

活塞销表面 DLC 涂层的试验研究及应用分析

王刚, 薛东, 魏元生, 杨红新, 刘占强

(长城汽车股份有限公司技术中心 河北省汽车工程技术研究中心, 河北 保定 071000)

摘要: **目的** 分析两种类金刚石碳(DLC)涂层的成分和结构差异,研究涂层本质特征在发动机减摩降耗方面的应用。**方法** 测试分析涂层成分和表面形貌,讨论在活塞销表面沉积 DLC 涂层对零件材料组织和硬度的影响,验证活塞销沉积 DLC 涂层后对发动机机械损失功率的影响,并运用转移膜和石墨化两种摩擦机制进行分析讨论。**结果** 标杆试样的涂层较厚,为 W 掺杂的 DLC 涂层,且其致密度、均匀性及膜/基结合状态均优于在研涂层技术;成品活塞销沉积 DLC 涂层后,当转速介于 2200 ~ 4000 r/min 范围内时,涂层表现出提高发动机动力性的作用。**结论** DLC 涂层应用可有效改善活塞销的表面状态,减缓零件工作条件下的磨损,延长活塞销的使用寿命。

关键词: 类金刚石碳涂层; 活塞销; 标杆分析; 本质特征; 摩擦机制

中图分类号: TH117.1; TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2014)04-0124-06

Experimental Research and Application Analysis of DLC Film upon the Piston Pin

WANG Gang, XUE Dong, WEI Yuan-sheng, YANG Hong-xin, LIU Zhan-qiang

(Automotive Engineering Technical Center of Hebei, R & D Center of Great Wall Motor Company, Baoding 071000, China)

ABSTRACT: **Objective** To analyze the diversity of the composition and structure of the two kinds diamond-like carbon (DLC) film and study its application of anti-friction in the engine. **Methods** The composition and surface morphology of the film were analyzed, the effect of DLC film on the surface of piston pin on the components organization material and hardness was discussed, the influence of the application of the DLC film on piston pin on engine mechanical loss power was verified, tribological mechanism of membrane and graphitization were analyzed and discussed. **Results** Benchmark coating was W-doped DLC films and was thicker. Benchmark coating specimens were better than the research coating technology in the phase density, uniformity and the bonding state. After the application of finished piston pin on DLC coating, it showed that the power performance of engine had been improved when the speed between the ranges of 2200 ~ 4000 r/min. **Conclusion** Application of DLC film can effectively improve the surface state of piston pin and reduce parts wear under the working conditions, and thus extends the service life of piston pin.

KEY WORDS: diamond-like carbon film; piston pin; benchmark analysis; substitutive characteristics; tribological mechanism

类金刚石碳(Diamond-like Carbon, 简称 DLC)涂层是非晶碳薄膜,具有高硬度、高耐磨性^[1-4]、优异的耐蚀性、生物相容性^[5]及硬质润滑功能^[6],能够降低燃油消耗,减少摩擦损失和磨损,提高零件使用寿命,

降低咬死倾向,满足汽车发动机爆发压力和单位面压不断提升的需求,在汽车行业具有广泛的应用前景。日本日产汽车公司最先将无氢 DLC 涂层应用于汽车发动机配气机构中,使发动机摩擦损失降低了 10%,

收稿日期: 2014-03-12; 修订日期: 2014-04-03

Received: 2014-03-12; Revised: 2014-04-03

作者简介: 王刚(1983—),男,山东滨州人,硕士,工程师,主要研究方向为发动机减摩技术。

Biography: WANG Gang(1983—), Male, from Binzhou, Shandong, Master, Engineer, Research focus: friction reduction techniques for engines.

燃油效率提高了 1%。中国一汽技术中心开展了将 DLC 涂层应用于气门挺柱的技术研发,该技术采用厚度 150 ~ 200 nm 的硅过渡层提高膜/基结合力^[7]。DLC 涂层在赛车上长期应用之后,也被用于 Federal-Mogul 公司轿车柴油机的主要摩擦副零件。据欧洲空间中心摩擦实验室评价,DLC 涂层不但可作为未来的空间润滑摩擦表面涂层^[8],而且适用于轴承、齿轮、活塞等易磨损机件^[9]。但是 DLC 涂层属于亚稳态的非晶态材料,存在内应力高和高温下热稳定性差^[10]的缺点,使其在相关领域的工程化应用受到限制。文中通过分析 DLC 涂层的本质特征,检测发动机机械损失功率,来评价 DLC 涂层的应用性能;同时通过对欧系发动机活塞销的 DLC 涂层进行标杆分析,对比不同工艺条件下所得涂层的性能差异;拟为实现 DLC 涂层技术的开发应用进行技术预研。

1 试验

研究对象为发动机主要摩擦副零件——活塞销。采用物理气相沉积(PVD)和等离子体增强化学气相沉积(PECVD)的组合工艺,在成品活塞销表面制备厚度 1 ~ 4 μm 的 DLC 涂层,该涂层属于 a-C:H 类。对涂层的形貌、结构和成分进行检测,分析涂层这些特征对零件组织和性能的影响。试验中对欧系标杆机活塞销表面 DLC 涂层进行相同的检测分析,并将两种涂层进行对比,分析两种涂层在结构和成分上的差异及其对零件性能的影响。

涂层表面形貌、成分及零件基体金相组织和硬度的检测依据 GB/T 17359—1998《电子探针和扫描电镜 X 射线能谱定量分析通则》,GB/T 13298—91《金属显微组织检验方法》,GB/T 4340.1—2009《金属材料维氏硬度试验第一部分:试验方法》等工业标准进行。

对 a-C:H 类 DLC 涂层进行台架试验验证,分析活塞销沉积 DLC 涂层后对发动机机械损失功率的影响。台架试验依据 Q/GW SY 024—2012《发动机机械损失功率试验方法》进行。

2 结果与分析

2.1 DLC 涂层微观形貌

为分析涂层的微观形貌,对几种试样的表面形貌

和涂层的截面结构进行了对比,如图 1 所示。对比图 1a—c 可见,零件表面沉积涂层后,表面状态得到改善,台阶状的机械加工沟痕变为较浅的划痕,表面的均匀性、平整性及光滑度得到明显改善。但涂层表面零星分布着大小不一的孔洞或颗粒,尺寸界于几十纳米到几微米之间,由涂层制备工艺可知,此为涂层过渡层制备过程中产生的缺陷,该缺陷容易引起 DLC 涂层表面粗糙度增大,对降低摩擦系数不利^[11]。

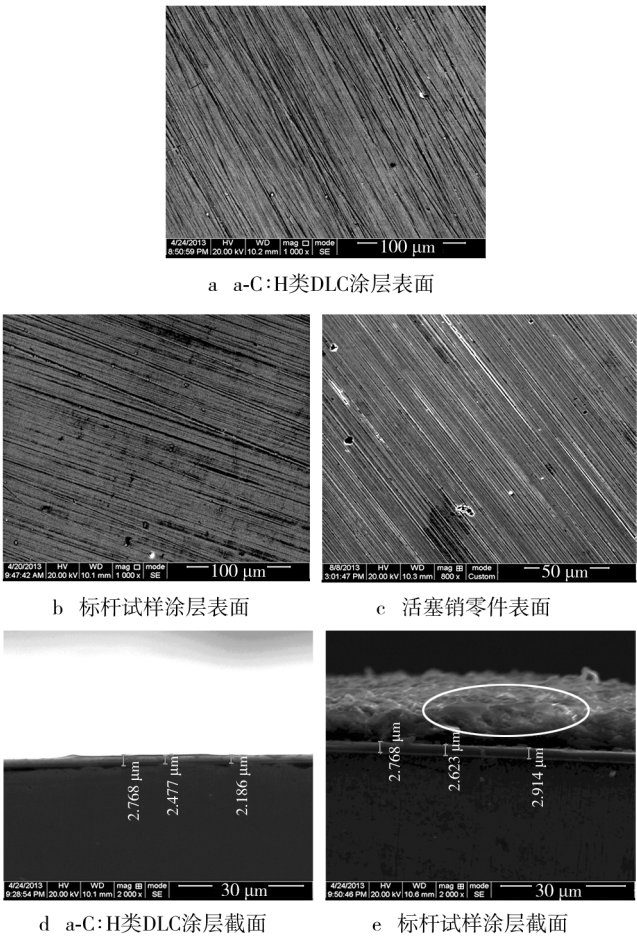


图 1 不同工艺条件下制备的 DLC 涂层微观形貌
Fig.1 Micro appearance of DLC film with different preparation processes

对比图 1d 和 e 可知,两种涂层的结构明显不同:一是厚度存在明显差异,a-C:H 类 DLC 涂层平均厚度为 2.47 μm,标杆试样涂层的平均厚度为 2.77 μm;二是标杆试样涂层的组织质地更加均匀,致密度和平整度更优,膜/基结合状态更好,表面还存在厚度约 10 μm 的“云海状”致密层。在涂层制备过程中,DLC 薄膜高内应力的固有特性会制约其在零件表面的沉积厚度,影响膜/基结合力,进而导致膜层脆性大,易剥落。如图 1d 所示,a-C:H 类 DLC 涂层与基体的结

合层明显存在间隙,说明该膜/基结合力较差。

对比两类 DLC 涂层的表面形貌、厚度及膜/基结合状态可知,标杆试样的涂层形貌和内部结构明显优于 a-C:H 类 DLC 涂层。

2.2 DLC 涂层能谱分析

两种 DLC 涂层的表面能谱检测结果如图 2 所示。由氢化 DLC 涂层制备工艺可知,在成品活塞销表面制备涂层分两步:第一步采用 PVD 法制备 Cr 过渡层,以减小涂层内应力,增加膜/基结合力,实现涂层与基体的良好结合;第二步采用 PECVD 法在过渡层上制备 DLC 涂层,该涂层中无掺杂元素。由图 2a 可知,该涂层表面中含有 C、Cr、Si 元素,其质量分数分别为 74%、23.27%、2.73%。

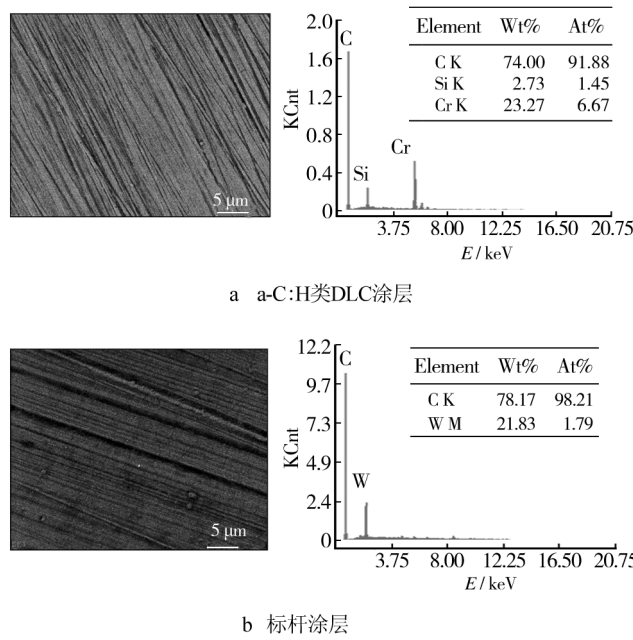


图 2 两种 DLC 涂层表面能谱分析结果
Fig. 2 Energy spectrum analysis results of two types of DLC coating

根据图 2b,标杆试样涂层表面只有 C 和 W 两种元素,其质量分数分别为 78.17%、21.83%,由此可知,该涂层为掺杂 W 元素的 DLC 涂层。有研究表明,在 DLC 涂层中,W 原子可替代 C 原子与其他 C 原子配位,导致涂层中以 sp³ 键结合的 C 原子逐渐减少,而以 sp² 键结合的 C 原子逐渐增多,但当 W 质量分数达到 10% 后,以 sp³ 键结合的 C 原子不再减少,且 W 原子开始与 C 原子结合生成 WC,而纳米尺寸的 WC 有利于改善 DLC 涂层的韧性^[11-12],增强 DLC 涂层的膜/基结合力。因此,在 DLC 涂层中适量掺杂 W

可显著降低涂层的内应力,提高膜/基系统的结合力。

此外,由 EDS 的检测方法和两种涂层的厚度可知,在相同的检测条件下,DLC 涂层有可能被击穿而打到基体,因此氢化 DLC 涂层表面检测到 Cr 和 Si,而标杆涂层只检测到 C 和 W 元素,结合两种涂层在表面形貌上的差异,认为标杆涂层的膜状组织更加均匀、致密,稳定性较优。

a-C:H 类 DLC 涂层与基体之间存在 Cr 过渡层。有文献表明,Cr 过渡层的存在可有效隔离 C、Fe 的扩散,防止 Fe 对涂层的催石墨作用,保证涂层内部成分和结构的稳定;同时 Cr 过渡层与涂层、零件基体均结合良好,且其热膨胀系数介于涂层和基体之间,可有效减小涂层冷却后的内应力^[13]。为分析两种涂层工艺和结构的异同及标杆试样表面的致密层,对试样截面进行能谱检测,图 3 为标杆试样分析结果。

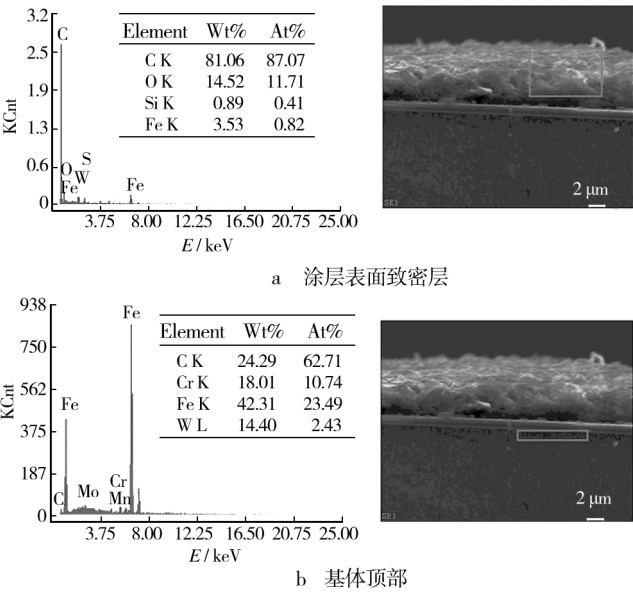


图 3 标杆活塞销 DLC 涂层能谱分析
Fig. 3 Energy spectrum analysis results of DLC coating of the benchmark piston pin

如图 3a 所示,致密层中主要含有 C 和 O,也含有微量 Si、Fe 及少量金属氧化物。由于标杆活塞销试样为服役过的 benchmark 样件,因此在涂层表面检测到致密层。由 DLC 涂层是转移膜机制^[14]可知,伴随对偶零件的摩擦过程,DLC 涂层表面将产生一定量的磨屑,这些磨屑对水分子有强烈的吸附效应,在摩擦作用下结合形成一层致密的氧化层覆盖在涂层摩擦表面,阻止 DLC 薄膜进一步氧化。此外,该氧化层可转移到对偶零件表面,形成转移膜,此时摩擦发生在转移膜和致密层之间,从而阻止了摩擦副对磨面的直接接触。

如图 3b 所示,被检测区域主要涵盖零件基体与

过渡层,该区域的主要组成元素为 C,Fe,Cr,W 等,其中 Cr 元素的质量分数为 18.01%,明显高于基体中的含量。结合目前 DLC 涂层的主要制备工艺可知,标杆涂层与基体的过渡层也是 Cr 层。

2.3 金相分析和硬度、硬化层深度检测

为分析沉积 DLC 涂层后对零件基体的影响,对试样金相组织和硬度、硬化层深度进行了检测,对比了沉积涂层前后材料的组织变化和硬度差异。同时对标杆试样进行相应检测,对比量产零件与标杆零件在用材上的差异。

金相分析结果如图 4 所示。图 4a,b 为成品零件的表层和内部组织照片,可见活塞销成品件经过了表面渗碳处理,硬化层深度介于 500 ~ 1000 μm 之间,硬化层组织以针状马氏体为主,内部组织为板条状马氏体和少量游离块状未溶铁素体。而在零件表面沉积 DLC 涂层后,表面硬化层深度平均值为 600 μm 左右,硬化层组织以针状马氏体为主,内部组织以板条状马氏体为主。分析表明,在成品零件表面沉积涂层后,对基体组织的影响不大,且表面硬化层深度平均值满

足零件的技术要求。如图 4e,f 所示,标杆发动机活塞销表面硬化层深度平均值为 670 μm 左右,硬化层组织以针状马氏体为主,心部以板条状马氏体为主。对比两种 DLC 涂层及基体的组织可知,零件沉积涂层后,在研零件和标杆零件的材料性能相当。

对试样进行硬度检测,结果见表 1。由涂层的制备工艺可知,在零件表面沉积 DLC 涂层时的温度较低,零件基体组织基本没有变化,材料的硬度由材料内部各相的本征决定,因此沉积涂层后对零件硬度的影响不大。而标杆活塞销试样表面硬度明显小于成品零件,在表面硬化层深 670 μm 的范围内,硬度值介于 580 ~ 700HV,标杆试样基体硬度与成品零件相当。

表 1 活塞销硬度检测结果
Tab.1 Hardness tested results of piston pin

零件	表面硬度(HV)	基体硬度(HV)
成品活塞销	780	~500
沉积涂层的活塞销	766	~480
标杆机活塞销	580 ~ 700	~460

基体的硬度是影响 DLC 涂层性能的重要因素,零件表面硬度较高,则涂层的性能较好。图 5 为基体硬度对涂层耐磨性能的影响示意图。有研究表明,涂层在摩擦过程中,如对偶零件硬度较大,其表面的微凸体会压入试样表面,导致 DLC 涂层和基体零件同时产生塑性变形,因此基体材料硬度越大,在局部加载的条件下,弹性变性引起的膜应变越小,从而不易引起薄膜的破裂与剥落。此外,膜状组织内部的微观断裂与变形过程中涂层本身的断裂韧性相关;膜/基系统发生形变时会在膜/基界面处产生剪切应力,如果该剪切应力大于膜/基结合力,将会导致涂层的剥落。所以,犁沟内部存在的微观断裂与剥落是涂层在磨损过程中的主要去除机制^[11]。对比分析两种涂层试样的涂层和基体硬度,a-C : H 类 DLC 涂层的硬度

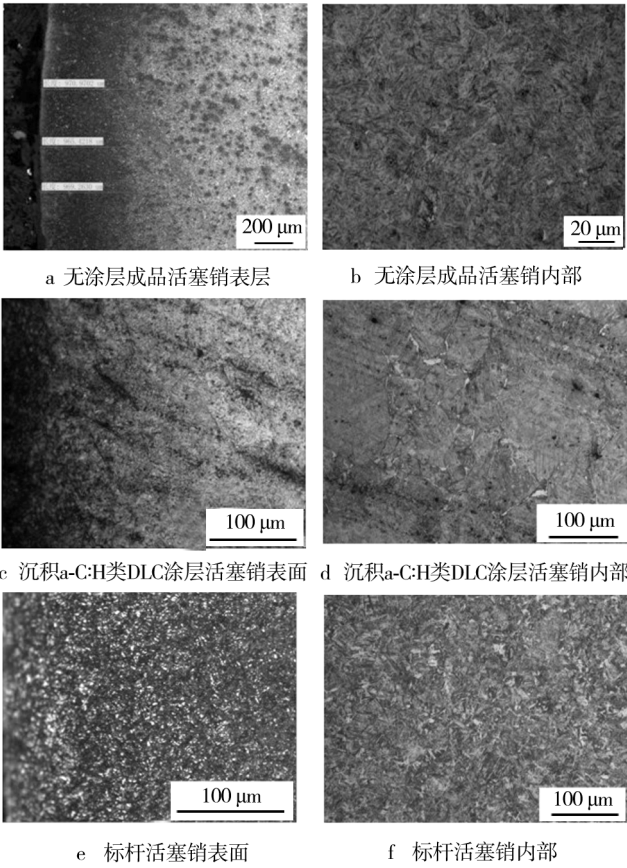


图 4 零件金相分析照片

Fig. 4 Microstructure analysis results of the parts

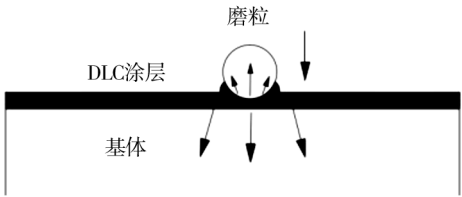


图 5 基体硬度对涂层耐磨性能的影响示意

Fig. 5 Influence of matrix hardness on wear resistant of DLC coating

检测值略大于标杆试样,但是结合膜状组织本身的性能,如成分、结构、致密度及表面形貌、膜/基结合力等,进行综合评价,认为标杆试样 DLC 涂层的性能优于文中制备的 a-C:H 类 DLC 涂层。

2.4 DLC 涂层对发动机摩擦功的影响

为验证活塞销沉积氢化 DLC (a-C:H) 涂层后对机械损失功率的影响,对长城汽车某款发动机进行台架验证。通过对活塞销零件有无 DLC 涂层的发动机机械损失功率进行对比,评价涂层对发动机性能的影响,试验结果如图 6 所示。可见在 2200 r/min 以下的低速阶段,有无 DLC 涂层对发动机的机械损失功率影响不大,两台发动机的机械损失功率基本相当;当转速大于 2200 r/min 时,DLC 涂层对机械损失功率的影响逐渐增大。转速为 2200 r/min 时,DLC 涂层使发动机机械损失功率减小了 0.07 kW,而当转速达到 4000 r/min 时,机械损失功率减小了 0.92 kW,这归因于 DLC 涂层的减摩作用。

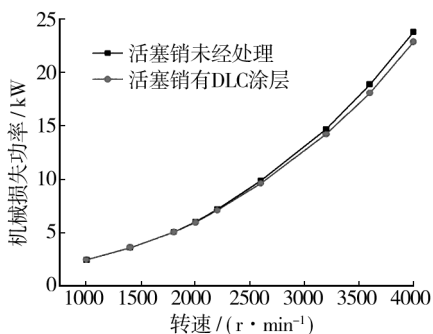


图6 有无 DLC 涂层活塞销台架试验对比曲线

Fig.6 Contrast curve of engine bench test of the piston pin DLC coating and original surface

根据 DLC 涂层最常见的摩擦机理——转移膜机制^[14]可知,在发动机的低速阶段,摩擦副表面没有形成致密、均匀的转移膜,且对偶零件表面产生的氧化铁转移到 DLC 涂层表面的趋势大于涂层表面转移膜向对偶零件表面转移的趋势,因此 DLC 涂层不能显著地减小摩擦,发动机的机械损失功率与零件未沉积涂层时相当。随着转速的提高,摩擦副对偶零件表面逐渐形成均匀、致密的转移膜,摩擦作用面发生在转移膜之间,可明显降低接触面的摩擦系数,进而使得机械损失功率逐渐变小。此外,由 DLC 涂层的石墨化机制^[15]可知,在高转速阶段,DLC 涂层会逐渐发生石墨化转变,其内部结构 sp³ 键转变成 sp² 键,导致涂层内部显微石墨片层在低剪切应力的束缚下向涂层

表面跃迁和往复流动,从而降低接触面的摩擦系数^[14,16]。因此随着转速的增加,有 DLC 涂层的发动机台架试验摩擦损失功率逐渐减小,且转速越高,机械损失功率减小的趋势越大。

总之,DLC 涂层对发动机机械损失功率的降低是转移膜机制和石墨化机制综合作用的结果,同时受发动机实际运转工况、润滑条件及对偶材料等外界因素的影响。

3 结论

1) 零件表面沉积 DLC 涂层,可显著提高零件表面的均匀性、平整度和光滑度,提升零件的精致感。

2) 标杆活塞销表面 DLC 涂层的厚度、膜状组织的致密度和均匀性及膜/基结合状态明显优于 a-C:H 类 DLC 涂层技术。

3) 标杆活塞销表面涂层为掺杂 W 元素的 DLC 涂层,且涂层与基体之间采用了 Cr 过渡层;成品零件表面沉积的 a-C:H 类 DLC 涂层无 W 元素掺杂。

4) 在活塞销表面沉积 DLC 涂层之后,对零件组织和硬度影响不大,且其基体硬度略大于标杆活塞销。

5) 活塞销施加 DLC 涂层后,转速在 2200 r/min 以下时,对发动机机械损失功率影响不大;转速介于 2200 ~ 4000 r/min 范围内时,DLC 涂层表现出减小发动机摩擦损失功率的作用,而且随着转速的增加,机械损失功率降低的幅度增大。

参考文献

- [1] 夏立芳,李光,马南. 类金刚石碳膜的热稳定性[J]. 材料科学与工艺,2000,8(4):81—84.
XIA Li-fang, LI Guang, MA Nan. Thermal Stability of Diamond-like Carbon Films[J]. Material Science & Technology, 2000, 8(4): 81—84.
- [2] 陈莲华,王平,王星云. 类金刚石膜(DLC)的热稳定性[J]. 装备制造技术,2008(8):30—34.
CHEN Lian-hua, WANG Ping, WANG Xing-yun. Thermal Stability of Diamond-like Carbon Films[J]. Equipment Manufacturing Technology, 2008(8): 30—34.
- [3] 张俊彦,王成兵. 超润滑类金刚石薄膜的制备[C]//第八届全国摩擦学大会论文集. 广州:中国机械工程学会摩擦学分会,2007:52—53.
ZHANG Jun-yan, WANG Cheng-bing. The Preparation of Super Lubrication Diamond-like Carbon Films[C]//The Eighth National Tribology Conference Proceedings. Guang-

- zhou; Tribological branch, China Mechanical Engineering Society, 2007: 52—53.
- [4] 李刘合, 夏立芳, 张海泉, 等. 类金刚石碳膜的摩擦特性及其研究进展[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(1): 76—80.
LI Liu-he, XIA Li-fang, ZHANG Hai-quan, et al. Tribological Properties and the Current State of Tribological Investigation of Diamond-like Carbon Films[J]. Tribology, 2001, 21(1): 76—80.
- [5] 吴行阳, 黄夏婧, 张建华. 非晶碳基薄膜及其表面织构化后的水润滑性能研究进展[J]. 表面技术, 2012, 41(4): 87—90.
WU Xing-yang, HUANG Xia-jing, ZHANG Jian-hua. Progress in Water Lubrication of Amorphous Carbon Films and Surface Texturing[J]. Surface Technology, 2012, 41(4): 87—90.
- [6] 祝闻, 冉春华, 金义栋, 等. 掺 Ti 量对类金刚石薄膜机械性能的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 7—10.
ZHU Wen, RAN Chun-hua, JIN Yi-dong, et al. The Effect of Ti Content on Mechanical Properties of DLC Films[J]. Surface Technology, 2012, 41(5): 7—10.
- [7] 武彬, 李骏, 张俊彦, 等. 类金刚石薄膜挺柱的制备与性能[J]. 吉林大学学报(工学版), 2013, 43(1): 51—55.
WU Bin, LI Jun, ZHANG Jun-yan, et al. Fabrication and Properties of Tappet with Diamond-like Carbon Film[J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2013, 43(1): 51—55.
- [8] 李敬财, 何玉定, 胡社军, 等. 类金刚石薄膜的应用[J]. 新材料产业, 2004(3): 39—42.
LI Jing-cai, HE Yu-ding, HU She-jun, et al. Application of Diamond-like Carbon Film[J]. Advanced Material Industry, 2004(3): 39—42.
- [9] 常同钦. 类金刚石膜的物理特性及应用[J]. 表面技术, 2006, 35(5): 76—78.
CHANG Tong-qin. Physical Properties and Applications of Diamond-like Carbon Films[J]. Surface Technology, 2006, 35(5): 76—78.
- [10] 代明江, 付志强, 林松盛, 等. 摩擦条件对掺钨 DLC 膜摩擦磨损性能的影响[J]. 真空, 2010, 47(3): 1—4.
DAI Ming-jiang, FU Zhi-qiang, LIN Song-sheng, et al. Effect of Frictional Conditions on Tribological Performance of W-doped DLC Films[J]. Vacuum, 2010, 47(3): 1—4.
- [11] 付志强, 王成彪, 岳文, 等. 钨含量和摩擦条件对掺钨 DLC 涂层摩擦性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(9): 1584—1588.
FU Zhi-qiang, WANG Cheng-biao, YUE Wen, et al. Influences of W Content and Friction Condition on the Tribological Properties of W-Doped DLC Coating[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(9): 1584—1588.
- [12] 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.
YANG Yi-yong, PENG Zhi-jian, FU Zhi-qiang, et al. Study on W Graded Doping DLC Composite Films with Multicomponent Transition Layer[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(1): 34—40.
- [13] 王玲, 余志明, 魏秋平, 等. 不同过渡层对钢基金刚石薄膜的影响[J]. 中国表面工程, 2011, 24(1): 33—39.
WANG Ling, YU Zhi-ming, WEI Qiu-ping, et al. Investigation of Diamond Films Deposition on Steel Substrates with Different Interlayers[J]. China Surface Engineering, 2011, 24(1): 33—39.
- [14] 李光, 孙跃, 夏立芳, 等. 类金刚石碳膜的摩擦学性能及摩擦机制[J]. 金属热处理, 2001, 26(10): 1—4.
LI Guang, SUN Yue, XIA Li-fang, et al. Tribological Behavior and Mechanism of Diamond-like Carbon Films[J]. Heat Treatment of Metals, 2001, 26(10): 1—4.
- [15] 李振军, 徐洮, 李红轩, 等. 类金刚石薄膜的摩擦学特性及磨损机制研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(5): 774—777.
LI Zhen-jun, XU Tao, LI Hong-xuan, et al. Review on Tribological Properties and Wear Mechanisms of Diamond-like Carbon Films[J]. Journal of Material Science & Engineering, 2004, 22(5): 774—777.
- [16] 莫继良, 陈龙, 朱旻昊. WC/C 固体润滑涂层的滑动摩擦磨损性能研究[J]. 材料工程, 2008(8): 13—16.
MO Ji-liang, CHEN Long, ZHU Min-hao. Friction and Wear Properties of WC/C Solid Lubricant Coating[J]. Journal of Materials Engineering, 2008(8): 13—16.

(上接第 100 页)

- LIU Zhi-dong, GAO Chang-shui. Machining Technology and Application of EDM[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2011.
- [14] YE S L, SU J, JIA Z X, et al. Study on the Mechanism of High Speed Small Hole Drilling by EDM[J]. Materials Science Forum, 2004, 471/472: 302—306.
- [15] 亓利伟, 楼乐明, 李明辉. 放电通道的波动性与电火花加工原理[J]. 上海交通大学学报, 2001, 35(7): 989—993.
QI Li-wei, LOU Le-ming, LI Ming-hui. Mechanism of Electrical Discharge Machining and Wave Characteristics of Plasma Channel[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2001, 35(7): 989—993.