

Al₂O₃/DLC 复合膜摩擦磨损性能的研究

吴晓玲¹, 李夕金², 薛文斌¹, 侯兴刚², 张旭¹, 程国安¹, 刘安东¹

(1. 北京师范大学 射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京 100875, E-mail: wuxl@bnu.edu.cn;

2. 北京师范大学 材料科学与工程系, 北京 100875)

摘要: 为了提高铝合金零部件的摩擦磨损性能, 采用微弧氧化和磁过滤阴极真空弧技术, 在其表面制备了 Al₂O₃/DLC 复合膜。用 X 射线衍射分析 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM) 以及摩擦试验对复合膜的化学成分、结构、表面形貌及其对铝合金摩擦磨损性能的影响进行了研究。结果表明, 在铝合金表面形成了 120 μm 厚的多孔 Al₂O₃ 陶瓷膜, 与基体结合紧密。外层 0.1 μm 厚的 DLC 不改变膜的表面形貌, 但是降低摩擦因素, 并且进一步提高膜的耐磨性。Al₂O₃/DLC 复合膜为铝合金作为耐磨工件使用提供了很好的承载支持, 并且使铝合金表面摩擦磨损性能大大提高。

关键词: 铝合金; Al₂O₃/DLC 复合膜; 微弧氧化; 磁过滤阴极真空弧; 摩擦磨损性能

中图分类号: TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0299(2007)06-0754-05

Duplex Al₂O₃/DLC coatings for wear protection

WU Xiao-ling¹, LI Xi-jin², XUE Wen-bin¹, HOU Xing-gang², ZHANG Xu¹,

CHENG Guo-an¹, LIU An-dong¹

(1. Key Laboratory of Beam Technology and Material Modification of Ministry of Education, Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing 100875, China, E-mail: wuxl@bnu.edu.cn; 2. Dept. of Materials Science & Engineering, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: The low hardness and wear resistance of the aluminum alloy limit their application as wear parts. Duplex Al₂O₃/DLC coatings were prepared on aluminum alloy by microarc oxidation (MAO) and pulsed filtered cathodic vacuum arc system with a MEVVA source to enhance the micro-hardness and wear resistance. The microstructure, morphology and the wear resistance of aluminum alloy were investigated by XRD, XPS, SEM, AFM analysis methods and wear test. The results showed that the porous alumina layer with 120 μm thickness was adhered well to the aluminum substrate. Although the surface morphology of single alumina coating and the duplex Al₂O₃/DLC coatings was similar, DLC with 0.1 μm thickness decreased the friction coefficient and improved the wear resistance of the coatings. The duplex Al₂O₃/DLC coatings with good adhesion and low friction coefficient supply better wear resistance for aluminum alloys as wear parts.

Key words: aluminum alloy; Duplex Al₂O₃/DLC coatings micro-arc oxidation; filtered arc cathodic vacuum arc system; wear resistance

微弧氧化(又称微等离子体氧化), 是一种在电解溶液中利用微弧放电在 Al、Mg、Ti 等有色金属表面原位生长陶瓷氧化膜的技术^[1~3]。大量文献表明对铝合金进行微弧氧化处理可以获得结构

致密与基体结合良好的多孔陶瓷氧化膜, 主要由 α-Al₂O₃、γ-Al₂O₃ 和 ε-Al₂O₃ 组成, 该膜层耐磨耐腐蚀耐高温冲击, 具有优良的综合力学性能^[4~6]。近年来, 该领域的应用研究开展得较为活跃, 在航空、航天、军事、汽车等工业领域作为耐磨、抗蚀、绝缘和高硬度的部件得到应用, 是一项具有广阔应用前景的技术。然而, 铝合金微弧氧化膜的多孔性使得其摩擦因素仍然很高, 因而不

收稿日期: 2006-03-06.

基金项目: 北京市科学技术研究院萌芽计划资助项目.

作者简介: 吴晓玲(1972-), 女, 讲师;

程国安(1963-), 男, 教授, 博士生导师;

刘安东(1946-), 男, 教授, 博士生导师.

适于用作需要承受较大摩擦磨损的减重部件。

类金刚石薄膜 (Diamond-like Carbon Films, DLC) 是一种含有金刚石结构 (sp^3 键) 的非晶碳膜, 具有高硬度、低摩擦因素、高耐磨性、高弹性模量、高化学稳定性及良好的真空摩擦学特性, 很适于作为耐磨涂层以及抗磨损的润滑涂层使用, 具有广阔的应用前景^[7,8]。目前, 制备 DLC 薄膜的方法也很多: 研究表明, 沉积的 DLC 薄膜的结构和性能取决于制备条件, 与 DLC 膜中 sp^3 键与 sp^2 键的含量密切相关。真空磁过滤沉积技术 (Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition, FCVD) 可以在室温下高效率、大面积制备 DLC 薄膜, 是制备高质量无氢非晶 DLC 薄膜的理想方法。该方法制备的 DLC 碳膜中 sp^3 键含量高达 60% ~ 90%, 称为四面体无定形碳膜 (ta-C), 具有很高的硬度和良好的减摩抗磨性能, 具有广阔的工业应用前景^[9~11]。本文在铝合金微弧氧化膜的基础上尝试用真空磁过滤沉积技术制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜, 研究其减摩抗磨性能, 探讨铝合金的减摩抗磨应用可能。

1 实验

实验材料采用 AlCu4Mg1 (LY12) 圆盘 ($\Phi 24 \text{ mm} \times 7.88 \text{ mm}$), 试样用石英水砂纸逐级打磨至 600[#]。用自制的 30 kW 交流脉冲微弧氧化设备在硅酸钠溶液中制备出 120 μm 厚的 Al_2O_3 陶瓷氧化膜。用金刚石磨盘和水砂纸将氧化膜的疏松外层磨掉, 最后一道砂纸为 1200[#]。DLC 膜在 MEVVA 源离子注入真空弧磁过滤复合镀膜机上进行。为了在微弧氧化膜层和类金刚石膜层之间形成良好结合, 先用 MEVVA 源离子注入 Ti 离子, 加速电压为 40 keV, 注入剂量为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。最后采用高纯石墨作为阴极, 在 0 ~ 25 Hz 高压触发下在石墨阴极表面产生弧光放电产生碳等离子体, 采用磁过滤方法过滤掉大颗粒和中性粒子, 沉积一层 0.1 μm 厚的 DLC 膜, 基础真空为 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 衬底负偏压为 200 V。

采用英国 VG Scientific 公司产 VG ESCALAB MK II 型 XPS 能谱仪上进行碳成分结构分析。采用美国 Nano Instrumenta 公司的 Nano Indenter II 型纳米压痕仪测量复合膜的硬度和弹性模量。摩擦磨损试验在 SRV 球-盘摩擦磨损试验机上进行。在大气环境下采用球-圆盘往复滑动摩擦磨损方式, 测定铝合金微弧氧化膜以及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜的摩擦因素。偶件为 $\Phi 10 \text{ mm}$ 的 ZrO_2 球, 试验载荷分别为 20 N 和 50 N。微动频率为

10 Hz, ZrO_2 球往复冲程为 1 mm, 试验时间为 10 min。采用荷兰 Rank Taylor Hobson 公司的 Talysurf 5P-120 表面形貌仪测量磨损量。利用日本日立公司 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察膜层截面形貌并对膜层元素成分进行分析。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜的成分、结构与表面形貌

铝合金进行微弧氧化处理可以获得结构致密与基体结合良好的多孔陶瓷氧化膜。图 1 为 AlCu4Mg1 合金经过微弧氧化处理后陶瓷氧化层的 X 衍射谱。由图 1 可以看出, 该膜层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 Al 组成。

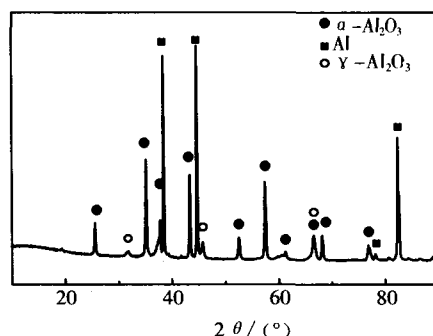


图1 AlCu4Mg1 合金微弧氧化膜的 x 衍射图谱

图 2 为该微弧氧化层横截面形貌和能谱分析结果, 可以看到, 膜层为 90 μm 的黑色致密氧化层, 与基体紧密结合。对微弧氧化膜层进行 Ti 离子注入处理, 再用真空弧沉积技术沉积一层类金刚石碳膜可以形成结合良好的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜。在 Al_2O_3 层与 DLC 层界面处含有少量的 Ti 元素, DLC 层厚度约为 0.1 μm 。

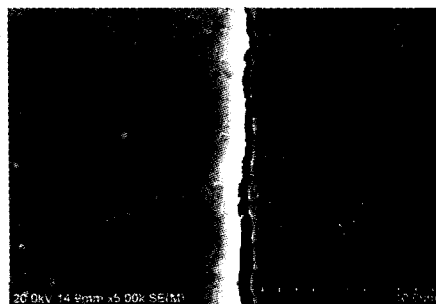


图2 铝合金微弧氧化膜横截面形貌和成分分布谱图

图 3 为复合膜外层类金刚石碳膜的 XPS 的 Cls 谱, 呈非对称拉曼强度分布, 可以解析为 1580 cm^{-1} 的 G 峰和 1370 cm^{-1} 的 D 峰。 I_D/I_G 比为 0.11, 说明膜表面金刚石键 (sp^3 键) 含量较高 (为 89%)。这表明类金刚石外层为具有高硬度和低摩擦系数的 ta-C 膜。图 4 表明, 在铝合

金微弧氧化 Al_2O_3 膜上沉积约 $0.1\ \mu\text{m}$ 厚的类金刚石薄膜没有改变微弧氧化膜表面形貌及其表面粗糙程度。由于铝合金微弧氧化膜为多孔膜,经打磨后表面为致密 Al_2O_3 层,但内部含有许多尺寸为几到几十纳米的空洞。这表现为打磨后表面粗糙不平且有微坑。微弧氧化膜致密层表面粗糙度为 $48\ \text{nm}$,而在 Al_2O_3 膜上再沉积一层厚度为 $0.1\ \mu\text{m}$ 的 DLC 薄膜后其表面粗糙度为 $67\ \text{nm}$ 。沉积类金刚石薄膜时的阴影效应也可能造成其粗糙度略高于微弧氧化 Al_2O_3 膜。

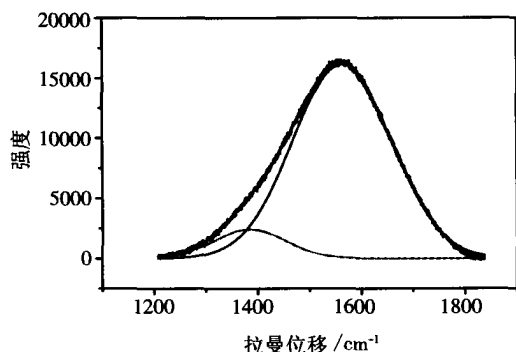


图3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜外层类金刚石膜 XPS 的 Cls 谱

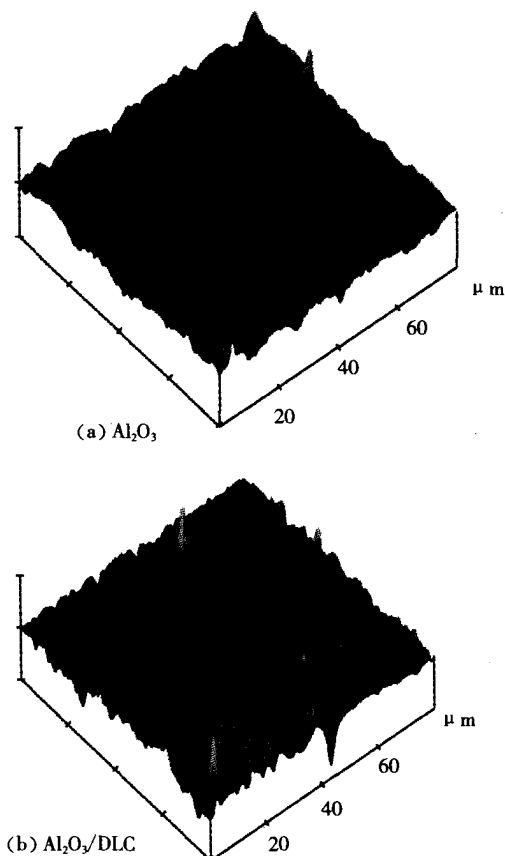


图4 Al_2O_3 微弧氧化膜和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜 AFM 像

2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜的摩擦磨损性能

在环境温度下、冲程为 $1\ \text{mm}$ 、频率分别为

$20\ \text{Hz}$ 和 $30\ \text{Hz}$ 、磨损载荷分别为 $20\ \text{N}$ 、 $50\ \text{N}$ 的条件下测定了铝合金的单层微弧氧化 Al_2O_3 膜和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜的摩擦磨损性能。图 5 为单层微弧氧化 Al_2O_3 膜和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜的摩擦因数 (f) 与时间 (t) 的关系曲线,可以看出,经过初期的磨合阶段后进入稳定磨损阶段,随时间增加两种膜层的摩擦因数都无明显变化,但单层微弧氧化膜层的摩擦因数 (μ) 为 0.43 ,明显高于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜层的摩擦因数 μ (0.1)。经过 $12,000$ 转摩擦后, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜摩擦因素保持不变,且膜无明显破坏。但单层微弧氧化膜却可见明显磨痕,磨痕中间有局部脱落,如图 6(a), (b) 所示。从图 6(c) 可以看到,在往复的摩擦力作用下,单层微弧氧化膜已破碎脱落,表面变得粗糙不平,而 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜基本无变化(图 6(d))。沉积薄层 DLC 膜后没有填平微弧氧化膜中的微坑,因此,其表面仍然保留大量微坑,但摩擦副二氧化锆球在往复磨擦过程中并未触及凹坑底部。元素分析结果表明坑内含碳元素和磨痕上以及未摩擦表面处碳元素含量 (60%)、钛元素含量 (2.5%) 基本相同。

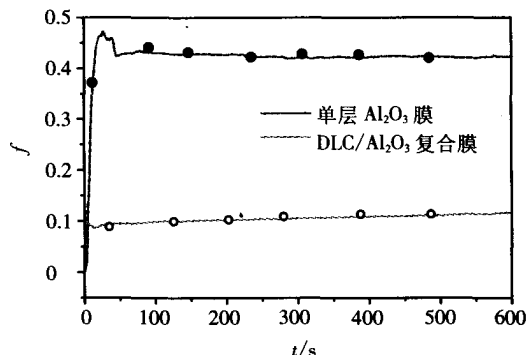
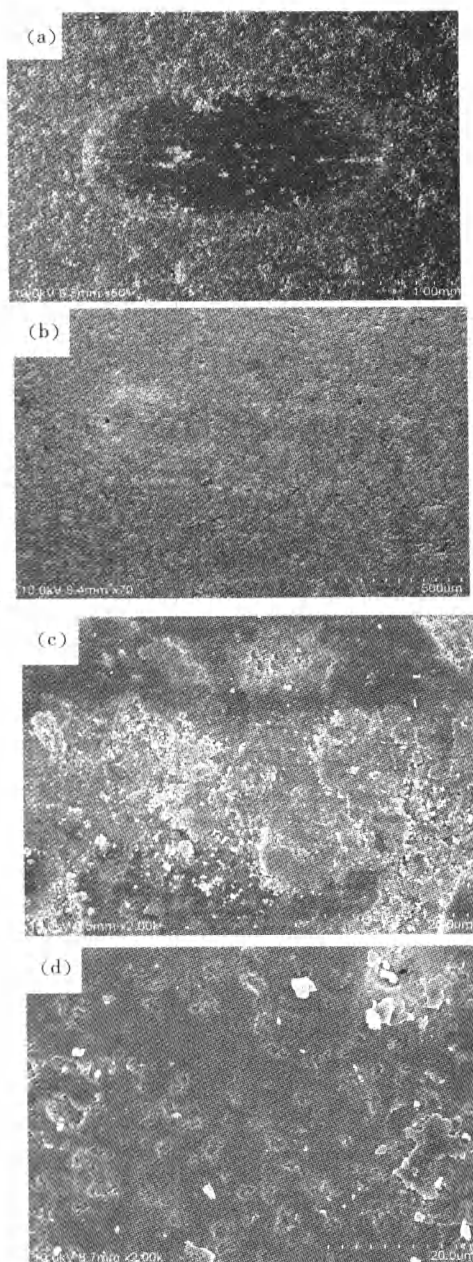


图5 单层 Al_2O_3 膜和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜的摩擦因数与时间的关系曲线(频率 $20\ \text{Hz}$, 载荷 $20\ \text{N}$)

图 7 为轮廓仪测量的单层微弧氧化 Al_2O_3 膜和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜的磨痕截面形貌。在 $20\ \text{N}$ 和 $50\ \text{N}$ 磨损载荷下,单层微弧氧化 Al_2O_3 膜的磨痕宽度 (w) 和深度 (d) 都比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜的磨痕大。从图 6 和图 8 的磨痕照片也可明显看出这种巨大的差别。从图 7(a) 可知, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜的磨损率为 $0.8 \times 10^{-9}\ \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$,远低于单层微弧氧化 Al_2O_3 膜 ($0.53 \times 10^{-8}\ \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$)。这表明 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜具有更好的耐磨性能,进一步改善了单层微弧氧化膜的磨损性能。

当磨损载荷增加到 $50\ \text{N}$ 时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜的磨损率 ($0.19 \times 10^{-8}\ \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$) 仍然低于单层微弧氧化膜的磨损率 ($0.25 \times 10^{-7}\ \text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$) ,

如图7(b)所示.从以上结果可以看出,磨损载荷增加,两种试样表面的磨损都增加.但是 Al₂O₃/DLC 复合膜增加的磨损量却远远低于单层微弧氧化膜增加的磨损量.磨损载荷为 50 N 条件下单层微弧氧化 Al₂O₃ 膜和 Al₂O₃/DLC 复合膜的摩擦表面形貌如图 8 所示.在往复的摩擦力作用下,单层微弧氧化膜已严重磨损,磨痕清晰可见(图 8(b)),而 Al₂O₃/DLC 复合膜只有很轻微的磨痕(图 8(b)),说明 Al₂O₃/DLC 复合膜能够承受高的磨损载荷.



(a)、(c)为 Al₂O₃ 微弧氧化单层膜;(b)、(d)为 Al₂O₃/DLC 复合膜

图6 Al₂O₃ 微弧氧化单层膜和 Al₂O₃/DLC 复合膜表面摩擦形貌

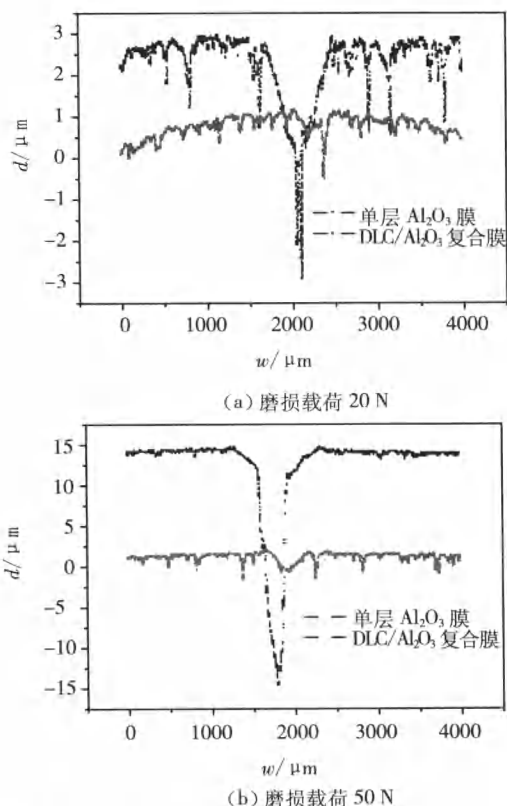
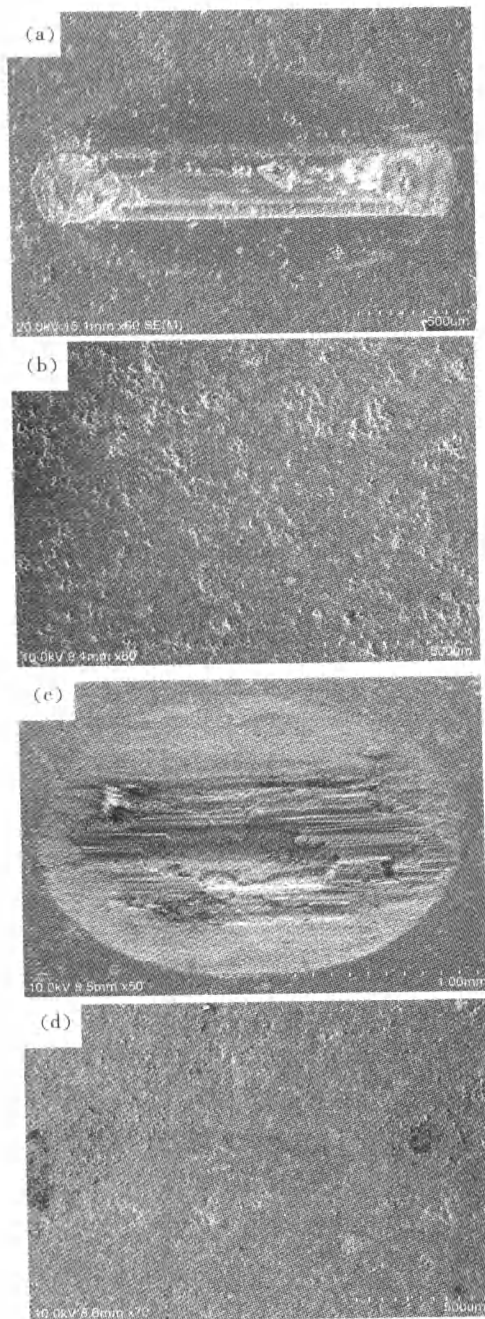


图7 单层微弧氧化 Al₂O₃ 膜和 Al₂O₃/DLC 复合膜的磨痕截面形貌

在高摩擦频率下,Al₂O₃/DLC 复合膜具有更优良的耐磨损性能.图 8(b)为摩擦频率 30 Hz,磨损载荷为 20 N 条件下单层微弧氧化 Al₂O₃ 膜和 Al₂O₃/DLC 复合膜的摩擦表面形貌,可以看出,单层微弧氧化 Al₂O₃ 膜在 30 Hz 下只经历了 1800 转就已经发生了严重的磨损.试样表面发生典型金属粘着磨损,出现犁沟,严重处已经发生脱落.元素分析结果表明,高速摩擦已使微弧氧化 Al₂O₃ 膜层中心部位脱落而露出铝合金基底.这可能是由于高速摩擦产生摩擦热,使得膜层温度升高很快,Al₂O₃ 膜层热传导又很慢,在应力作用下摩擦处与周围膜层及铝合金基体不能协调变形,造成膜层很快发生破裂并脱落所致.然而 Al₂O₃/DLC 复合膜表面在同样磨损条件下经历了 36000 转仍然完整,只在高放大倍数下才可看出有轻微的擦伤,未见任何破裂.尽管如此,该复合膜仍保持在很低的摩擦系数(0.1)下工作.这是因为在摩擦热和应力作用下,表层 DLC 膜中会发生 sp³ 键向 sp² 键的转化.而 sp² 键的石墨结构在摩擦剪应力作用下发生层与层之间的滑动,形成磨屑,在表层跃迁和来回移动,产生‘自润滑’效应^[14].而磨痕处碳元素含量比磨痕底部磨球还未接触到的微坑内碳元素含量略低的元素分析结果也证实了这种效应.上述结果说明在铝合金表面

单层微弧氧化 Al_2O_3 膜上再沉积一层厚度只有 $0.1\ \mu\text{m}$ 的类金刚石薄膜可以使铝合金复合膜系统具优越的承受高速摩擦工况条件的抗磨损能力。



(a) Al_2O_3 , 20 Hz, 50 N; (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$, 20 Hz, 50 N; (c) Al_2O_3 , 30 Hz, 20 N; (d) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$, 30 Hz, 20 N.

图 8 Al_2O_3 微弧氧化单层膜和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜表面摩擦痕形貌

3 结 论

1) 用微弧氧化技术和磁过滤真空弧沉积技术可以在铝合金表面制备高结合强度的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜。

2) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜的摩擦因素大大小于微

弧氧化 Al_2O_3 单层膜的摩擦因素。

3) 铝合金表面制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ 复合膜使铝合金在高速大磨损载荷条件下具有优越的摩擦磨损性能。

注: 本文得到北京师范大学分析测试中心测试基金支持, 特致感谢。

参考文献:

- [1] YEROKLIN A L, NIE X, LEYLAND A, *et al.* Plasma electrolysis for surface engineering [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122: 73-93.
- [2] 薛文斌, 王超, 陈如意, 等. Al-Si 合金微弧氧化膜结构和成分表征[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2003, 39(5): 618-622.
- [3] 祝晓文, 韩建民, 崔世海, 等. 铝、镁合金微弧氧化技术研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(3): 366-369.
- [4] NIE X, WILSON A, LEYLAND A, *et al.* Deposition of duplex $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{DLC}$ coatings on Al alloys for tribological applications using a combined micro-arc oxidation and plasma-immersion ion implantation technique [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 131: 506-513.
- [5] NIE X, MELETIS E I, JIANG J C, *et al.* Abrasive wear-corrosion properties and TEM analysis of Al_2O_3 coatings fabricated using plasma electrolysis [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 149: 245-251.
- [6] DEARNLEY P A, GUMMERSBACH J, WEISS H, *et al.* The sliding wear resistance and frictional characteristics of surface modified aluminium alloys under extreme pressure [J]. Wear, 1999, 225-229: 127-134.
- [7] HOLMBERG K, RONKANEN H, MATTHEWS A. Tribology of thin coatings [J]. Ceramics International, 2000, 26: 787-795.
- [8] ZHANG W, TANAKA A, XU B S, *et al.* Study on the diamond-like carbon multilayer films for tribological application [J]. Diamond and Related Materials, 2005, 14: 1361-1367.
- [9] 孙明仁, 夏立芳, 孙跃, 等. Ti-C-DLC 梯度复合膜及其摩擦性能[J]. 材料科学与工艺, 1999, 7(1): 17-21.
- [10] ZHANG X, ZHANG H X, WU X X, *et al.* Structure and wear resistance of tetrahedral amorphous carbon films [J]. Nuclear Inst and Methods in Physics Research, B, 2003, 206: 215-218.
- [11] YU X, ZHANG X, WANG C, *et al.* A tribological study of tetrahedral amorphous carbon films prepared by filtered cathodic vacuum arc technique [J]. Vacuum, 2004, 75: 231-236.

(编辑 吕雪梅)