通过非平衡磁控溅射石墨的方式制备了不同结构的无氢类石墨非晶碳,研究了溅射电流对膜层微结构、形貌及摩擦学性能的影响。微结构分析结果显示,膜层中的 sp^3 含量较低、 sp^2 含量较高,所制膜层在潮湿环境的摩擦磨损性能表现优异。Cui 等^[22]通过改变基体的负偏压,在 Ar 和 C_2H_2 气氛中反应溅射石墨,制备了类聚合物非晶碳 (PLC) 及类金刚石非晶碳 (DLC)。研究发现, PLC 膜层在真空环境中表现出超滑特性,摩擦因数低至 0.002; PLC 膜层的真空摩擦寿命比 DLC 膜层的真空摩擦寿命长,在高偏压下制备的 PLC 膜层 sp^3 占比的改变和致密性的提升可延长其真空摩擦寿命。由此可见,非晶碳中 sp^3 占比及 H 含量直接影响不同环境下的摩擦磨损行为。特别是在真空及大气环境下,不同组分非晶碳的摩擦跑和阶段特征及磨损率差别显著,现有研究结果难以

指航天装备部件用非晶碳膜层及对磨副的匹配设计^[23-25], 亟须进一步研究。

制备非晶碳的方式众多, 通过调控反应溅射过程的工艺参数, 可制得结构及性能范围跨度较大的非晶碳。文中通过在 C₂H₂ 气氛中反应溅射石墨靶的方式, 调节 C₂H₂ 流量, 制备不同结构的非晶碳膜层, 对比研究 C₂H₂ 流量对非晶碳微观结构、力学性能和摩擦学性能的影响, 建立工艺参数与膜层微结构、组织性能之间的关系, 实现不同结构非晶碳的可控制备。

1 试验

1.1 涂层制备

采用脉冲直流反应磁控溅射系统进行不同结构非晶碳的沉积。在沉积过程中, 通过改变通入腔室内 C₂H₂ 气体的流量来调节膜层结构, 将镜面抛光 9Cr18 试片 (直径为 35 mm, 厚度为 3 mm) 作为基片进行膜层沉积制备和试验表征。在沉积膜层前进行 200 °C 真空加热除气, 本底真空度在 3 mPa 以下。采用等离子体源清洗基片 20 min, 以去除表面污染物, 并沉积 500 nm 的 Cr 作为打底层, 以提高膜基的结合力。膜层沉积的具体工艺参数如表 1 所示。

表 1 膜层沉积工艺参数
Tab.1 Process parameters of film deposition

Process parameters	Value
C Target power/kW	4
Bias voltage/V	100
C ₂ H ₂ flow rate/(cm ³ ·min ⁻¹)	0-100
Ar flow rate/(cm ³ ·min ⁻¹)	50-100
Base pressure/mPa	<3
Plasma source current/A	50

1.2 结构及性能测试

采用美国布鲁克 UMT-Tribolab 摩擦磨损试验机测试膜层的摩擦磨损性能, 具体测试条件见表 2。采

表 2 摩擦磨损测试条件
Tab.2 Test conditions of friction and wear

Item	Value
Ball	Si ₃ N ₄
Ball Radius/mm	6.35
Rotation Radius/mm	10
Rotation Velocity/(r·min ⁻¹)	1 000
Load/N	5
Temperature/°C	20-25
Humidity (RH)/%	50-60

用 Fischerscope Hm2000s 微纳米硬度仪测试膜层的硬度和弹性模量。采用 Axisultradld X 射线光电子能谱仪分析膜层的组分、微结构和元素键合特性。采用 RenishawinVia-reflex 光谱仪, 通过紫外光谱和可见光谱分析涂层的内部结构。采用白光干涉仪观察磨痕形貌, 并测定其磨损量。

2 结果与讨论

2.1 膜层组分及微结构

如图 1 所示, 从表面形貌可以看出, 所制膜层均较致密、无孔洞裂纹; 随着 C₂H₂ 流量的增大, 膜层组织结构呈粗化趋势。不同膜层的 XPS 成分分析结果如图 2 所示, 可以看出, 膜层主要由 C、O 元素构成, 如图 2a 所示, 所有膜层未经刻蚀前存在一定量的 O 元素, 其中 0 cm³/min 试样表面 O 的含量 (原子数分数) 高达 13.86%, 经 Ar⁺刻蚀 5 min 后, 所有试样的 O 含量明显降低。表面 O 含量较高的主要原因: 非晶碳膜层表面存在未饱和悬键- π 键, 当暴露于大气环境中时, 膜层表面的未饱和悬键会吸附大气中的氧气和水分子, 造成表层的 O 含量较高; 当对膜层进行 Ar⁺刻蚀后, 吸附层经 Ar⁺刻蚀后被大量清除, O 含量大幅下降; 0 cm³/min 膜层为纯氩气环境下溅射石墨制备所得, 膜层为类石墨结构, 此膜层表面的未饱和悬键的数量最多, 表层吸附现象最明显, 因而 O 含量最高; 当对膜层表面进行 Ar⁺刻蚀清洗后, O 的原子数分数大幅降至 2.2%; 当通入活性反应气体 C₂H₂ 后, C₂H₂ 中的 H 能够与 C 成键, 起到闭合悬键的作用, 此时所制备膜层表面的悬键数量相较于 0 cm³/min 试样更少, 表层吸附的氧气和水分子较少, 因而其表层的 O 含量相较于 0 cm³/min 膜层更低。对不同膜层 C 1s 轨道进行分峰拟合 (图 3), 得到结合能为 284.6、285.2、286.3、288.1 eV 的 4 个峰, 分别对应于 C 的 sp²、sp³、C—O、C=O 等 4 种化学状态^[26]。其中的 C—O、C=O 峰证明膜层表面存在氧化吸附层。

Raman 图谱可有效反映非晶碳膜层中 H 含量、团簇尺寸、无序度等结构信息^[27]。为了进一步确认不同非晶碳的结构, 对膜层进行可见光拉曼测试, 分析膜层中 sp² 相团簇尺寸和无序度等微结构信息。不同 C₂H₂ 流量制备非晶膜层的可见光 Raman 光谱如图 4 所示, 可以看出, 所有膜层在 900~2 000 cm⁻¹ 范围内的谱峰均呈现非对称性, 为典型的非晶碳结构。由此说明可见光拉曼光谱线性背底斜率 m 与 G 峰强度的比值 (m/I_G) 可反映膜层中 H 含量的变化情况^[28]。随着乙炔流量的增加, m/I_G 增大, 证明膜层中 H 含量呈增大趋势。

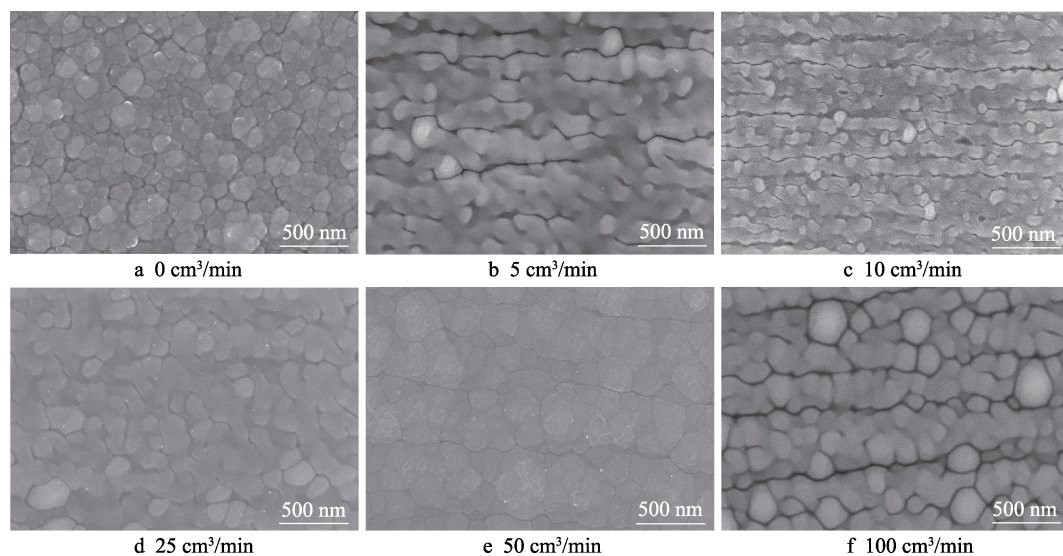
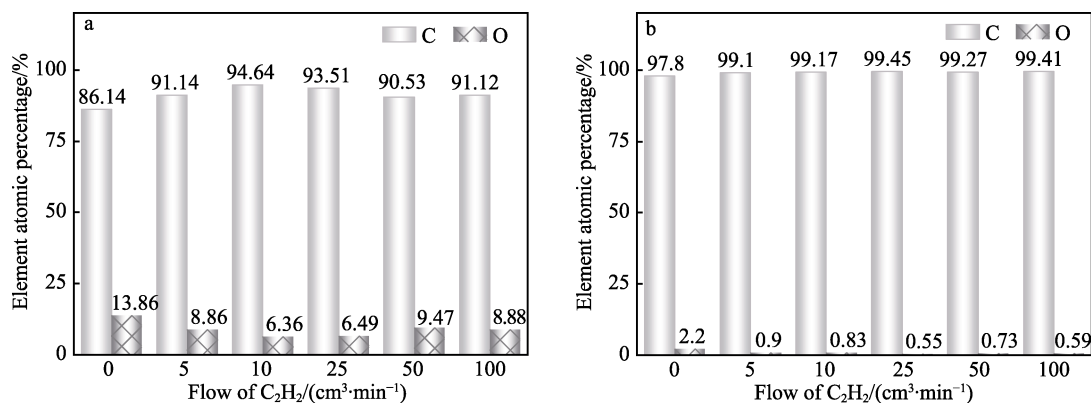
图1 不同 C_2H_2 流量膜层的表面形貌Fig.1 Surface morphologies of films with varied C_2H_2 flow rate

图2 刻蚀前 (a) 和刻蚀后 (b) 膜层 C、O 元素 XPS 成分分析结果

Fig.2 XPS composition analysis results of elements C and O in films before etching (a) and after etching (b)

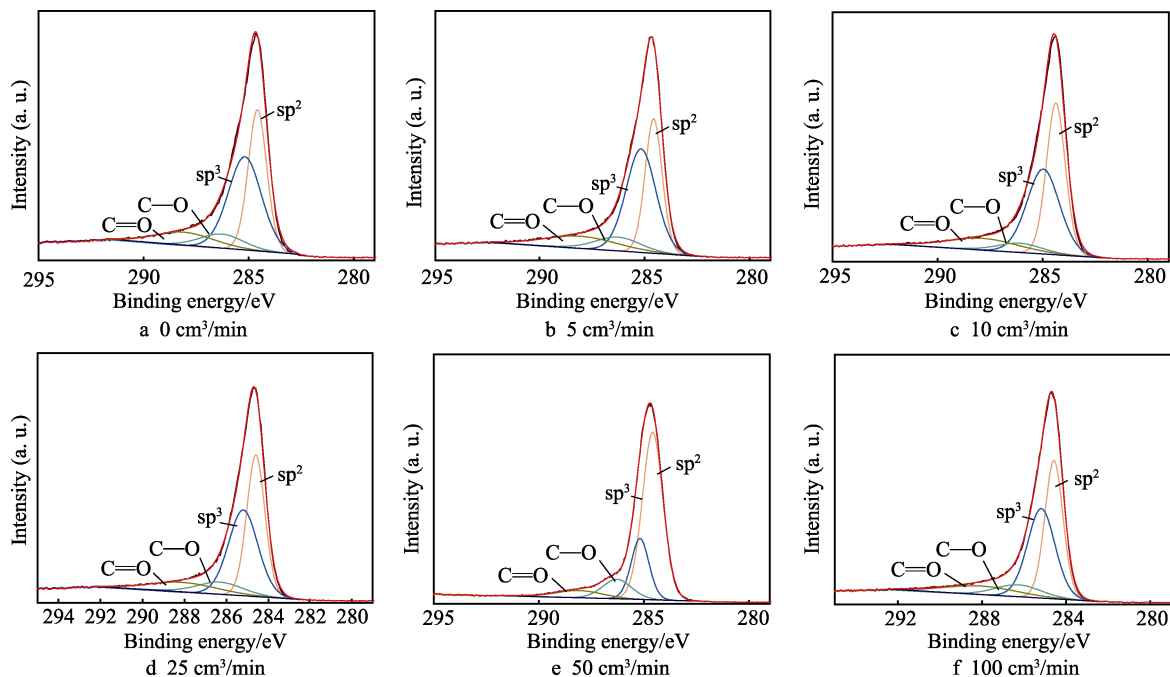


图3 膜层 C 1s 轨道精细 XPS 图谱

Fig.3 Fine XPS spectra of C 1s tracks of films

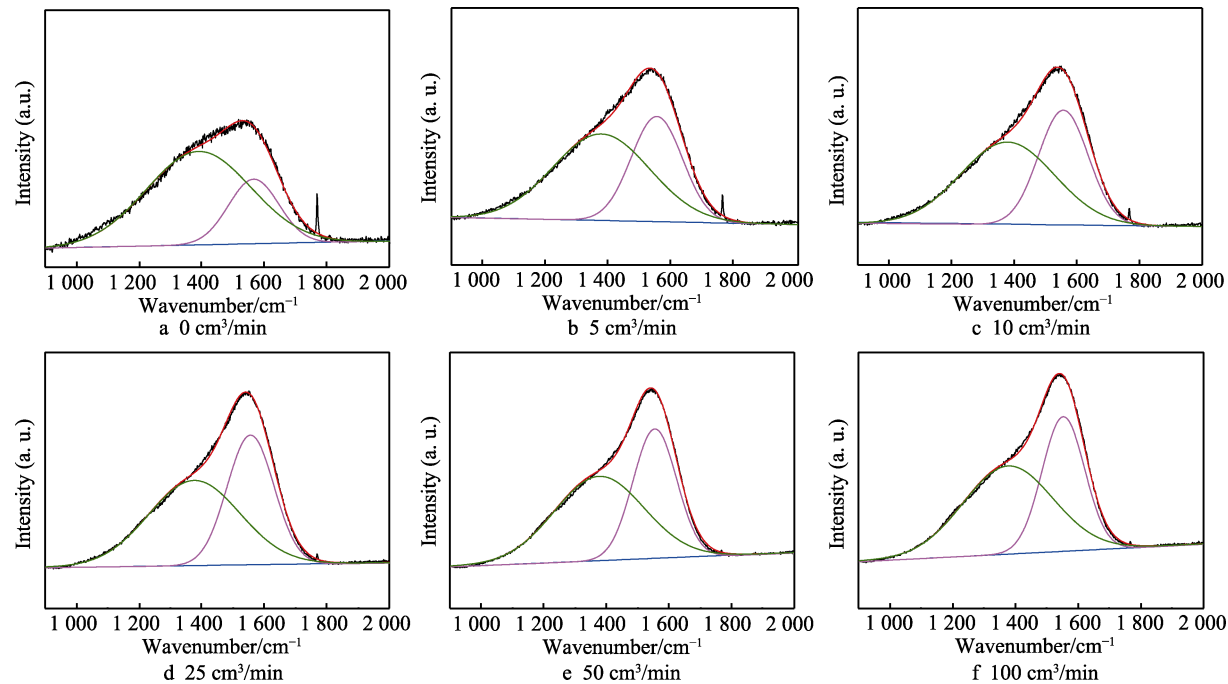


图 4 不同乙炔流量制备 a-C:H 膜层 Raman 光谱拟合结果
Fig.4 Fitted Raman spectra of a-C:H films prepared at varied C₂H₂ flow

所有谱图经过高斯拟合后, 得到 G 峰 (环状和链状 sp² C 原子“伸缩振动”) 和 D 峰 (环状 sp² C 原子“呼吸振动”), 峰位置、半高宽及 I_D/I_G 如表 3 所示。拟合结果显示, 在 C₂H₂ 流量从 0 cm³/min 增加到 100 cm³/min 的过程中, G 峰位置从 1 563.43 cm⁻¹ 移动到 1 551.91 cm⁻¹, 呈不断向低波数移动的趋势, I_D/I_G 减小, 表明膜层 sp² 团簇的尺寸随着反应乙炔量的增加而不断降低, 这一结果与 Lopez-Santos 等的研究结果一致。同时, G 峰的半高宽由 5 cm³/min 时的 192.41 cm⁻¹ 降至 100 cm³/min 时的 159.80 cm⁻¹, 说明由键长、键角畸变引起的膜层结构无序度不断降低。随着反应气体 C₂H₂ 通入量的增加, 膜层中类聚合物的比例不断增加。

表 3 不同 C₂H₂ 流量下非晶碳膜层拉曼光谱拟合结果
Tab.3 Fitted results of Raman spectra of amorphous carbon films at varied C₂H₂ flow

C ₂ H ₂ flow	D peak		G peak		I _D / I _G
	Position/ cm ⁻¹	FWHM/ cm ⁻¹	Position/ cm ⁻¹	FWHM/ cm ⁻¹	
0	1 387.66	392.82	1 563.43	188.75	3.02
5	1 379.50	363.95	1 556.60	192.41	1.56
10	1 376.36	354.75	1 555.30	187.73	1.36
25	1 373.90	342.60	1 553.36	176.00	1.28
50	1 375.09	336.90	1 553.37	164.36	1.35
100	1 375.57	336.31	1 551.91	159.80	1.38

2.2 膜层力学性能及摩擦磨损性能

所制备 a-C:H 膜层的硬度、弹性模量、H/E、H³/E² 随乙炔流量变化的关系曲线如图 5 所示。从图 5 可以看出, 0 cm³/min 对应的类石墨非晶碳相较于反应溅射制备的 a-C:H 膜层, 其硬度和弹性模量均较低, 其硬度和弹性模量分别为 12.48 GPa 和 145.76 GPa; 在反应气体乙炔流量增加的过程中, 膜层的硬度和弹性模量呈先增后减的趋势, 在乙炔流量为 10 cm³/min 时, 硬度和弹性模量达到最大值, 分别为 27.93 GPa 和 233.55 GPa。通常, 将少量活性反应气体 H₂ 通入腔体后, 在 Ar⁺ 等离子体轰击下不断裂解, 通过离解产生了带正电的 C⁺、C₂⁺、C_xH_y⁺ 和含 H 自由基。一方面, C₂H₂ 气体的引入导致沉积碳源从石墨靶转向乙炔气体, 所激发的等离子体能量升高, 膜层中非晶碳网状结构的交联程度提高, sp³ 占比提高, 硬度提高。另一方面, C₂H₂ 中离解产生的含 H 自由基可闭合未饱和 C 悬键, 使膜层结构更加稳定。当乙炔流量进一步增加时, a-C:H 膜层的硬度和弹性模量呈下降趋势, 在乙炔流量为 100 cm³/min 时, 膜层的硬度仅为 17.67 GPa, 弹性模量为 131.86 GPa。此时, 靶表面的 C₂H₂ 浓度达到过饱和状态, 在石墨靶表面离解产生的 C_xH_y⁺ 基团在靶表面的沉积速率大于溅射速率, 可观察到反应气体在靶表面反沉积引起的中毒现象。C₂H₂ 的大量引入促进了膜层中类聚合物结构的产生, 膜层结构由 GLC:H 逐步转变为 PLC:H, 其硬

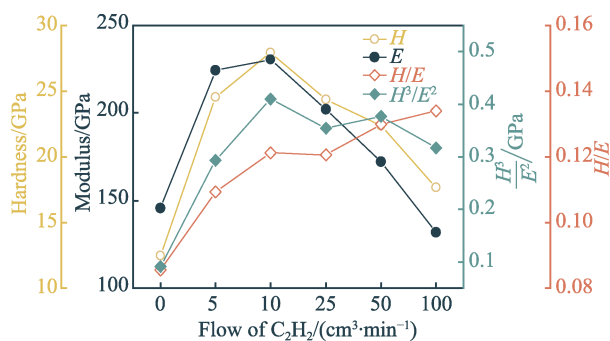


图5 不同乙炔流量下制备 a-C:H 膜层的硬度、弹性模量、 H/E 、 H^3/E^2

Fig.5 Hardness, elastic modulus, H/E and H^3/E^2 of a-C:H films prepared at different acetylene flow rates

度和弹性模量大幅下降。

H/E 和 H^3/E^2 能够反映膜层的断裂韧性、塑性变形抗力及膜层耐磨特性^[29-30]。从图 5 可以看出,在乙炔流量由 0 增至 100 cm^3/min 过程中, H/E 由 0.086 单调增至 0.134,说明随着反应气体乙炔流量的增加,膜层的断裂韧性不断增强; H^3/E^2 的变化范围较大,溅射石墨膜层的 H^3/E^2 最小,为 0.092 GPa,说明其塑性变形抗力和耐磨性最差。在乙炔流量为 10 cm^3/min 时, H^3/E^2 最大,为 0.40 GPa,膜层的塑性变形抗力和耐磨性最优。当乙炔流量进一步增加时,膜层的 H^3/E^2 略微下降,总体维持在 0.3~0.4 GPa 之间, H^3/E^2 反映的膜层耐磨性变化趋势与后文膜层磨损率测试结果的变化趋势一致。

对薄膜进行摩擦磨损性能测试,结果如图 6 所示。从摩擦曲线(图 6a)可以看出,所有试样均经历了启动后的短暂跑合阶段及之后的稳定摩擦阶段。从图 6b 可以看出,所有试样在稳定摩擦阶段的平均摩擦因数为 0.09~0.11, C_2H_2 流量为 50 cm^3/min 的膜层的平均摩擦因数最小,为 0.09。由 C_2H_2 流量变化导致的膜层平均摩擦因数变化差异不显著。其中,0 cm^3/min 和 5 cm^3/min 试样的启动摩擦因数较大,最高达到 0.377; 100 cm^3/min 试样的启动摩擦因数最小

(0.138),跑和时间最短。摩擦初始阶段行为差异的主要原因:不通入 C_2H_2 或通入少量 C_2H_2 时,在等离子持续轰击和刻蚀的作用下,膜层存在大量 C 原子的未饱和悬键,在摩擦发生时相对运动界面会发生共价键引起的强相互作用,剪切力较大,致使启动摩擦因数较大;大量引入活性 C_2H_2 后, H 的大量引入能够较好地闭合膜层中的悬键,膜层表面悬键被钝化,摩擦界面剪切力由共价键相互作用转变为范德瓦尔斯力为主,剪切力大大降低,启动摩擦因数显著降低^[7]。同时, XPS 成分分析结果表明,引入 C_2H_2 后膜层表面的氧化程度较低,当发生滑动接触作用时, sp^3 键会优先转变为自由的 σ -键,而不是 sp^2 键,这有利于在磨损表面形成更完善的石墨组织,减少滑动接触下自由 σ -键的形成或暴露,这在一定程度上起到了降低摩擦因数的作用^[17]。

从磨痕三维形貌(图 7)、膜层磨损率(图 8)和磨球磨斑光学形貌(图 9)可以看出,所有试样的磨痕中均存在一定数量的犁沟,磨球表面覆有一层转移膜(图 9a~d),表明摩擦过程主要发生的是磨粒磨损和黏着磨损;经 6 万转摩擦磨损测试后,所有膜层均未磨穿。单一试样磨痕分析结果表明,在摩擦后 5 cm^3/min 试样表面的磨痕宽度最宽(磨痕宽度为 350 μm ,图 7b),且磨痕最浅(磨痕深度为 200 nm,图 7b),此膜层的磨损率最小,为 $0.72 \times 10^{-16} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,说明此膜层的耐磨性最高。同时,高的膜层耐磨性会引起高的磨球损耗,与 5 cm^3/min 试样对磨的磨球磨斑直径为所有试样中最大,达到 388.21 μm (图 9b)。此外,100 cm^3/min 试样的磨痕最深,磨痕最深可达 610 nm,磨痕中单条犁沟的深度比其他试样深,磨损率最大,为 $3.33 \times 10^{-16} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。结合图 5、图 6 和图 8 可以看出,在反应乙炔流量变大的过程中,虽然膜层的摩擦因数在小范围内降低,但膜层的磨损量显著增大,耐磨性变差。膜层硬度显著降低是耐磨性差的主要原因,且耐磨性的变化趋势与 H^3/E^2 的变化趋势相近。

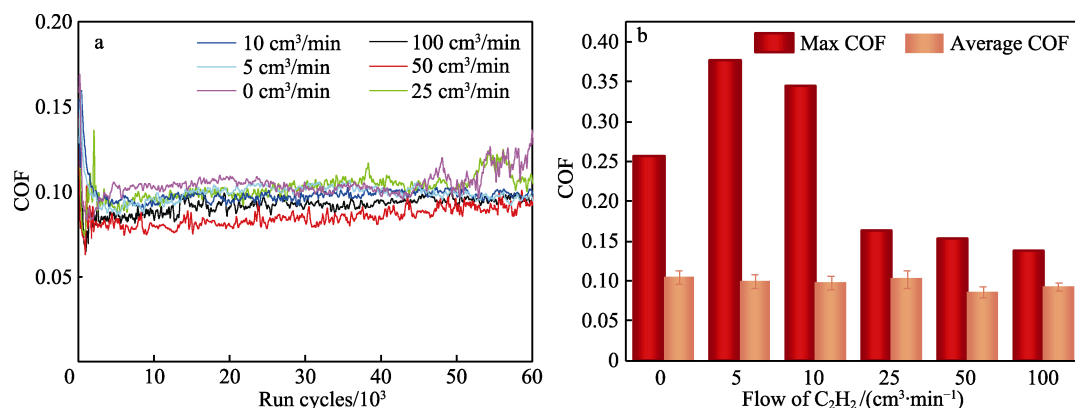


图6 不同膜层的大气摩擦曲线(a)和启动摩擦因数、平均摩擦因数(b)

Fig.6 COF curve (a) vs run COF and average COF values (b) of different films

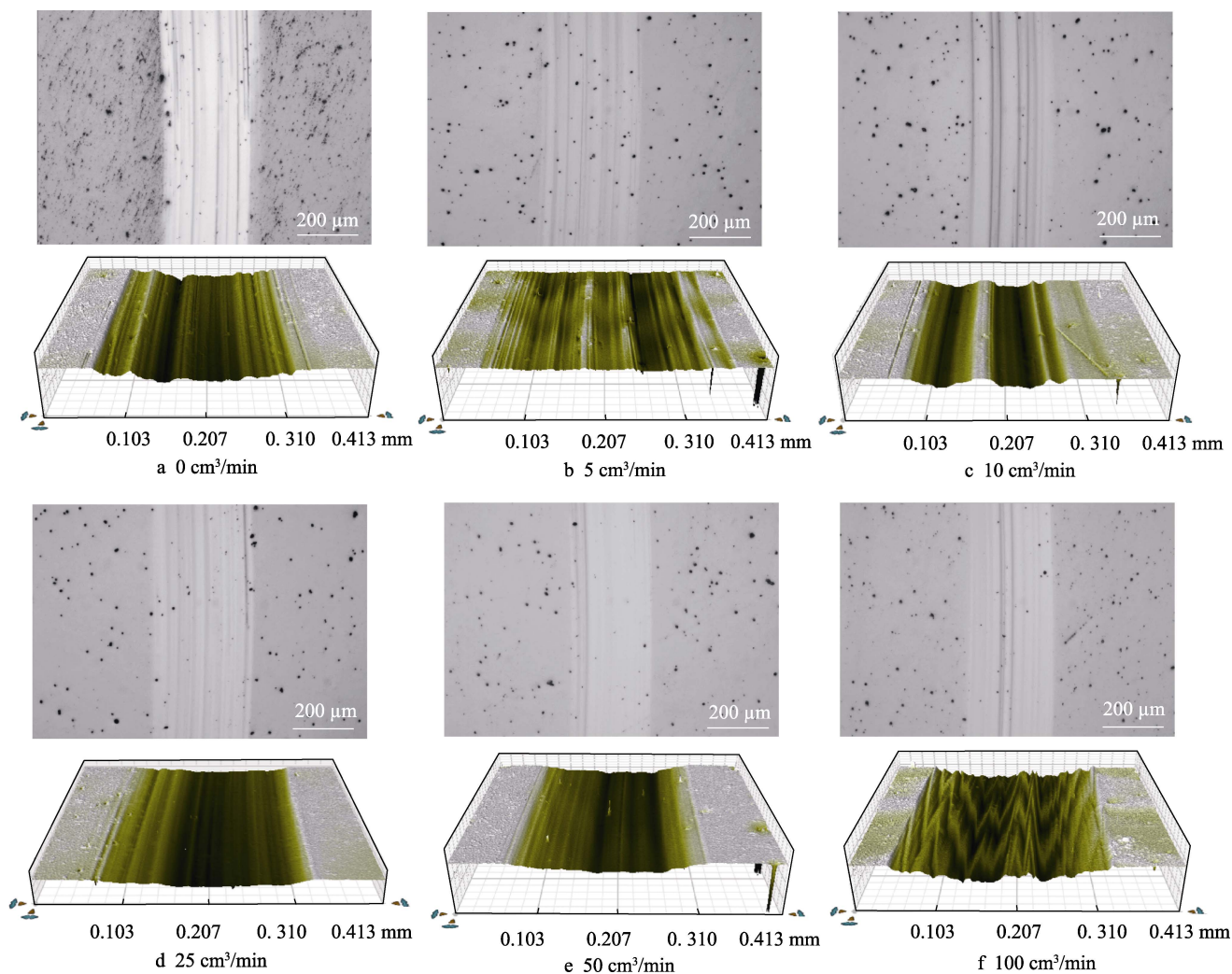


图 7 不同 a-C:H 膜层磨痕光学形貌和三维形貌

Fig.7 Optical morphology and three-dimensional morphology of wear tracks for different a-C:H films

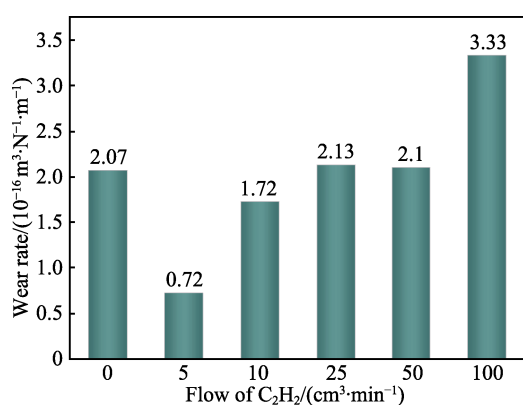


图 8 不同 a-C:H 膜层磨损率对比柱状图

Fig.8 Wear rates of various a-C:H films

为了探索不同膜层摩擦行为的差异, 对不同试样磨痕处进行拉曼光谱测试并拟合, 结果如图 10 所示。从图 10 可以看出, $0 \text{ cm}^3/\text{min}$ 和 $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ 试样磨痕处的 Raman 光谱变化明显, 由摩擦前 (图 4a、b) 的

单峰形状变为摩擦后的双峰形状 (图 10a、b), 石墨结构发生转变。通过对图谱进行分峰拟合, 并与摩擦前的结果进行对比后发现 (图 11), $0 \text{ cm}^3/\text{min}$ 和 $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ 试样在摩擦后 G 峰位置均向高波数移动, I_D/I_G 明显变大, 其中 $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ 试样的 I_D/I_G 从摩擦前的 1.56 增至摩擦后的 2.95, 对应的 G 峰半高宽显著降低。从这些变化可以判断, 在摩擦过程中膜层发生了明显的石墨化转变现象, 即在摩擦过程中摩擦热和剪切力的综合作用下, 膜层内的 sp^3 键转变为 sp^2 键, 在磨球表面形成了一层石墨化转移膜, 并包覆在表面, 易剪切的富石墨转移润滑层起到了降低摩擦的作用^[27-28]。10、25、50、100 cm^3/min 等 4 个试样对应的 G 峰位置、G 峰半高宽和 I_D/I_G 在摩擦前后的波动相对较小。从图 9e 中可以观察到, 致密均匀完整的转移膜包裹在磨球表面, 大颗粒和犁沟均较其他磨球少, 证明此时的转移膜可有效阻止磨球与膜层直接接触, 层状结构转移膜起到了润滑作用。

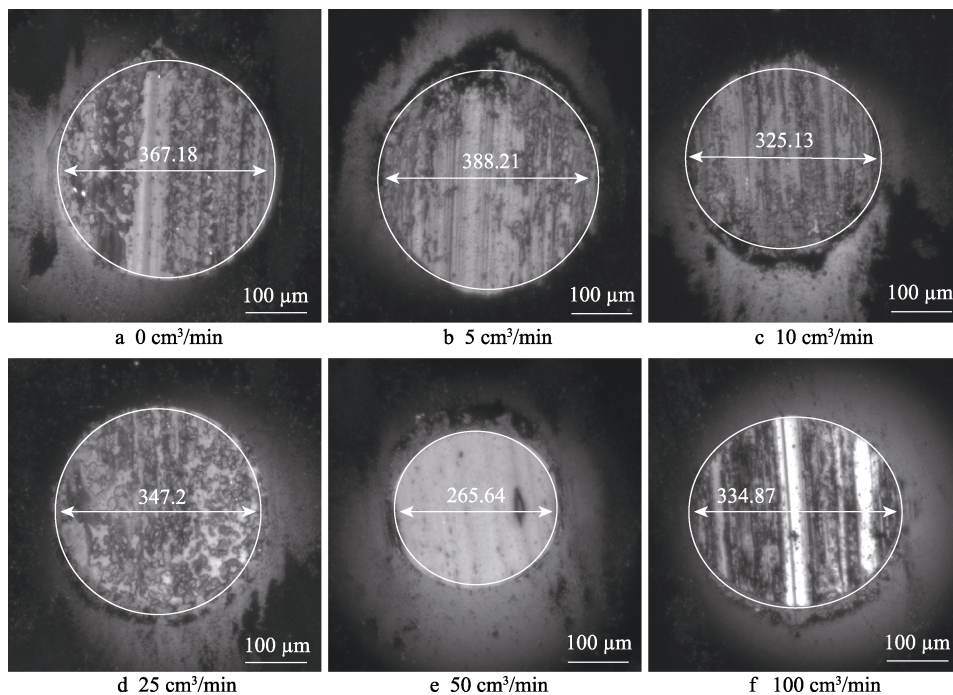


图9 对磨球磨斑光学形貌

Fig.9 Optical morphologies of wear scars on mating balls

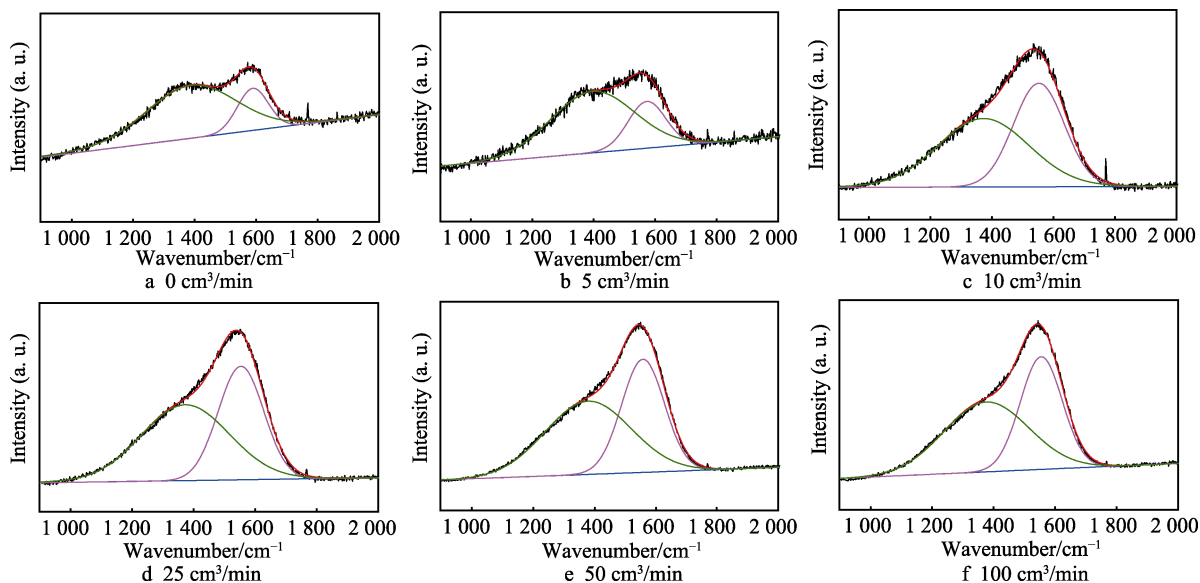
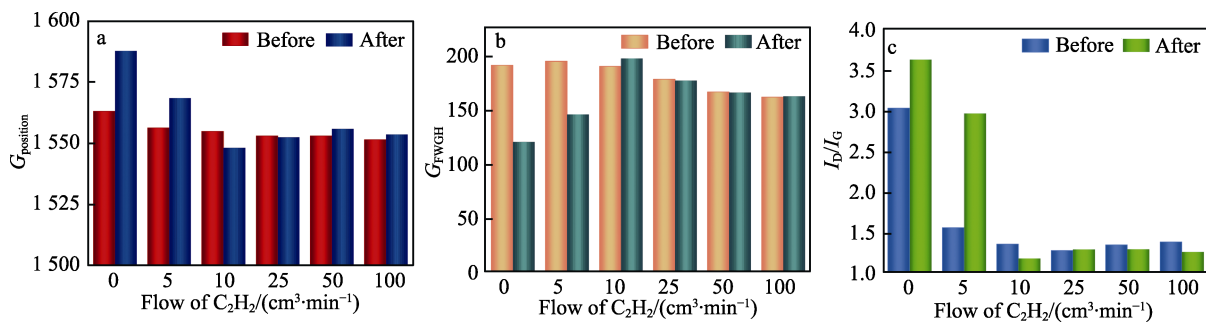


图10 试样磨痕处可见光拉曼图谱

Fig.10 Raman spectra of visible light at wear tracks of sample

图11 摩擦前后不同膜层 G 峰位置、G 峰半高宽值、 I_D/I_G 对比Fig.11 Comparison of different films before and after friction tests, including G peak position, GFWM, and I_D/I_G

3 结论

通过调控反应溅射石墨过程中乙炔的流量, 制备了不同结构的非晶碳膜层。

1) 在磁控溅射石墨过程中引入活性气体 C_2H_2 , 可有效降低膜层表面的吸附和氧化。适量引入 C_2H_2 气体, 可大大降低非晶碳膜层在大气环境中的启动摩擦因数。

2) 通过调控乙炔用量, 采用反应溅射石墨法可获得综合力学性能范围较宽的非晶碳膜层, 膜层硬度为 12.48~27.93 GPa, 弹性模量为 145.76~233.55 GPa。

3) 在通入少量 C_2H_2 时制备的非晶碳膜层的硬度和弹性模量较高, 耐磨性较好。通入过量的 C_2H_2 气体会引起非晶碳膜层力学性能的衰退, 膜层中类聚合物结构增多, 耐磨性变差。在生产应用过程中可根据不同对磨副进行膜层结构的灵活调配。

参考文献:

- [1] VANHULSEL A, VELASCO F, JACOBS R, et al. DLC Solid Lubricant Coatings on Ball Bearings for Space Applications[J]. Tribology International, 2007, 40(7): 1186-1194.
- [2] SANZONE G, FIELD S, LEE D, et al. Antimicrobial and Aging Properties of Ag, Ag/Cu, and Ag Cluster-Doped Amorphous Carbon Coatings Produced by Magnetron Sputtering for Space Applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(8): 10154-10166.
- [3] SCHLATTER M. DLC-Based Wear Protection on Magnetic Storage Media[J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(10): 1781-1787.
- [4] DOBRENIZKI L, TREMMEL S, WARTZACK S, et al. Efficiency Improvement in Automobile Bucket Tappet/Camshaft Contacts by DLC Coatings-Influence of Engine Oil, Temperature and Camshaft Speed[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 308: 360-373.
- [5] GRIMANLIS D, YANG S, BÖHME O, et al. Carbon Based Coatings for High Temperature Cutting Tool Applications[J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(2): 176-184.
- [6] ROBERTSON J. Diamond-Like Amorphous Carbon[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002, 37(4/5/6): 129-281.
- [7] AISENBERG S, CHABOT R. Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon[J]. Journal of Applied Physics, 1971, 42(7): 2953-2958.
- [8] CHEN R D, GUO P, ZUO X, et al. Ag Doped Amorphous Carbon Films: Structure, Mechanical and Electrical Behaviors[J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(4): 387.
- [9] WANG Y J, LI H X, JI L, et al. Study on the Microstructure and Properties of Graphite-Like Carbon Films Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 2012, 226(8): 714-721.
- [10] ZHOU J Y, GUO P, CUI L, et al. Wrinkled and Cracked Amorphous Carbon Film for High-Performance Flexible Strain Sensors[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 132: 109619.
- [11] 代伟, 吴国松, 孙丽丽, 等. 衬底负偏压对线性离子束 DLC 膜微结构和物性的影响[J]. 材料研究学报, 2009, 23(6): 598-603.
- [12] DAI W, WU G S, SUN L L, et al. Effect of Substrate Bias on Microstructure and Properties of Diamond-Like Carbon Films by Linear Ion Beam System[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2009, 23(6): 598-603.
- [13] PENKOV O V, PUKHA V E, ZUBAREV E N, et al. Tribological Properties of Nanostructured DLC Coatings Deposited by C_{60} Ion Beam[J]. Tribology International, 2013, 60: 127-135.
- [14] XU X W, GUO P, ZUO X, et al. Understanding the Effect of Al/Ti Ratio on the Tribocorrosion Performance of Al/Ti Co-Doped Diamond-Like Carbon Films for Marine Applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 402: 126347.
- [15] GAYATHRI S, KUMAR N, KRISHNAN R, et al. Influence of Transition Metal Doping on the Tribological Properties of Pulsed Laser Deposited DLC Films[J]. Ceramics International, 2015, 41(1): 1797-1805.
- [16] ALAWAJJI R A, KANNARPADY G K, NIMA Z A, et al. Electrical Properties of Multilayer (DLC-TiC) Films Produced by Pulsed Laser Deposition[J]. Applied Surface Science, 2018, 437: 429-440.
- [17] ERDEMIR A, ERYILMAZ O L, NILUFER I B, et al. Synthesis of Superlow-Friction Carbon Films from Highly Hydrogenated Methane Plasmas[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133/134: 448-454.
- [18] YUE Z F, WANG Y F, ZHANG J Y. Microstructure Changes of Self-Mated Fullerene-Like Hydrogenated Carbon Films from Low Friction to Super-Low Friction with the Increasing Normal Load[J]. Diamond and Related Materials, 2018, 88: 276-281.
- [19] JIANG X C, GUO P, CUI L, et al. Tribological Behavior of Silicon and Oxygen co-Doped Hydrogenated Amorphous Carbon Coatings on Polyether Ether Ketone[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 132: 109650.
- [20] WEI J, LI H C, KE P L, et al. Characterization of Tetrahedral Amorphous Carbon Film with Various Thickness by High Through-Put Method[J]. Journal of Inorganic Materials, 2018, 33(11): 1173.
- [21] 许世鹏, 王华, 陈维铅, 等. 超薄四面体非晶碳膜的结构和性能[J]. 材料研究学报, 2020, 34(5): 379-384.
- [22] XU S P, WANG H, CHEN W Q, et al. Structure and

- Properties of Ultrathin Tetrahedral Amorphous Carbon Films[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2020, 34(5): 379-384.
- [21] SHI J, GONG Z B, WANG Y F, et al. Friction and Wear of Hydrogenated and Hydrogen-Free Diamond-Like Carbon Films: Relative Humidity Dependent Character[J]. Applied Surface Science, 2017, 422: 147-154.
- [22] CUI L C, ZHOU H, ZHANG K F, et al. Bias Voltage Dependence of Superlubricity Lifetime of Hydrogenated Amorphous Carbon Films in High Vacuum[J]. Tribology International, 2018, 117: 107-111.
- [23] 吴金龙, 周晖, 郑军, 等. H_2/CH_4 流量比对含氢 DLC 薄膜结构及摩擦学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2015, 28(1): 42-48.
- WU J L, ZHOU H, ZHENG J, et al. Effects of Flow Ratio of H_2 and CH_4 on Structure and Friction Properties of Hydrogen Diamond-Like Carbon Films[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(1): 42-48.
- [24] HAINSWORTH S V, UHURE N J. Diamond Like Carbon Coatings for Tribology: Production Techniques, Characterisation Methods and Applications [J]. International Materials Reviews, 2013, 52(3): 153-74.
- [25] LIU X G, GONG P, HU H J, et al. Study on the Tribological Properties of PVD Polymer-Like Carbon Films in Air/Vacuum/ N_2 and Cycling Environments[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 406: 126677.
- [26] LESIAK B, KÖVÉR L, TÓTH J, et al. $C\ sp^2/sp^3$ Hybridisations in Carbon Nanomaterials—XPS and (X)AES Study[J]. Applied Surface Science, 2018, 452: 223-231.
- [27] CASIRAGHI C, FERRARI A C, ROBERTSON J. Raman Spectroscopy of Hydrogenated Amorphous Carbons[J]. Physical Review B, 2005, 72(8): 085401.
- [28] CASIRAGHI C, PIAZZA F, FERRARI A C, et al. Bonding in Hydrogenated Diamond-Like Carbon by Raman Spectroscopy[J]. Diamond and Related Materials, 2005, 14(3/4/5/6/7): 1098-1102.
- [29] PLOTNIKOV S A, VLADIMIROV A B, RINKEVICH A B, et al. Wear-Resistance of Nanostructured Coatings Based on Diamond-Like Carbon and Compounds of Titanium with Carbon[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2017, 857: 012034.
- [30] 刘克, 刘翔, 李金龙. 碳含量对 TiAlCN 涂层结构和摩擦学性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(3): 76-85.
- LIU K, LIU X, LI J L. Effect of Carbon Content on Structure and Tribological Properties of TiAlCN Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(3): 76-85.

(上接第 100 页)

- [98] 彭胜利. 一种不锈钢表面加工用抛光液及应用该抛光液的抛光方法: CN111020594A[P]. 2020-04-17.
- PENG S L. Polishing Solution for Stainless Steel Surface Processing, and Polishing Method Applying Polishing Solution: CN111020594A[P]. 2020-04-17.
- [99] 李鑫海, 翟家昌, 赵宗文, 等. 一种不锈钢抛光剂及其制备方法、应用: CN110846665B[P]. 2021-11-12.
- LI X H, ZHAI J C, ZHAO Z W, et al. Stainless Steel Polishing Agent as Well as Preparation Method and Application Thereof: CN110846665B[P]. 2021-11-12.
- [100] 杨雪英, 陈建山, 钟学群, 等. 一种用于不锈钢精密抛光的纳米材料配方及其制备工艺: CN106281045A[P]. 2017-01-04.
- YANG X Y, CHEN J S, ZHONG X Q, et al. Nanomaterial Formula for Use in Stainless Steel Precision Polishing and Preparation Process Thereof: CN106281045A[P]. 2017-01-04.
- [101] 辛松. 一种高硬度不锈钢用研磨抛光液: CN109021-835A[P]. 2018-12-18.
- XIN S. High-Hardness Stainless Steel Grinding and Polishing Liquid: CN109021835A[P]. 2018-12-18.
- [102] LEI H, ZHANG P Z. Preparation of Alumina/Silica Core-Shell Abrasives and Their CMP Behavior[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(21): 8754-8761.
- [103] ARMINI S, WHELAN C M, MAEX K. Composite Polymer Core-Silica Shell Abrasive Particles during Oxide CMP: A Defectivity Study[J]. ECS Transactions, 2007, 3(41): 57-64.
- [104] WANG T Y, CHEN Y, CHEN A L, et al. Development of Carbon Sphere/Ceria (CS/CeO_2) Heterostructured Particles and Their Applications to Functional Abrasives Toward Photochemical Mechanical Polishing[J]. Applied Surface Science, 2022, 593: 153449.
- [105] CHEN Y, ZUO C Z, LI Z F, et al. Design of Ceria Grafted Mesoporous Silica Composite Particles for High-Efficiency and Damage-Free Oxide Chemical Mechanical Polishing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 736: 276-288.
- [106] WANG W Y, CHEN Y, CHEN A L, et al. Composite Particles with Dendritic Mesoporous-Silica Cores and Nano-Sized CeO_2 Shells and Their Application to Abrasives in Chemical Mechanical Polishing[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 240: 122279.
- [107] 赵耀洪, 盘思伟, 钱艺华, 等. 一种环保不锈钢抛光液: CN113150695A[P]. 2021-07-23.
- ZHAO Y H, PAN S W, QIAN Y H, et al. Environment-Friendly Stainless Steel Polishing Solution: CN11315-0695A[P]. 2021-07-23.