

## 掺硅类金刚石薄膜摩擦过程的分子动力学模拟\*

兰惠清<sup>†</sup> 徐藏

(北京交通大学机械与电子控制工程学院, 北京 100044)

(2011年10月17日收到; 2011年12月2日收到修改稿)

掺硅类金刚石 (Si-DLC) 薄膜表现出优异的摩擦学性能, 在潮湿空气和高温中显示出极低的摩擦系数和很好的耐磨性, 但是许多实验表明 Si-DLC 膜的摩擦性能受其硅含量的影响很大. 因此, 本文采用分子动力学模拟的方法分别研究干摩擦和油润滑两种情况下不同硅含量的 Si-DLC 膜的摩擦过程. 滑移结果表明干摩擦时 DLC 膜和掺硅 DLC 膜之间生成了一层转移膜, 而油润滑时则为边界膜. 因此干摩擦时的摩擦力明显大于油润滑时的摩擦力. 少量添加硅确实能降低 DLC 膜的摩擦力, 但是硅含量大于 20% 后对 DLC 膜的摩擦行为几乎无影响. 干摩擦时硅含量对转移膜内键的数量影响很大, 转移膜内 CC 键和 CSi 键都先增加后减少, 滑移结束时几乎不含 CSi 键.

**关键词:** 类金刚石薄膜, 分子动力学, 摩擦, 硅

**PACS:** 31.15.xv, 68.55.-a

## 1 引言

类金刚石 (DLC) 薄膜作为一种优异的固体润滑剂, 在油润滑环境中具有低摩擦力和高耐磨性, 在过去 20 多年已经被广泛应用到工业的油润滑系统中<sup>[1,2]</sup>. 然而, DLC 涂层在油润滑摩擦过程中容易脱离失效, 限制了其进一步的应用<sup>[2,3]</sup>. 近来, Wu 等人发现在相同条件下掺硅的 DLC (Si-DLC) 涂层比不掺硅的 DLC 涂层具有更低的摩擦力和更好的耐磨性能, 对于掺硅 DLC 涂层耐磨性能的增加存在一个最优的硅含量<sup>[4]</sup>. Papakonstantinou 等人也发现掺硅能改善 DLC 薄膜在潮湿和高温下的磨损性能<sup>[5]</sup>. Choi 等人发现硅含量对其摩擦力的影响很大, 少量添加硅能改善 DLC 膜的摩擦性能<sup>[6]</sup>. Ban 等人发现掺硅 DLC 薄膜在油润滑时有低的摩擦系数和好的耐磨性, X 射线光电子能谱分析表明这是由于在润滑接触区形成了边界润滑膜<sup>[7]</sup>.

掌握掺硅 DLC 膜在油润滑时的摩擦行为以及硅含量对其的影响对于这种薄膜在工业上广泛使用是非常关键的. 因此, 本文使用分子动力学模拟 (MD) 的方法来研究不同硅含量 (0—30%) 下的

掺硅 DLC 膜在干摩擦和油润滑两种条件下的摩擦行为. 由于我们的研究目的是硅含量的影响, 为了避免其他摩擦副材料 (如: 钢) 作用带来的势函数种类繁多的问题, 所以只研究摩擦副 DLC 膜和掺硅 DLC 膜之间的摩擦过程.

## 2 模拟方法和过程

薄膜都由 2048 个总原子组成立方体的胞元, 根据硅含量 (指原子百分含量) 的不同来配比碳和硅原子数量, 密度为  $2.6 \text{ g/cm}^3$ , 开始具有三维周期性边界条件. 采用熔融退火的分子动力学模拟方法生成无定形的掺硅 DLC 膜<sup>[8]</sup>, 具体步骤如下: 首先在 NVT 系综下将体系的温度从 300 K 快速升高到 15000 K, 然后在该温度下长时间 (10 ps) 保持, 确保硅原子和碳原子充分熔化, 接着以较慢的退火速度  $10^{15} \text{ K/s}$  冷却到 1 K. 其次在 NPT 系综下将体系压力减小为 0, 然后将最下面 3 层原子固定, 移去 Z 方向的周期性边界条件, 将体系温度提升到 300 K, 得到具有自由表面的无定形掺硅 DLC 膜. 最后, 将 DLC 膜和掺硅 DLC 膜放在一起形成摩擦副. 在油润滑条件下, 在 DLC 膜和掺硅 DLC 膜之间插入

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50805007) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2009JBM088) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: hqlan@bjtu.edu.cn

一层油分子(如图 1 所示).

常温 300 K 下滑移过程的分子模拟包括两个步骤. 第一步为加载过程, 固定下滑移面掺硅 DLC 膜的下三层原子, 使上滑移面 DLC 膜的上三层原子以 20 m/s 的速度向下移动, 直到 DLC 膜和掺硅 DLC 膜间的正压力达到 1 GPa. 第二步为滑移过程, 保持滑移面之间的间距不变, 使上滑移面 DLC 膜的上三层原子以相同的速度沿 X 轴的正向移动.

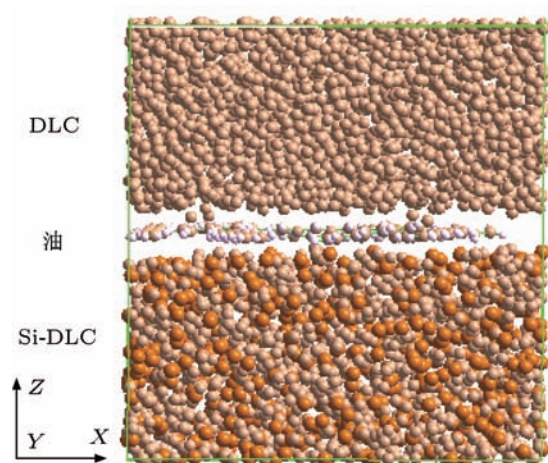


图 1 油润滑时 DLC 膜和掺硅 DLC 膜间的滑移模型. (上滑移面为 DLC 膜, 下滑移面为掺硅 DLC 膜, 在 DLC 膜和掺硅 DLC 膜之间插入一层油分子. 硅原子为橙色, 碳原子为灰色, 氢原子为白色)

用增加截断半径参数的 Tersoff 势函数<sup>[9,10]</sup>来表征 DLC 膜内、掺硅 DLC 膜内、以及 DLC 膜和掺硅 DLC 膜之间的原子作用, 润滑油的密度为 0.7 g/cm<sup>3</sup>, 用 OPLS 势函数表征, 润滑油分子层由 9 条 C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> 分子组成<sup>[11]</sup>. 联合力场势函数用来计算掺硅 DLC 膜原子和润滑油分子之间的作用. 本文中用 SHAKE 算法来约束润滑油分子中的弯曲角和键长<sup>[12]</sup>.

### 3 结果和讨论

我们在前一篇文章中详细分析了掺硅 DLC 膜的微观结构特性<sup>[13]</sup>, 本文只给出摩擦学相关的结果. 图 2(a) 和图 2(b) 分别给出了 DLC 膜和掺硅 DLC 膜间在干摩擦和油润滑时摩擦力随滑移时间的变化曲线, 很显然硅含量对摩擦力有较大的影响. Harrison 等人<sup>[14-16]</sup>使用 MD 方法检验了干摩擦条件下金刚石膜和无定形碳膜的摩擦和磨损行为. 他们的研究成果之一是发现原子级的“跑合”过

程. 本文模拟结果中, 跑合过程也仅出现在干摩擦条件时, 两个膜间的摩擦力首先增加, 然后在滑移时间 160 ps 后达到一个稳定值, 如图 2(a) 所示. 而另一方面, 油润滑时, DLC 膜和掺硅 DLC 膜之间的摩擦力始终在平衡值附近波动, 如图 2(b) 所示.

从图 2 可以计算出不同硅含量的平均摩擦力和偏差, 如图 3 所示. 这里需要说明的是对于干摩擦的 DLC 膜和掺硅 DLC 膜体系, 我们只计算滑移达到平衡后的摩擦力(即 160 ps 后). 干摩擦和油润滑情况下都可以得到, 少量掺杂硅原子确实都可以降低 DLC 膜的摩擦力, 但是硅含量大于 20% 以后几乎不能改善 DLC 的摩擦性能. 虽然在同一润滑条件下硅含量对摩擦力有一定影响, 但是在硅含量相同的条件下, 润滑条件对摩擦力的影响最为显著, 干摩擦时 DLC 膜和掺硅 DLC 膜间的摩擦力明显大于油润滑时的摩擦力. 模拟结果和实验数据<sup>[1,2]</sup>基本符合.

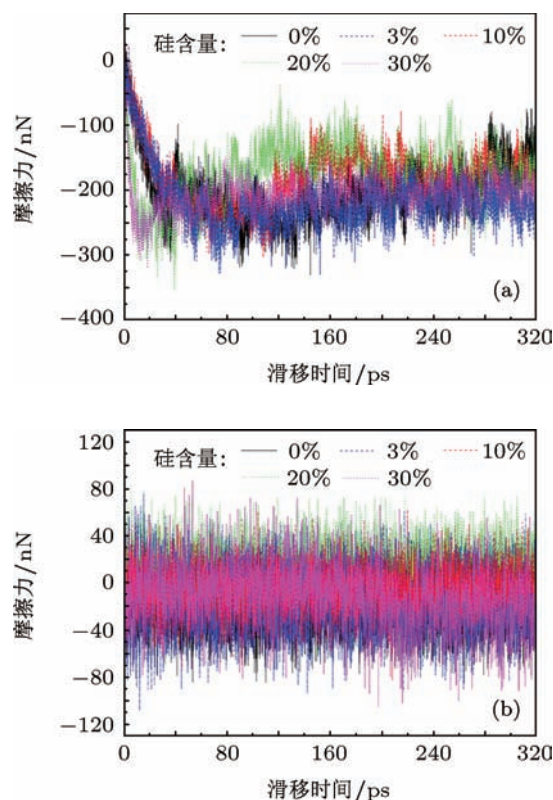


图 2 摩擦力和滑移时间的变化曲线 (a) 干摩擦; (b) 油润滑

为什么会图 2 和图 3 的结果? 我们对滑移过程中体系的分子构型进行了详细分析, 图 4 给出了滑移结束时不同硅含量(从 0%(a) 到 30%(e))体系的原子构型. 干摩擦情况下, 由于没有润滑剂存



在, 各种硅含量下 DLC 膜和掺硅 DLC 膜之间均形成了转移膜, 如图 4 中每组图的左侧所示. 相反, 油分子存在 (即油润滑) 时, 各种硅含量下都没有观察到转移膜的存在, 而都出现了边界润滑层, 如图 4 中每组图的右侧所示. 这就是油润滑时摩擦力比干摩擦时摩擦力明显小的原因.

图 5 是干摩擦时硅含量对转移膜内键数量随滑移时间的变化曲线. 随着滑移的进行, 转移膜内 CC 键和 CSi 键不断地生成和断裂. 其中, CC 键先逐渐增大, 达到最大值后减小, 最后在一个平衡值附近波动. CSi 键也先增加后减少, 但是有减少为零的趋势, 最后转移膜内几乎不含 CSi 键. 这是由于 CC 键的结合能大于 CSi 键, 所以生成的 CSi 键

更容易断裂. 另外, 对比图 3 和图 5 可以看出, 滑移结束时转移膜内键的总数与体系的摩擦力成正比.

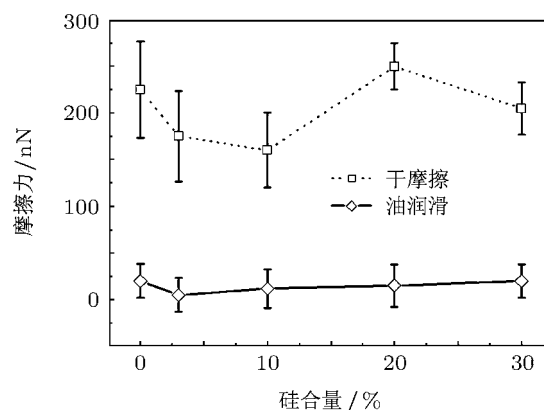


图 3 稳定滑移阶段摩擦力随硅含量的变化曲线

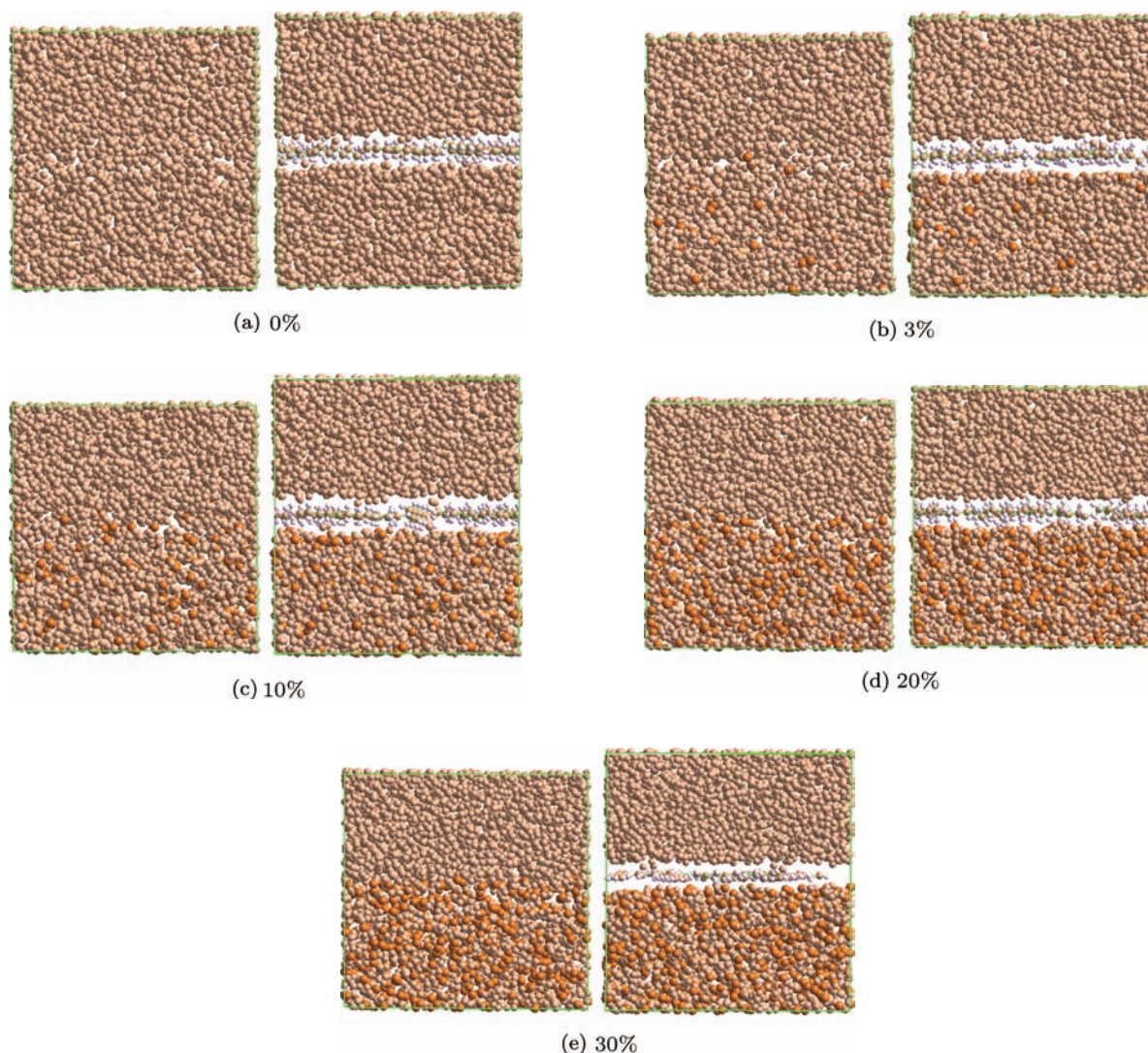


图 4 DLC 膜和掺硅 DLC 膜之间滑移过程的模拟原子图像. 下滑移面的硅含量分别为 0%, 3%, 10%, 20% 和 30%. 每组图的左侧和右侧分别对应滑移结束时干摩擦和油润滑的结果

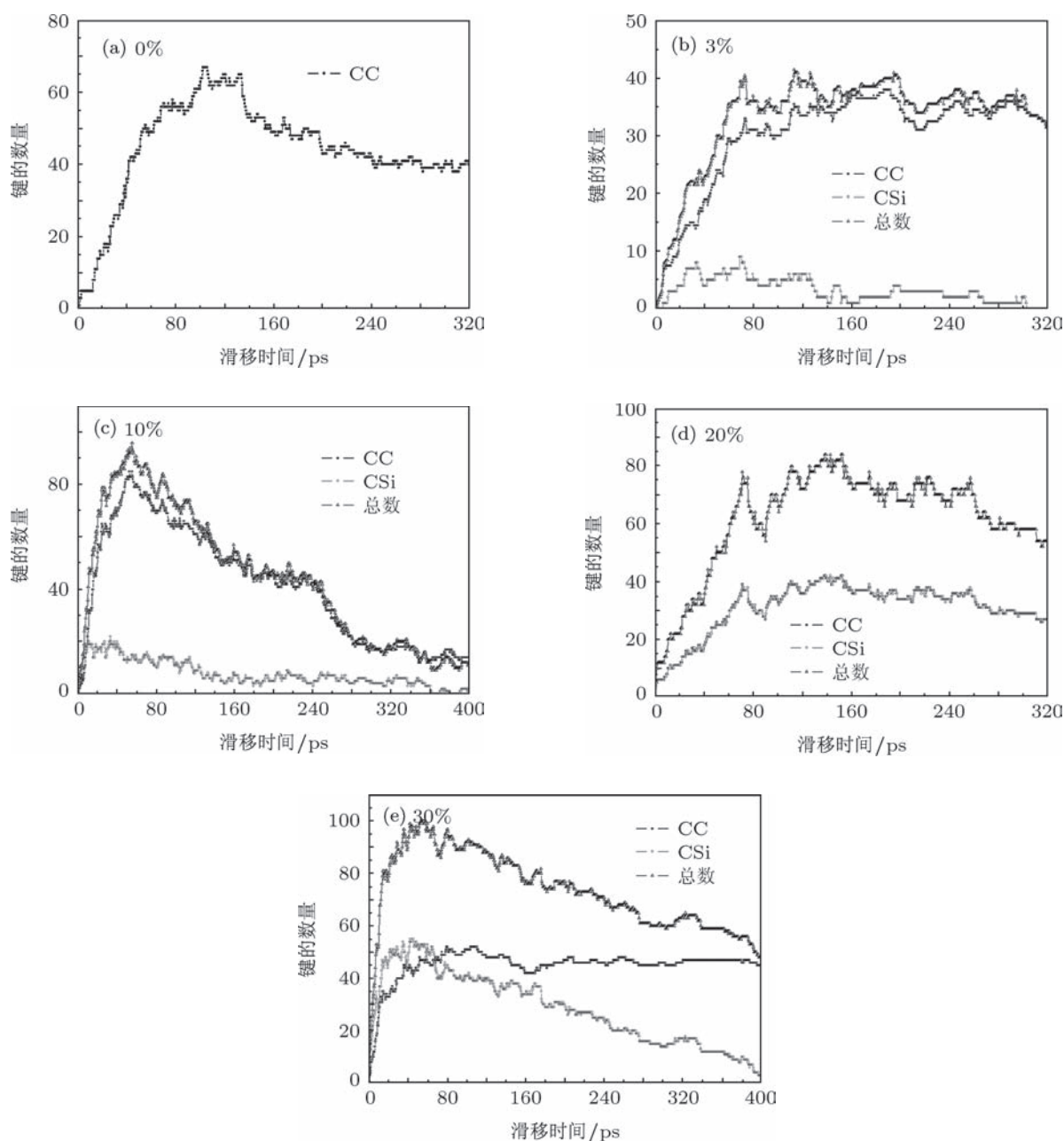


图 5 干摩擦下 DLC 膜和掺硅 DLC 膜间转移膜内键的数量随时间的变化曲线 下滑移面的硅含量分别为 (a) 0%; (b) 3%; (c) 10%; (d) 20%和 (e) 30%

## 4 结论

本文使用分子动力学模拟方法分别研究了掺硅 DLC 膜在干摩擦 (即无润滑) 和油润滑两种情况下的摩擦学行为. DLC 膜和掺硅 DLC 膜之间的滑移结果表明: 干摩擦时的摩擦力明显大于油润滑时的摩擦力. 原因是干摩擦时 DLC 膜和掺硅 DLC 膜

之间生成了一层转移膜, 而油润滑时则为边界膜. 干摩擦和油润滑两种情况下, 少量添加硅确实都能降低 DLC 膜的摩擦力, 但是硅含量大于 20% 后对 DLC 膜的摩擦行为几乎无影响. 干摩擦时硅含量对转移膜内键的数量影响很大, 转移膜内 CC 键和 CSi 键都先增加后减少, 滑移结束时几乎不含 CSi 键.

- [1] Ohana T, Suzuki M, Nakamura T, Tanaka A, Koga Y 2004 *Diam. Relat. Mater.* **13** 2211
- [2] Suzuki M, Ohana T, Tanaka A 2004 *Diam. Relat. Mater.* **13** 2216
- [3] Zhang W, Tanaka A 2004 *Tribol. Int.* **37** 975
- [4] Wu X, Suzuki M, Ohana T, Tanaka A 2008 *Diam. Relat. Mater.* **17** 7
- [5] Papakonstantinou P, Zhao J F, Lemoine P, McAdams E T, McLaughlin J A 2002 *Diam. Relat. Mater.* **11** 1074
- [6] Choi J, Nakao S, Miyagawa S, Ikeyama M, Miyagawa Y 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 8357
- [7] Ban M, Ryoji M, Fujii S, Fujioka J 2002 *Wear* **253** 331
- [8] Topolovec-Miklozic K, Lockwood F, Spikes H 2008 *Wear* **265** 1893
- [9] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2879
- [10] Jäger H U, Albe K 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 1129
- [11] Jorgensen W L, Rives T J 1988 *J. Am. Chem. Soc.* **110** 1657
- [12] Ryckaert J P, Ciccotti G, Berendsen H J C 1977 *J. Comput. Phys.* **23** 327
- [13] Lan H, Wang Y, Liu C 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 2165
- [14] Gao G, Mikulski P T, Harrison J A 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 7202
- [15] Harrison J A, Schall J D, Knippenberg M T, Gao G, Mikulski P T 2008 *J. Phys.: Condens. Matter.* **20** 354009
- [16] Schall J D, Gao G, Harrison J A 2010 *J. Phys. Chem.* **114** 5321

# Molecular dynamics simulation on friction process of silicon-doped diamond-like carbon films\*

Lan Hui-Qing<sup>†</sup> Xu Cang

(School of Mechanical, Electronic and Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

(Received 17 October 2011; revised manuscript received 2 December 2011)

## Abstract

Silicon-doped diamond-like carbon (Si-DLC) film is of significant interest for tribological effects, because it has a very low friction coefficient and possesses the potential to improve wear performance in humid atmospheres and at high temperatures. Many experimental results of the Si-DLC film show that its tribological property changes greatly with silicon content. In this paper, we use molecular dynamics (MD) simulation to study sliding friction processes between DLC and Si-DLC films under dry friction and oil-lubricated conditions separately. The results show that after sliding, a transfer film between the DLC and Si-DLC films is formed under the dry friction condition. In contrast, a boundary lubrication layer is found under the oil-lubricated condition. Therefore the friction forces on the dry friction condition are larger than those on the oil-lubricated condition. Small addition of silicon atoms can reduce the friction force of DLC films indeed, but it has little effect to the friction force when the silicon content is larger than 20%. There is a obvious effect of the silicon content on the bond number of transfer films under the dry friction condition, and CC bond and CSi bond both first increase and then decrease, there is almost no little CSi bond at the end of the sliding.

**Keywords:** diamond-like carbon films, molecular dynamics, friction, silicon

**PACS:** 31.15.xv, 68.55.-a

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50805007), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 2009JBM088).

<sup>†</sup> E-mail: hqlan@bjtu.edu.cn