doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170823002

CN_x 层厚度对 DLC/CN_x 多层膜结构和力学性能的影响

杨芳儿¹,常新新¹,林玲玲¹,龚润泽¹,周小峰²,郑晓华¹ (1.浙江工业大学材料科学与工程学院,杭州 310014; 2.杭州绿达金属制品有限公司,杭州 311103)

摘 要:为了降低 DLC 膜的内应力,提高其力学性能,采用磁控溅射法在 Si(100) 基体上交替沉积了不同 CN_x 层厚度 的 DLC/CN_x 纳米多层膜。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、X 射线光电子能谱 (XPS)、拉曼光谱 (Raman)、 纳米压痕仪、涂层附着力划痕仪和球盘式摩擦磨损试验机等分析了多层膜的微观组织、成键结构、力学和摩擦学性 能。结果表明:所有 DLC/CN_x 多层膜均为非晶结构,结构致密,内应力低 (约-475~-170 MPa),强化效应显著。随着 CN_x 层厚度的增大, CN_x 膜内 sp³ 键含量降低,DLC/CN_x 多层膜的硬度和结合力逐渐降低,磨损率则逐渐上升。多层 膜在真空和大气中的摩擦状态平稳,摩擦因数分别为 0.16 和 0.2, CN_x 层厚度的影响很小。CN_x 层厚度为 0.5 nm 的多 层膜的硬度可达 36.9 GPa,结合力为 27 N,在两种测试环境中均具有优异的摩擦学性能。

文章编号:1007-9289(2018)02-0066-09

Effects of Single Layer Thickness of CN_x on Microstructure and Mechanical Properties of DLC/CN_x Multilayer Films

YANG Fang-er¹, CHANG Xin-xin¹, LIN Ling-ling¹, GONG Run-ze¹, ZHOU Xiao-feng², ZHENG Xiao-hua¹ (1. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014; 2. Hangzhou Lvda Metal Products Co., Ltd., Hangzhou 311103)

Abstract: In order to reduce the intrinsic stress and improve the mechanical properties of DLC films, the DLC/CN_x nanometer-multilayered films with various single layer thickness of CN_x were deposited on Si(100) substrate by magnetron sputtering method. The microstructure, bonding structure, mechanical properties and tribological properties of the films were characterized by XRD, SEM, XPS, Raman spectroscopy, nano-indentation tester, scratch tester and ball-on-disc tribometer, respectively. The results show that all the DLC/CN_x multilayer films have amorphous and compact structure and show low internal stress (in the range of -475 to -170 MPa) and strong reinforcement effect. As the mole content of sp³ bonds in the CN_x film and the hardness and adhesion of the multilayer films decrease with the increase the single layer thickness of CN_x, while the wear rate of the multilayer films increase gradually. The friction of the multilayer films in vacuum and air is stable, and the friction coefficient are 0.16 and 0.20, respectively. The single layer thickness of CN_x has no obvious influence on the friction coefficient. The hardness of the multilayer film with a single CN_x layer thickness of 0.5 nm attains 36.9 GPa, and the interface adhesion is 27 N, exhibiting excellent tribologiacl properties in the two test environments.

Keywords: DLC; carbon nitride; multilayer; hardness; internal stress; friction and wear

收稿日期: 2017-08-23; 修回日期: 2018-01-29

网络出版日期: 2018-03-07 12:38; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180307.1238.002.html

通讯作者:郑晓华 (1971—),男 (汉),副教授,博士;研究方向:纳米涂层制备与应用、材料摩擦与磨损; E-mail: zhengxh@zjut.edu.cn 基金项目:浙江省自然科学基金 (LY15E010007)

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LY15E010007)

引文格式:杨芳儿,常新新,林玲玲,等. CNx 层厚度对 DLC/CNx 多层膜结构和力学性能的影响[J].中国表面工程, 2018, 31(2): 66-74. YANG F E, CHANG X X, LIN L L, et al. Effects of single layer thickness of CNx on microstructure and mechanical properties of DLC/CNx multilayer films[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(2): 66-74.

0 引 言

类金刚石碳 (Diamond-like carbon, DLC) 薄膜 具有硬度和模量高、减摩及耐磨性能好等优点, 可应用于机械零部件的抗磨、减摩方面^[1-2]。目前 众多摩擦学领域材料的探究多围绕高硬度 DLC 薄 膜进行。然而高硬度 DLC 薄膜往往具有极高的内 应力¹⁻⁴, 膜-基结合力差, 使实际应用受到较大制约。

目前,降低 DLC 薄膜内应力的方法主要为掺 杂法和纳米多层膜技术。DLC 薄膜中掺入一种[5-6] 或多种[7-9]元素后,薄膜的内应力显著降低,但硬 度和耐磨性能往往明显降低;而纳米多层膜技术 能够实现对界面的设计和改性,从而有助于改善 薄膜的内应力,同时获得高硬度、高模量等性 能优势,特别是在软硬交替的多层膜体系中。 C. Mathioudakis 等^[10]采用磁控溅射制备富 sp³ 层和 富 sp² 层碳交替沉积的多层碳膜,发现低应力碳 层(富 sp² 层)的引入可有效控制薄膜的内应力。 Z. Xu 等^[11]采用磁过滤阴极真空弧法制备不同调制 周期的 DLC/TiC 多层膜,研究发现随着调制周期 减小,多层膜残余应力逐渐降低,介于 DLC 和 TiC 薄膜之间, 硬度由 27.8 GPa 逐渐增加至 33.5 GPa, 且均大于 TiC 的硬度。Y. Cheng 等[12]采用脉冲激 光沉积制备 Ge/DLC 多层膜,结果表明多层膜的 结合力提升为 143.8 mN(DLC 为 81.6 mN), 硬度 下降为 48.1 GPa(DLC 为 53.7 GPa)。

氮化碳 (CNx) 材料是在 Liu 和 Cohen^[13]理论预 测 β-C₃N₄ 具有超高硬度之后得到广泛关注的。超 高硬度 CN_x 薄膜有望成为 DLC 薄膜的替代者,但 目前所制备的本征 CN_x 薄膜多为非晶态,虽然具 有良好的减摩、耐磨性能[14-16],但难以获得超硬特 性。近年来,在CNx 基纳米多层膜的研究中获得 了晶态的氮化碳、使薄膜的性能大幅度提升。 Li 等^[17]研究 CN_x/TiN 纳米多层膜发现, 当 CN_x 层 厚度足够薄时, CN_x 以晶态存在, 且薄膜具有超 高硬度 (50 GPa), 当 CNx 层厚度超过 4 nm 时, CNx 变为非晶态。Wu 等[18]研究 ZrN/CNx 多层膜发 现,薄膜内出现 ZrN 晶体的 (111) 织构,并且通 过选区电子衍射发现两晶面间距的值与晶体相 β-C₃N₄匹配,从而导致多层膜硬度高达 40 GPa。 Liu 等^[19]采用磁控溅射方法在不同温度下制备 TiN/CN_x 多层膜,研究发现 TiN 层与 CN_x 层之间 出现界面混合,导致超硬现象,从而获得优异的

力学性能和摩擦性能。其他类似体系的 MeN/CN_x 纳米多层膜的研究中,并无晶态 CN_x 生成,然而 通过改变制备参数亦获得了较优的力学性能^[20-21]。

鉴于多层膜体系带来的性能提升以及 CN_x 薄 膜的巨大潜力,若利用硬度较高的 DLC 膜和相对 较软的 CN_x 膜构筑出一种软硬交替的纳米多层结 构,有望获得综合性能优异的 DLC/CN_x 薄膜。 Lee 等[22]在离子镀技术制备的 a-C/a-CN/a-C 三层 膜中观察到薄膜的硬度和耐磨性 (定性比较) 均高 于单层 a-C 和 a-CN 膜, 但该薄膜中单层的厚度较 大(60nm)且数量少,与传统意义上的纳米多层膜 存在一定差异。文中利用磁控溅射技术交替沉积 DLC 膜和 CNx 膜, 制备了调制周期大小约为 10.5~ 12.5 nm、周期数量约为 52~62 个的 DLC/CNx 纳米 多层膜 (DLC 膜的厚度恒定、CNx 膜的厚度变 化), 通过分析薄膜的微观组织、成键结构、力学 和摩擦性能, 阐明 CN_x 层厚度的影响, 为全面理 解和掌握 DLC/CN_x 纳米多层膜的性能特点、降低 DLC 膜内应力以及制备性能优异的新型纳米多层 膜提供理论和试验基础。

1 试验过程和表征方法

1.1 试样制备

采用直流反应磁控溅射法制备 DLC/CN_x 纳米 多层膜。基片采用(100)单晶硅片,经超声清洗后 装入沉积室,随后将本底真空度抽至 2×10⁻³ Pa, 并通过机械装置实现 DLC 膜和 CNx 膜在基片上的 交替沉积,多层膜的最底层为 DLC 膜,最表层 为 CN_x 膜。DLC 膜在氩气中进行沉积,石墨靶功 率为180W, CNx 膜层在氩气/氮气混合气(流量 比为1:1)中进行沉积,石墨靶功率为300W。 溅射气压为 1.2 Pa, 基片温度为 300 ℃, 负偏压 为-200 V, 膜层的厚度通过沉积速率和样品托盘 在溅射靶上方的停留时间进行控制。试验制得了 DLC 层厚度固定 (δ_{DLC} =10.0 nm) 而 CN_x 层厚度变 化 (δ_{CNx}=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 nm) 的一系列 DLC/CN_x纳米多层膜。为便于作对比,也在相同 条件下制备了纯 DLC 和纯 CNx 膜。所有样品的膜 厚均控制在 650 nm 左右。

1.2 表征与分析

采用 X 射线衍射仪 (Thermo X' TRA) 检测薄膜的物相组成, Cu 靶,扫描速度 0.033°/s。薄膜

的截面和磨痕形貌图片由∑IGMA 型蔡司场发射扫 描电镜 (SEM)获得。薄膜表面 C、N 元素的光电 子谱图采用 AXIS ULTRA DLD 型 X 射线光电子能 谱仪 (XPS)进行采集,谱线在 XPSPEAK 软件中 拟合,具体为:先用 Shirley 法扣除背底,再进行 洛伦兹-高斯函数拟合。采用激光显微拉曼光谱仪 (LabRAM HR UV)采集薄膜的拉曼光谱,所用的 激光波长为 632.81 nm,采集范围为 400~3 000 cm⁻¹, 时间 120 s。

多层膜的内应力采用 SuPro FST 150 型薄膜应 力测量仪测量;薄膜的硬度采用 Nano Indenter G200 型纳米压痕仪测量,压入的深度约为 50 nm; 多层膜与基底间的结合力使用 WS-2005 型划痕仪 测定,加载速率 100 N/min,最大载荷 100 N,划 痕长度 4 mm,划动速度 4 mm/min;薄膜在大气 (相对湿度≈45%)和真空中(≈10 Pa)的摩擦学性能 采用 WTM-1E 型球-盘式微摩擦仪测试:GCr15 钢 球直径 3 mm,试验载荷 0.5 N,相对滑动速度 0.11 m/s,测试时长 10 min;最后用 Dektak3 型台 阶仪测量薄膜表面磨痕的截面轮廓,然后计算出 薄膜的磨损体积和磨损率。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的微观结构

图 1 为 DLC 薄膜和 DLC/CN_x 多层膜的横截 面 SEM 形貌及其局部 (白色框) 放大图。图 1(a) 中 DLC 膜生长均匀,结构致密, $\delta_{CN_x}=0.5$ nm 和 1.5 nm 的多层膜也呈现相近的生长特征 (图 1(b) 和图 1(c)),因为 CN_x 层厚度较小,未能清晰观察 到层状结构,而 $\delta_{CN_x}=2.5$ nm 的多层膜的层状结构 特征明显,层间界面平直。XRD 结果表明 (图 2), 所有薄膜的衍射图谱中只有 Si 基底的衍射峰,分 别为对应 Si(400) 晶面的衍射峰 (2 $\theta\approx$ 61.69°) 和对应 Si(200) 晶面的衍射峰 (2 $\theta\approx$ 61.69°),其它 如 SiC、金刚石、石墨、氮化碳和 Si₃N4 等晶相的 衍射峰并未出现,结合相关文献^[23-24],笔者推断薄 膜为微晶或者非晶状态。

图 3 为 DLC/CNx 多层膜 (δCNx=0.5, 1.0 nm) 和



(c) δ_{CNx} =1.5 nm

(d) $\delta_{CNx}=2.5$ nm

图 1 DLC 薄膜和 DLC/CNx 多层膜的横截面 SEM 形貌 Fig.1 Cross section SEM images of DLC film and DLC/CNx multilayer films





Fig.2 XRD patterns of DLC film, CN_x film and DLC/CN_x multilayer films

CN_x 膜的 C 1s 和 N 1s 电子结合能谱。参考 XPS 手册及近年来的大量文献,多层膜的 C 1s 光电子 谱图拟合为 4 个峰,分别位于 284.6 eV 的 sp²C-C 键、285.5 eV 的 sp²C-N 键、286.6 eV 的 sp³C-N 键以及 288.6 eV 的 C-O 键。同理,N 1s 光电子谱 图拟合为 2 个峰,分别位于 398.6 eV 的 N-sp³C 键 和 400.1 eV 的 N-sp²C 键。N-sp²C 键和 N-sp³C 键 的含量可以通过各对应峰面积占 N 1s 峰面积的比 例进行计算。通过计算得出 $\delta_{CNx}=0.5$, 1.0 nm 的 多层膜和 CN_x 膜的 N-sp³C 键含量与 N-sp²C 键含 量之比分别为 0.60、0.52 和 0.45,可见多层膜中 N-sp³C 键的含量比 CN_x 膜中的要高,且 δ_{CNx} 小的 多层膜的 N-sp³C 键含量更高。





图 4 为 DLC, DLC/CN_x 多层膜 (δ_{CNx}=0.5, 1.0 nm)和 CN_x 膜的 Raman光谱,可见在波数 1 000~1 750 cm⁻¹范围内出现了很强的拉曼宽峰。 研究表明^[1, 25-26],碳基薄膜的拉曼光谱由 D 峰和 G 峰构成,其中 1 380 cm⁻¹ 附近的 D 峰源于芳环 上 sp² 键的横向振动,1 560 cm⁻¹ 附近的 G 峰源于 C=C 链或芳环中每对 sp² 键的纵向振动。对拉曼 光谱进行拟合后,获得了 D、G 峰的位置、半高 宽 (FWHM) 以及 D、G 峰强度之比 (*I*_D/*I*_G),结果 列于表 1 中。相关文献报道^[25-27],比值 *I*_D/*I*_G 反映 了薄膜的结构有序程度,与薄膜中 sp² 团簇的数量 和尺寸成正比。表 1 显示, δ_{CNx}=1.0 和 0.5 nm 的 多层膜的 I_D/I_G 比值均低于 CN_x 膜和 DLC 膜,其 D 峰和 G 峰峰位同时向低波数位移,G 峰半高宽 增加,这些现象共同表明:多层膜比 CN_x 膜和 DLC 膜含有更少的 sp² 杂化团簇结构。换言之, 多层膜比 CN_x 膜和 DLC 膜具有更多的 sp³ 键结 构,且 $\delta_{CNx}=0.5$ nm 的多层膜又比 $\delta_{CNx}=1.0$ nm 的 多层膜具有更多的 sp³ 键结构。这一结果与 XPS 分析相一致。可见,多层膜中 CN_x 层的原子 成键结构与 CN_x 膜中有一定差异,且随着 δ_{CNx} 的 减小,其 sp³ 杂化键含量增多。此外,拉应力会引 起薄膜 D 峰和 G 峰峰位的红移,一般地,拉应力 越大,红移幅度也越大。



图 4 DLC、CN_x 薄膜和 DLC/CN_x 多层膜的拉曼光谱 Fig.4 Raman spectra of DLC film, CN_x film and DLC/CN_x multilayer films

Film	D peak		G peak		
	Position / cm ⁻¹	$FWHM / cm^{-1}$	Position / cm ⁻¹	$FWHM / cm^{-1}$	— 1D/1G
DLC	1 370.8	342.5	1 553.2	153.4	2.79
$\delta_{CNx}=0.5 \text{ nm}$	1 357.8	294.6	1 535.1	198.4	1.21
$\delta_{\text{CNx}}=1.0 \text{ nm}$	1 361.2	292.6	1 539.3	181.7	1.52
CN_x	1 369.7	329.3	1 546.6	176.6	2.58

表 1 DLC、CN_x 薄膜和 DLC/CN_x 多层膜的拉曼光谱分析结果

Table 1 Fitting results of Raman spectra of DLC film, CN_x film and DLC/CN_x multilayer films

2.2 薄膜的内应力和结合力

图 5 为 DLC、CN_x 薄膜和 DLC/CN_x 多层膜的 内应力和结合力。由图 5(a)可知,多层膜的内应 力介于 DLC 和 CN_x 膜之间并随 δ_{CN_x} 的增加而逐 渐降低,尽管 δ_{CN_x}=2.5 nm 的多层膜的内应力大幅 度增加 (-475 MPa),但仍远低于 DLC 膜的内应 力 (-1 070 MPa)。可见,CN_x 膜层周期性地插入 DLC 膜有助于 DLC 膜内应力的极大释放,推测 其原因可能与多层膜中存在大量界面以及 DLC 层 和 CN_x 层内应力的降低有关。就碳基薄膜而言, 研究者普遍认为,高 sp³ 键含量常导致碳基薄膜 的高硬度和高内应力,而减小 DLC 膜的厚度有助 于降低其内应力。在试验中,CN_x 层周期性地割 裂 DLC 膜,相当于 DLC 膜厚度的减小,从而降 低 DLC 膜的内应力; 而 CN_x 层内 sp³ 杂化键的含 量随着 δ_{CNx} 的增加而减小,意味着 CN_x 层内应力 的降低 (拉应力,对应于薄膜的 D 峰和 G 峰峰位 向高波数方向移动,见表 1)。此外,多层膜周期 数的减少,使得界面错配引起的界面应力也相应 降低。至于 $\delta_{CNx}=2.5$ nm 的多层膜的内应力大幅度 增加,初步推测可能是 DLC/CN_x 界面错配度出现 显著变化,具体原因需进一步深入分析。

从图 5(b)薄膜的结合力可知,随着 δ_{CNx} 的增加,多层膜的结合力呈单调下降趋势, δ_{CNx} = 0.5 nm 和 1.0 nm 两组多层膜的结合力略优于 DLC 膜,而 δ_{CNx} =2.5 nm 的多层膜的结合力几乎和 CNx 膜相当,这也一定程度上反映了高内应力对 薄膜结合力的负面影响。



图 5 DLC、CN_x 薄膜和 DLC/CN_x 多层膜的内应力和结合力 Fig.5 Internal stress and interface adhesion of DLC film, CN_x film and DLC/CN_x multilayer films

2.3 薄膜的纳米硬度

图 6 为纳米压入法测得的 DLC、CN_x 薄膜和 DLC/CN_x 多层膜的硬度以及多层膜的理论混合硬 度对比。DLC/CN_x 多层膜的理论混合硬度可由下 式^[28]计算:

 $H_{\text{composite}} = \left[\delta_{\text{CN}_x} / \delta_{\text{total}}\right] \times H_{\text{CN}_x} + \left[\delta_{\text{DLC}} / \delta_{\text{total}}\right] \times H_{\text{DLC}}$ (1)

式中, $H_{composite}$ 为纳米多层膜的理论混合硬 度值, δ_{CNx} 、 δ_{DLC} 分别为 CN_x 和 DLC 膜层的厚度, $\delta_{total}=\delta_{CNx}+\delta_{DLC}$, H_{CNx} 、 H_{DLC} 分别为 CN_x 和 DLC 膜层的硬度值,即相同参数条件下制备的 CN_x 和 DLC 膜的硬度值,分别为 17.5 GPa 和 25.2 GPa。

由图 6 可知,多层膜的硬度随 δ_{CNx} 的增加逐 渐减小,这一趋势与复合材料的混合法则大体相 符,这是因为 CN_x 膜层相对于 DLC 膜层更软, CN_x 膜层占比越高,该材料的硬度越低。但是, 除 δ_{CN_x} =2.5 nm 外的其他多层膜的硬度均高于其理 论混合硬度,同时也优于 DLC 膜,这说明这些多 层膜出现了明显的强化效应,且 δ_{CN_x} 越小,强化 效应越明显,混合法则的适用性越差。其强化效 应归因于以下两个方面:一是 XPS 和 Raman 光谱 分析结果也已表明,CN_x 层厚度对 CN_x 膜层的 sp³杂化键含量有影响, δ_{CN_x} =0.5 nm 的多层膜的 sp³杂化键含量高于 δ_{CN_x} =1.0 nm 的多层膜,而研 究者普遍认为高 sp³杂化键含量通常导致碳基薄膜 的高硬度,也即 δ_{CN_x} 越小,CN_x 膜层硬度越高; 二是多层膜中大量界面的存在具有明显的界面强 化效应。多层薄膜中相邻膜层成分不同,位错能



图 6 DLC、CN_x 薄膜和 DLC/CN_x 多层膜的实测硬度及多层膜 理论混合硬度

Fig.6 Measured hardness of DLC film, CN_x film and DLC/CN_x multilayer films and theoretically calculated hardness of the multilayer films

各异,导致界面上位错滑移阻力增大,阻碍裂纹 扩展;同时周期性结构使多层膜在生长方向上形 成交变应力场^[29],从而导致薄膜高硬度。值得注 意的是,δ_{CNx}=2.5 nm 的多层膜的硬度低于其理论 混合硬度,其可能原因是 CN_x 层与 DLC 层之间的 界面应力大,导致其内应力较大 (见图 5(a)),界 面结合力较差 (见图 5(b)),在外力作用下容易分 层而失效。

2.4 薄膜的摩擦磨损性能

图 7 为薄膜在大气和真空中摩擦测试后的磨 痕形貌。从图 7 可以看出,所有薄膜均未被磨 穿,但多层膜表现更为优异。δ_{CNx}=0.5 nm 的多层 膜(图 7(a)(d)),在潮湿大气和真空中的磨痕均不 明显仅有少量犁沟,少量磨屑洒落在轨道两侧; 随着 δ_{CNx}增加,磨痕明显、犁沟增多、磨屑尺寸 变大数量增加; DLC 膜(图 7(c)(f))相比于多层 膜,磨损更显剧烈,且在真空环境中表现较差。

图 8 为薄膜在大气和真空中的即时摩擦因数 曲线。对比图 8(a)(b) 可知,DLC 膜和 CN_x 膜在真 空中的摩擦因数均出现了较大波动,而多层膜的 摩擦因数在两种测试环境中都非常平稳。对整个 测试时长内的即时摩擦因数求平均可得到薄膜的 摩擦因数,结果如图 9(a) 所示,可见多层膜的摩 擦因数差异不大,在大气中约为 0.2(优于 CN_x 膜),在真空中则稍低,约为 0.16(优于 DLC 膜)。 图 9(b) 为薄膜在不同环境中的磨损率,可见多层 膜在真空中的磨损率要明显低于大气;在同一环 境中,随着多层膜 CN_x 层厚度的增加,薄膜的磨 损率逐渐增加, δ_{CNx}=0.5 nm 的多层膜具有最高硬 度和良好结合力,因此表现出最低的磨损率;反 之,δ_{CNx}=2.5 nm 的多层膜则磨损率最高,然而仍 略低于 DLC 膜并远低于 CN_x 膜。



(d) $\delta_{CN} = 0.5$ nm, in vacuum

(f) DLC, in vacuum

72

图 7 DLC 薄膜和 DLC/CNx 多层膜在大气和真空中摩擦测试后的磨痕形貌

(e) δ_{CN} =2.5 nm, in vacuum

Fig.7 Surface morphologies of DLC film and DLC/CNx multilayer films after wear test in air and in vacuum





Fig.8 Instantaneous friction coefficient of DLC film, CNx film and DLC/CNx multilayer films in air and in vacuum





Fig.9 Average friction coefficient and wear rate of DLC film, CNx film and DLC/CNx multilayer films in different environments

3 结 论

(1) 所有 DLC/CN_x 多层膜均为非晶结构,且内 应力约为-(170~475) MPa,显著低于 DLC 薄膜。

(2) δ_{CNx} 位于 0.5~2.0 nm 范围内的多层膜的强 化效应随着 δ_{CNx} 的增加而减弱。多层膜的结合力 和耐磨性均随 δ_{CNx} 的增大而降低,而摩擦因数几 乎与 δ_{CNx} 无关。

(3) 较小 δ_{CNx} 的多层膜具有较高的硬度 (最高 36.9 GPa) 和结合力 (最高 27 N),在真空和大气中 的摩擦因数约为 0.16 和 0.2,其综合摩擦学性能 优于 DLC 薄膜。δ_{CNx}=0.5 nm 的多层膜的耐磨性 最佳,大气中约为 DLC 膜的 5 倍,真空中约为 DLC 膜的 15 倍。

参考文献

[1] 郑艳彬, 姜志刚. DLC 膜涂层硬质合金刀具的研究进展[J].
 硬质合金, 2012, 29(2): 116-122.

ZHENG Y B, JIANG Z G. Research progress of diamond-

like carbon coated cemented carbide cutting tool[J]. Cemented Carbide, 2012, 29(2): 116-122 (in Chinese).

- [2] 陈青云, 施凯敏, 苏敏华, 等. 类金刚石膜研究进展[J]. 材料 工程, 2017, 45(3): 119-128.
 CHEN Q Y, SHI K M, SU M H, et al. Progress of diamondlike carbon films[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(3): 119-128 (in Chinese).
- [3] CASTILLO H A, RESTREPO-PARRA E, ARANGO-ARANGO P J. Chemical and morphological difference between TiN/DLC and a-C:H/DLC grown by pulsed vacuum arc techniques[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(7): 2665-2668.
- BENDAVID A, MARTIN P J, COMTR C, et al. The mechanical and biocompatibility properties of DLC-Si films prepared by pulsed DC plasma activated chemical vapor deposition
 [J]. Diamond and Related Materials, 2007, 16(8): 1616-1622.
- [5] 赵栋才, 任妮, 马占吉, 等. 掺铜对 DLC 膜力学性能影响研究[J]. 中国表面工程, 2008, 21(5): 38-42.
 ZHAO D C, REN N, MA Z J, et al. Study on the mechanical properties of DLC films doped with Cu[J]. China Surface

Engineering, 2008, 21(5): 38-42 (in Chinese).

- [6] DAI W, ZHENG H, WU G, et al. Effect of bias voltage on growth property of Cr-DLC film prepared by linear ion beam deposition technique[J]. Vacuum, 2010, 85(2): 231-235.
- [7] GUO T, KONG C, LI X, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti/Al co-doped DLC films: Dependence on sputtering current, source gas, and substrate bias[J]. Applied Surface Science, 2017, 410: 51-59.
- [8] LIZA S, HIEDA J, AKASAKA H, et al. Deposition of boron doped DLC films on TiNb and characterization of their mechanical properties and blood compatibility[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2017, 18(1): 76-87.
- [9] DAI W, GAO X, LIU J, et al. Microstructure, mechanical property and thermal stability of diamond-like carbon coatings with Al, Cr and Si multi-doping[J]. Diamond and Related Materials, 2016, 70: 98-104.
- [10] MATHIOUDAKIS C, KELIRES P C, PANAGIOTATOS Y, et al. Nanomechanical properties of multilayered amorphous carbon structures[J]. Physics Review B, 2002, 65(20): 205203.
- [11] XU Z, SUN H, LENG Y X, et al. Effect of modulation periods on the microstructure and mechanical properties of DLC/TiC multilayer films deposited by filtered cathodic vacuum arc method[J]. Applied Surface Science, 2015, 328: 319-324.
- [12] CHENG Y, LU Y M, GUO Y L, et al. Multilayers diamondlike carbon film with germanium buffer layers by pulsed laser deposition[J]. Surface Review and Letters, 2016, 24(2): 306-312.
- [13] LIU A Y, COHEN M L. Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: β-Si₃N₄ and hypothetical β-C₃N₄[J]. Physical Review B, 1990, 41(15): 621-624.
- [14] CHEN M Y, LIN X, DRAVID V P, et al. Synthesis and tribological properties of carbon nitride as a novel superhard coating and solid lubricant[J]. Tribology Transactions, 1993, 36(3): 491-495.
- ZHOU F, WANG X, KATO K, et al. Friction and wear property of a-CN_x coatings sliding against Si₃N₄ balls in water[J].
 Wear, 2007, 263(7-12): 1253-1258.
- [16] SÁNCHEZ-LÓPEZ J C, BELIN M, DONNET C, et al. Friction mechanisms of amorphous carbon nitride films under variable environments: a triboscopic study[J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 160(2-3): 138-144.
- [17] LI D, LIN X W, CHENG S C, et al. Structure and hardness studies of CN_x/TiN nanocomposite coatings[J]. Applied Physics Letters, 1996, 68(9): 1211-1213.
- [18] WU M L, QIAN W D, CHUNG Y W, et al. Superhard coatings of CN_x/ZrN multilayers prepared by DC magnetron

sputtering[J]. Thin Solid Films, 1997, s308-309(1): 113-117.

- [19] LIU D G, GU C D, CHEN R, et al. Interface and superhardness of TiN/CN_x multilayer films[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 205(7): 2386-2392.
- [20] ALEMÓN B, FLORES M, RAMÍREZ W, et al. Tribocorrosion behavior and ions release of CoCrMo alloy coated with a TiAIVCN/CNx multilayer in simulated body fluid plus bovine serum albumin[J]. Tribology International, 2015, 81: 159-168.
- [21] CHEN R, TU J P, LIU D G, et al. Structural and mechanical properties of TaN/a-CN_x multilayer films[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(8-9): 2242-2248.
- [22] LEE K H, OHTA R, SUGIMURA H, et al. Amorphous carbon and carbon nitride multilayered films prepared by shielded arc ion plating[J]. Thin Solid Films, 2005, 475(1-2): 308-312.
- [23] 王朝勇,张会远,姚宁. Al₂O₃ 衬底上制备非晶碳薄膜及其 场发射特性研究[J]. 压电与声光, 2015, 37(4): 659-661.
 WANG Z Y, ZHANG H Y, YAO N. Field emission property of amorphous carbon fabricated on the Al₂O₃ ceramic[J]. Piezoelectrics and Acoustooptics, 2015, 37(4): 659-661 (in Chinese).
- [24] YAN J, TANG Z, CAO Y. Fast microwave synthesis of hybrid graphite-amorphous carbon encapsulated Li₃V₂(PO₄)₃ as cathode for lithium ion batteries[J]. Ceramics International, 2017, 43(14): 11534-11537.
- [25] WANG Q, HE D, ZHANG J. In-situ stress suppression of hydrogenated a-CN_x film prepared via Ar gas introduction[J].
 Surface and Interface Analysis, 2017, 49(5): 370-375.
- [26] 宋建强,郑晓华,杨芳儿,等. 靶基距对脉冲激光沉积 CN_x 薄膜微结构和摩擦学性能的影响[J].中国表面工程, 2013, 26(1): 63-68.

SONG J Q, ZHENG X H, YANG F E, et al. Effects of target to substrate distance on microstructure and tribological properties of pulsed laser deposited CN_x films[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(1): 63-68 (in Chinese).

- [27] BENHAGOUGA R H, ABDELLI-MESSACI S, ABDES-SELAM M, et al. Temperature effect on hydrogenated amorphous carbon leading to hydrogenated graphene by pulsed laser deposition[J]. Applied Surface Science, 2017, 426: 874-880.
- [28] KIM H S. On the rule of mixtures for the hardness of particle reinforced composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 289(1-2): 30-33.
- [29] KATO M. Hardening by spinodally modulated structure in b.c.c. alloys[J]. Acta Metallurgica, 1981, 29(1): 79-87.

(责任编辑: 黄艳斐)