doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180202002

# 类金刚石膜超低摩擦行为的研究进展

曾群锋<sup>1</sup>,曹 信<sup>1</sup>, ERDEMIR Ali<sup>2</sup>(美),李双江<sup>1</sup>,朱家宁<sup>1</sup>

(1. 西安交通大学 现代设计及转子轴承系统教育部重点实验室,西安 710049; 2. 美国阿贡国家实验室 能源系统分部,美国 芝加哥 IL 60439)

摘 要: 近年来,高硬度、低摩擦、高耐磨性的类金刚石 (Diamond like carbon, DLC) 膜引起了国内外学术界和工业界 极大的研究兴趣,尤其是它的超低摩擦行为。首先从宏观和微观角度分析了 DLC 膜超低摩擦的起源,研究发现 DLC 膜的微观结构和测试环境是影响 DLC 膜实现超低摩擦的主要因素,而 DLC 膜的微观结构由其制备工艺决定。然后系 统讨论了制备工艺 (包括制备方法、反应气源、掺杂元素和基体材料等)和测试环境 (包括真空与干燥惰性气体环境、 潮湿环境、高温环境、载荷和滑动速度等)对 DLC 膜超低摩擦行为的影响规律。最后归纳分析了目前对 DLC 膜超低摩 擦机理的几种解释,指出 DLC 膜作为超低摩擦材料仍需解决的问题及未来的研究趋势。

关键词: DLC 膜; 超低摩擦; 制备工艺; 测试环境; 摩擦学机理

中图分类号: TH117.1

文献标志码:A

文章编号:1007-9289(2018)04-0001-19

# **Current Development Situation of Superlow Friction Behavior of DLC Films**

ZENG Qun-feng<sup>1</sup>, CAO Qian<sup>1</sup>, ERDEMIR Ali<sup>2</sup>, LI Shuang-jiang<sup>1</sup>, ZHU Jia-ning<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Education Ministry for Modern Design and Rotor-Bearing System, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Energy Systems Division, Argonne National Laboratory, Argonne IL 60439, USA)

**Abstract:** Diamond-like carbon (DLC) films with high hardness, low friction coefficient and high wear resistance have attracted great research interests in the industry and research community in recent years, especially in superlow friction behavior. First, the origin of superlow friction of DLC films were analyzed in macro and micro views. It is found that superlow friction of DLC films are attributed to the microstructure of DLC films and the testing environments of the tribotests. Moreover, the microstructure of DLC films are dependent on the preparation process of DLC films. Then, the effects of the preparation process (including the deposition methods, source gases, element doping, and substrate materials) and the friction conditions (including vacuum, dry inert gas, humid and high temperature environment, load, and sliding velocity) on superlow friction of DLC films were discussed systematically. Finally, the tribological mechanisms of superlow friction of DLC films were summarized, and the unresolved problems and development trend of DLC films used as superlow friction material were pointed out as well.

**Keywords:** diamand-like carban (DLC) films; superlow friction; preparation process; testing environments; tribological mechanisms

通信作者:曾群锋(1978—),男(汉),副教授,博士;研究方向:润滑材料超滑设计及其超滑技术; E-mail: zengqf1949@gmail.com 基金项目:国家自然科学基金(51675409)

收稿日期: 2018-02-02; 修回日期: 2018-06-03

网络出版日期: 2018-07-02 11:08; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180702.1108.018.html

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51675409)

引用格式: 曾群锋, 曹倩, ERDEMIR Ali, 等. 类金刚石膜超低摩擦行为的研究进展[J]. 中国表面工程, 2018, 31(4): 1-19. ZENG Q F, CAO Q, ERDEMIR A, et al. Current development situation of superlow friction behavior of DLC films[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(4): 1-19.

# 0 引 言

摩擦学是一门研究相对运动表面间的摩擦、 磨损和润滑以及相关问题的学科, 也是一门以节 约资源、能源、保护生态环境、提高生命质量为主 要研究目标的、实用性较强的应用科学,是节 能、降耗、减排的重要手段。摩擦磨损对当今的 能源、环境和经济等领域都有着巨大的影响[1]。中 国工程院开展的咨询项目《摩擦学科学与工程应 用现状与发展战略研究》,调查了摩擦磨损在冶 金、能源化工、铁道机车、汽车、航空航天、船 舶、军事装备、农业装备这8个领域造成的经济 损失,调查表明损失估计为9500亿元,如果正 确运用摩擦学知识可节省3270亿元。据统计, 目前全世界有 1/3 的能源以各种形式消耗于摩擦 上,大约有80%的零件损坏是由于磨损引起的, 经济损失占工业化国家 GDP 的 5%~7%<sup>[1]</sup>。因此改 善材料摩擦学性能,提高材料的耐磨性、使用寿 命和机械可靠性,减少维修时间,节省材料成 本、减少能源浪费,具有很高的社会效益和经济 效益。

随着摩擦学的快速发展与工业上的实际需 求,人类期望摩擦因数极低甚至"零摩擦"。 1990年,日本科学家 Hirano 等人根据纳米摩擦 的 F-K 模型,从理论上预测两个晶面非公度接触 时静摩擦力有可能为零(或几乎为零),把这种现 象命名为超滑 (Superlubricity)。超滑是在纳米尺度 上提出的,但是纳米尺度的接触面与实际应用中 的尺度相比太小,随着尺度的增大,晶面内的变 形将导致局部公度,从而丧失超滑[2-3]。20世纪 90 年代 MoS2 膜获得了 0.001 的摩擦因数<sup>[4]</sup>, 开启 了超低摩擦 (Superlow friction) 的研究, 一般认为 摩擦因数低于 0.01 称为超低摩擦。目前,有两类 材料具有超低摩擦特性,第一类是以二硫化钼、 石墨烯涂层以及 DLC 膜等材料为代表的固体润 滑材料。Erdemir 等人<sup>55</sup>发现干燥惰性气体和真空 环境下 DLC 膜摩擦因数可低至 0.001~0.005。 Wang 等人<sup>60</sup>发现在相对湿度为 20% 的大气环境中 含氢非晶碳膜的摩擦因数可低至 0.009。Berman 等人<sup>[7]</sup>发现 DLC 膜与包裹纳米金刚石的石墨烯纳 米卷相对滑动时其摩擦因数低至 0.004。Goto 等<sup>[8]</sup>发现超高真空环境中单晶金刚石和 5 nm 厚的 Ag 涂层 (硅基体) 对摩时摩擦因数低至

0.007。Chhowalla 等<sup>[9]</sup>发现 MoS<sub>2</sub> 涂层在相对湿度 为 45% 的环境中摩擦因数低于 0.01。Joly-Pottuz1 等<sup>[8]</sup>发现室温下 WS<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub> 复合涂层摩擦因数 低至 0.006。另一类是水基润滑材料: LI 等人<sup>[10-12]</sup> 发现了水基液体 (莼菜黏液和磷酸等) 超低摩擦体 系,如甘油与酸混合的摩擦因数低至0.004。 Klein 等<sup>[13]</sup>将分子链嫁接在具有原子级光滑的云母 表面形成摩擦副,在云母表面形成了"分子刷", 获得了约 0.001 或更低的摩擦因数。作者发现 TiNi60 合金在蓖麻油润滑下呈现出超低摩擦现 象[14-15],同时也发现 DLC 膜在含有氮化硼纳米添 加剂的 PAO 油作用下获得了摩擦因数为 0.001 的 超低摩擦行为[16]。超低摩擦的研究成果表明以前 只有滚动摩擦才能达到超低摩擦,现在滑动摩擦 也可以实现超低摩擦,并向滚动摩擦达不到的更 低值迈进,同时克服了超滑的尺度局限。于是, 有学者建议将超低摩擦定义为超滑[8,17],而把 Hirano 等最初提出的超滑概念称为结构润滑 (Structural superlubricity)<sup>[8]</sup>。文中采用超低摩擦, 以区别最初的超滑概念。

Martin 于 2000 年在长崎国际摩擦学大会上指 出超滑/超低摩擦大有可为[18]。此后,国内外摩擦 学界掀起了超低摩擦的研究热潮,研发出多种超 低摩擦薄膜如 DLC 膜、 $MoS_2$  膜以及 CN<sub>x</sub> 膜等, 文中主要讨论 DLC 膜。DLC 膜的研究已有 40 多 年, 它的制备工艺、结构特点、物理(光学、电 学)、化学(与介质相互作用)、机械(硬度、弹性模 量)、力学、热学以及摩擦学等性能的研究已日臻 完善。由于在不同环境下的自润滑性、耐腐蚀、 耐磨损以及高化学惰性等优异性能<sup>[19-20]</sup>, DLC 膜 作为一种最有潜力的固体润滑材料在微型机电系 统 (Micro-electro-mechanical system, MEMS)、切 削工具、机械密封、磁性硬盘、生物医学、汽车和 航空航天工业等领域都具有广泛的应用前景。有 关于 DLC 膜的研究已有许多学者整理并发表了综 述类论文,但是关于 DLC 膜超低摩擦行为的综述 论文目前还未见报导。

文中对 DLC 膜超低摩擦行为研究的理论和实 践应用进行了总结,分析了 DLC 膜的制备工艺和 测试环境对 DLC 膜超低摩擦学行为的影响规律, 归纳了目前普遍接受的几种 DLC 膜超低摩擦机 理,并展望了 DLC 膜在摩擦学领域的发展趋势和 应用前景,以期为航空装备、卫星、轨道交通设 备、海洋工程装备、智能制造装备等高端装备在 产品创新设计及摩擦学设计方面提供理论依据和 实践参考。

#### 1 DLC 膜超低摩擦的起源

DLC 膜超低摩擦的产生原因有很多,究其根本为滑动界面之间以及滑动界面与周围环境之间的化学、物理和机械相互作用。

#### 1.1 表面粗糙度的影响

机械摩擦理论认为摩擦起源于粗糙表面的互 锁。粗糙表面会导致机械互锁效应,从而产生高 摩擦(特别是在跑合阶段或者试验开始阶段)。根 据此理论,减少或者消除 DLC 膜表面粗糙度可降 低摩擦因数,甚至实现摩擦因数低至 0.002 的超 低摩擦<sup>[21]</sup>。但 DLC 膜表面粗糙度降低到一定程度 时,表面越光滑,摩擦因数反而越大,因为减少 甚至消除表面粗糙度后,表面分子间的相互作用 力会成为产生摩擦的主要原因。

#### 1.2 分子间相互作用力的影响

从微观角度分析,界面原子间的短程或长程 作用力决定了摩擦力的强度,包括较强相互作 用:金属键、共价键和离子键等;较弱相互作用: π-π相互作用,范德华力,静电力和毛细力等。

Erdemir 等人<sup>[22]</sup>采用 M50 钢球和 H13 钢盘为 摩擦副时,滑动界面生成了金属键,摩擦因数高 达 0.8,采用蓝宝石球和蓝宝石盘做摩擦副时生成 了共价键和离子键,摩擦因数为 0.9; Miyoshi 等 人<sup>[23]</sup>发现在摩擦副上沉积无氢 DLC 膜时摩擦因数 为 0.6,推测这是由于表面碳原子的σ键暴露生成 共价键而连接摩擦副上下表面;在摩擦副上沉积 含氢 DLC 膜时摩擦因数低至 0.001 量级,Erdemir 推测摩擦界面主要有微弱的范德华力和静电力作 用。由此可见,分子间的相互作用力决定了 DLC 膜的摩擦因数。当摩擦副表面有 DLC 膜时,不存 在离子键和金属键,下面主要讨论其它类型的相 互作用力。

1.2.1 共价键相互作用

摩擦副相对滑动过程中,DLC 膜表面 sp<sup>3</sup>相 碳原子中未成键的σ键易跨界面生成共价键:一种是上下表面的悬挂键之间形成 C-C键;另一种 是悬挂键与其他元素形成共价键,例如 C-O-C键。 共价键会导致较强的粘着作用,这是 DLC 膜中摩 擦力的最主要来源。

#### 1.2.2 π-π相互作用

π-π相互作用也被称为π堆积作用:DLC 膜 中环状结构之间的一种非共价的相互吸引作用, 作用范围大于范德华半径,这种作用力很弱,对 摩擦因数影响较小。π键存在于 sp<sup>2</sup>相碳原子中, 因此 DLC 膜中π键的来源有两个:一是 DLC 膜 沉积过程中生成的 sp<sup>2</sup>相碳原子;一是在滑动过程 中, sp<sup>3</sup>相转变为 sp<sup>2</sup>相。在有水分子和其他气体 分子的环境中,π-π相互作用会减弱很多,这也是 为什么石墨在湿度环境中比在干燥气体环境中润 滑效果好的原因之一。

1.2.3 范德华力

范德华力没有饱和性和方向性,无论何种分 子都有范德华力,只不过强弱不同。DLC 膜的摩 擦主要是受范德华力中的色散力影响。而色散力 与分子间的间距有关,当分子间的距离足够近, 达到范德华半径范围之内(一般是 2~5 Å),范德华 力才会起作用。如果 DLC 膜表面粗糙度大于范德 华半径,范德华力对 DLC 膜的摩擦影响是非常小 的。DLC 膜的表面粗糙度一般为 10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup> Å。 1.2.4 静电力

静电力是长程力,在滑动过程中 DLC 膜表面 一般会积累静电电荷,从而产生静电吸引或者排 斥作用。

1.2.5 毛细力

在高度潮湿的空气中,水蒸汽容易凝结在亲 水性的滑动表面,当滑动接触的表面被牵引力拉 开时,水会在薄膜和对偶表面之间粗糙的接触点 上形成一个纳米级的凹形弯月面水层,同时在靠 近接触点的位置形成轴对称的水桥,由于表面水 层的内部压力更低而产生作用在接触面上的弯月 面力或毛细力,且随环境中相对湿度的增加而增 加,从而导致摩擦因数的增加。

从 DLC 膜摩擦的起源可以看出,要实现 DLC 膜的超低摩擦行为,首先应降低薄膜表面粗糙 度,然后尽量消除薄膜表面悬挂键避免生成共价 键,在此基础上设法减小 π-π 相互作用、范德华 作用、静电力和毛细力。因此影响 DLC 膜超低摩 擦行为的主要因素有 DLC 膜的微观结构和测试环 境,而 DLC 膜的微观结构由制备工艺决定。

# 2 制备工艺对 DLC 膜超低摩擦行为的影响

#### 2.1 制备方法

目前 DLC 膜的制备方法主要有化学气相沉积 (Chemical vapor deposition, CVD) 和物理气相沉积 (Physical vapor deposition, PVD)两大类。根据 Robertson 等人<sup>[24]</sup>提出的分类方法,DLC 可分为4类,以 sp<sup>2</sup>键为主的非晶碳 (a-C) 和氢化非晶

碳 (a-C:H),以 sp<sup>3</sup> 键为主的四面体非晶碳 (ta-C) 和氢化四面体非晶碳 (ta-C:H)。表 1 为 DLC 膜的 制备方法及其摩擦特性。

由表1可知,由于制备方法的不同,DLC 膜 中的 sp<sup>3</sup> 相及氢原子的含量不同,摩擦特性也有很 大差异。DLC 膜的摩擦因数 0.001~0.7 变化。含 氢量越高摩擦因数越低,甚至在一定测试环境下 可以实现超低摩擦。

表 1 DLC 膜的制备方法及其摩擦特性<sup>[24-25]</sup>

Table 1	Deposition	methods and	friction	behaviors	of DLC	films <sup>[24-2</sup>

Type of DLC	Deposition methods	Content of H, <i>a</i> / %	Content of sp <sup>3</sup> /%	Friction coefficient
a-C	Unbalanced magnetron sputtering, et al	<1		
a-C:H	Plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD); mass selected ion beam(MSIB), et al	10-50	20-65	0.001–0.05 (In dry N <sub>2</sub> or high vacuum, load:10 N); 0.1–0.3 (In humid)
ta-C	MSIB, magnetic filtered cathodic vacuum arc (FCVA), pluse laser deposition(PLD), et al	<5	80-88	0.6–0.7 (In dry N <sub>2</sub> or high vacuum, load:10 N); 0.05 (In humid environment <sup>[20]</sup> )
ta-C:H	PECVD, MSIB, et al	15-50		

制备参数对 DLC 膜的 sp<sup>3</sup>比例和含氢量影响 也很大,例如偏压(离子能量),Chen 等人<sup>[26]</sup>在研 究 a-C:H:Si 膜生长机制时,发现偏压从 0.25 kV 增加至 3.5 kV,含氢量(原子数分数,下同)从 36.7%逐渐降至 17.3%,随着偏压的升高,DLC 膜含氢量逐渐降低。加偏压也会增加 sp<sup>3</sup>含量,可 有效改善 DLC 膜的内应力,Hideki等<sup>[27]</sup>在沉积 Si-N-DLC 膜时发现随着偏压的增加,薄膜内应力 减小,膜基结合力增大,其摩擦因数远比没有增 加偏压的低得多。

制备方法也影响表面粗糙度,例如传统阴极 弧沉积方法制备的 DLC 膜表面可能包含大量的纳 米/微米颗粒,增加表面粗糙度。通过增加过滤装 置(磁过滤器或机械过滤器)对颗粒进行过滤和阻 挡,使薄膜性能得以改善。通过直流或射频等离 子辅助化学气相沉积(Plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD)、溅射和离子束沉积等 方法也可沉积非常光滑的涂层(纳米尺寸表面粗糙 度),从而减少甚至消除机械互锁效应对 DLC 膜摩擦学性能的影响。

#### 2.2 反应气源

无氢 DLC 膜一般使用固体碳材料 (例如石 墨、玻璃碳等) 作溅射靶材,采用离子束辅助沉 积、闭合场非平衡磁控溅射、磁过滤阴极弧沉积 或者脉冲激光沉积等物理气相沉积方法<sup>[28-29]</sup>制备。 含氢 DLC 膜一般采用 PECVD 方法制备,因此反 应气源的组成对 DLC 膜结构影响很大,尤其是 DLC 膜中的氢气比例。

首先,原子氢对石墨以及其他非金刚石相碳 具有择优刻蚀的作用。沉积金刚石薄膜过程中, Spitsyn<sup>[30]</sup>认为在没有超平衡氢原子参加时,甲烷 分解为石墨和金刚石键价结构的速率是处于同一 个数量级的,选择适当的动力学条件,可使金刚 石的生长速率比石墨稍高一些。但是当甲烷和氢 气的混合气体中引入超平衡原子氢后,甲烷的热 分解作用和原子氢的刻蚀作用加在一起,就出现 了金刚石的生长速率为正,石墨的生长速率为负 的情况,即原子氢刻蚀石墨的速度远高于刻蚀金 刚石的速度。因此,当反应气源中引入原子氢有 利于增加 DLC 膜中 sp<sup>3</sup> 相含量,稳定随机共价键 网络,阻止其转化为石墨相。

其次,反应气源中氢气比例越高,DLC 膜中 含氢量越高,越有利于实现超低摩擦。通过改变 DLC 膜中的氢含量,摩擦因数可改变几个数量 级。Erdemir 等人<sup>[22]</sup>分别以钢球-钢盘,蓝宝石球-蓝宝石盘为摩擦副在相同的测试环境中做摩擦磨 损试验,结果发现:无论何种基体材料,反应气 源中氢气比例越高,摩擦因数越小,如图1所 示。当以 25%CH4+75%H2 作为等离子体时,获得的 DLC 膜 (含氢量为 40%) 摩擦特性最好。Erdemir<sup>[31]</sup> 进一步通过改变反应气源的 (H/C) 比率制备含氢 量不同的 DLC 膜, 然后在干燥氮气环境中试验, 结果发现反应气源中 (H/C)≈0 时制备的无氢 DLC 膜,稳定摩擦阶段摩擦因数是0.65;反应气源中 (H/C)=10 时制备的含氢 DLC膜, 摩擦因数低至 0.003。Donnet等人[32]研究不同含氢量 DLC 膜在不 同环境中的摩擦磨损性能时发现含氢量为 40%<sup>[33]</sup>和 42%<sup>[34]</sup>的 DLC 膜在真空环境中可以实现 超低摩擦。Chen 等<sup>[26]</sup>发现在干燥氮气环境中,当 a-C:H:Si 中含氢量大于 20% 时,可实现超低摩 擦,当含氢量大于30%时,摩擦因数低至0.001, 如图 2 所示。反应气源中引入氢原子会增加 DLC 膜中 sp<sup>3</sup>相含量,为了确认是氢原子直接对 DLC 膜摩擦特性起的积极作用, Erdemir<sup>[35]</sup>研究无氢 DLC 膜自配副在惰性气体和氢气气氛中的摩擦学

性能时发现在氢气气氛中 DLC 膜的摩擦因数比在 惰性气体中降低了 10 多倍;也有科学家发现,向 超高真空摩擦测试环境中通入氢气,可以将 DLC 膜的高摩擦状态转变为超低摩擦状态<sup>[36]</sup>。



图 1 干燥 N<sub>2</sub> 环境下 DLC 膜的摩擦因数与不同成分反应气源 的关系<sup>[2]</sup>

Fig.1 Friction coefficient of DLC films as a function of various source gases in dry  $N_2^{[22]}$ 



图 2 干燥 N2 环境下氢含量对 DLC 膜摩擦因数的影响<sup>[26]</sup> Fig.2 Effects of hydrogen content on friction coefficient of DLC films in dry N2<sup>[26]</sup>

#### 2.3 掺杂元素

DLC 膜早期形式有两个缺陷: 不具备力学上 的刚性、残余应力高且膜基结合力差,不适合应 用于高载荷场合,容易产生微裂纹并逐渐生长扩 大而剥落失效;环境敏感性高,大气、湿气或氧 气环境都严重影响 DLC 膜的摩擦学应用。研究人 员发现通过掺杂金属或非金属元素,可制备出具 有优异强韧化和膜基结合力、低摩擦特性以及低 环境敏感性集一体的 DLC 膜。表 2 列举了一些通 过元素掺杂的手段实现超低摩擦的例子。 目前减小 DLC 膜内应力的主要方法有退火处 理,沉积梯度膜,加偏压以及掺杂。下文只讨论 掺杂,以改善环境敏感性。研究表明含氢 DLC 膜 在干燥环境中可以实现超低摩擦,但引入氧气和 水蒸汽,DLC 对氧化物质(O、水蒸气)非常敏感<sup>[42]</sup>, 易引起表面覆盖层发生摩擦氧化,导致摩擦和磨 损加重。分析其原因为:第一,氧气会吸附到 DLC 膜表面和 DLC 膜中的 C 和 H 发生摩擦化学 反应,使薄膜表面悬挂键暴露,摩擦因数升高。 第二,水分子会吸附到 DLC 膜表面增加氢键作用

Doping elements	Doping content, $a/\%$	Performance improvement	Friction coefficient	Ref.
Si	9–10	Reduce the density and size of sp <sup>2</sup> graphitic defects; stabilize the sp <sup>3</sup> bonding; promote the development of polymer-like structure	0.001-0.01 (In dry N <sub>2</sub> , RH>20%)	[26]
Si	3.9	Reduce internal stress; improve thermal stability; enhance wear and corrosion resistance	0.005(In water environment)	[37]
Ti and O	Ti: 1.9–6.5 O: 8–18.1	Improve adhesion strength and hardness; excellent toughness; high load-bearing capacity; the ultralow shear resistance transform layer; the excellent antioxidation stability	0.008–0.01(In ambient air, RH=25%–28%, 10 N, H=0%)	[38]
S	5	Excellent antioxidation stability; reduce environmental sensitivity	0.004±0.002 (RH=50%, H≈30 %)	[39]
Ν	5-15	Improve hardness; reduce internal stress	0.005-0.01(In dry N <sub>2</sub> )	[40-41]

表 2 元素掺杂 DLC 膜的超低摩擦行为 Table 2 Superlow friction behavior of elements-doped DLC films

和毛细力从而使摩擦因数增加<sup>[39]</sup>。Tagawa 等人<sup>[43]</sup> 发现当 DLC 膜表面覆盖超过单分子层水分子时摩 擦因数会显著增加。Shulka 等人<sup>[44]</sup>发现在相对湿 度为 60% 的环境中,吸附到 DLC 膜表面的水分 子层大约为 1.5 层。因此,降低湿度环境中水分 子的覆盖程度是保持 DLC 膜超低摩擦的关键。相 关研究表明在 DLC 膜表面掺杂某些元素会由于物 理位置阻塞或表面电子性质的改变而抑制薄膜表 面吸附气体的能力,降低 DLC 膜环境敏感性。

Freyman 等<sup>[39]</sup>发现大气环境下相对湿度从 0 增加到 50%时,纯 DLC 膜摩擦因数从 0.003 增至 0.02,但 S-DLC 膜 (硫的原子数分数为 5%)摩擦因数一直在 0.004±0.002 范围波动。这是因为环境中的水分子吸附在 S-DLC 膜表面形成-C-S-H 基团,S-H 键之间的偶极矩为 0.76 D,而C-H 键之间偶极矩为 1.46 D,因此 S-H 吸附水分子的能力更弱一些。

Zhao 等人<sup>[38,45]</sup>发现当相对湿度为 40% 时, Ti-DLC 膜摩擦因数低至 0.008, 当相对湿度增加到 100% 时,摩擦因数有所上升 (0.03),这是由于以 下几个原因:首先 Ti 是过渡元素,很容易和 C 反 应形成 TiC 纳米颗粒分布在 DLC 交联网络结构 中,增加致密性,提高硬度,降低内应力,抑制 滑动过程中纳米或者微裂纹的扩展,提高薄膜韧 性和承载能力;其次富 TiC 相表面可以作为屏障 阻碍 O 原子扩散到 DLC 膜内部,从而防止 O 破 坏 DLC 交联网络结构,因此 DLC 膜的抗氧化性 能得到提升;最后 Ti, C, O 这 3 种元素会在 DLC 膜 表面形成小团簇结构,其中 Ti 和 O 主要是以 TiO<sub>2</sub> 形式存在,这些小团簇结构会形成类富勒烯纳米 结构,该结构会很大程度降低摩擦因数。

硅元素也是一种很常用的掺杂元素,掺硅会 很大程度降低 DLC 膜对周围环境中氧气和水蒸气 分子的敏感度,Zhao 等人<sup>[37]</sup>研究发现 Si-DLC 膜 在大气环境下,摩擦因数低至 0.07~0.08;在水环 境下,摩擦因数低至 0.005,达到超低摩擦。 Sugimoto 等人<sup>[46]</sup>发现 Si-DLC 膜 (a-C:H:Si) 在高真 空环境下由于转移膜沿滑动方向的择优取向使摩 擦因数低至 0.007。

Fernández 等人<sup>[47]</sup>和 Qi 等人<sup>[48]</sup>发现 DLC 膜中 掺杂 N 元素也会改善其摩擦学性能,Kato 等人<sup>[40-41]</sup> 发现 DLC 膜中掺杂一定量 (5%~15%)的 N 元素会 提高其硬度、刚度以及摩擦学性能。在干燥氮气 中,N-DLC 膜会获得一个非常特殊的表面封端状 态以及表面无粘着效应的滑动过程,使其摩擦因 数在 0.005~0.01 波动;氟也是一种比较常用的掺 杂元素,Fontaine 等人<sup>[49]</sup>发现 F-DLC 膜在高真空 中摩擦因数低至 0.005。

元素掺杂可以改善 DLC 膜的摩擦学性能,但 要关注元素掺杂量。一般来说,元素掺杂都会有 一个最佳掺杂量范围。例如,吴行阳等人<sup>[50]</sup>试验 发现掺杂少量 N 元素可显著降低各种湿度环境下 DLC 膜的摩擦与磨损,但掺杂大量 N 元素会使得 C 含量大幅度降低以及薄膜中碳链或团簇被更多 的 N 原子中断,减小无定形碳对碳膜摩擦学性能 的贡献,摩擦性能变差。如果知道最佳掺杂量范 围,对 DLC 膜的摩擦性能改善效果最好,但发现 有关于元素最佳掺杂量的研究结果常常是相互矛 盾的,例如 Papakonstantinou 等<sup>[51]</sup>研究发现 Si-DLC 膜的 sp<sup>3</sup> 相和含氢量随着 Si 含量 (原子数分数, 下同)(0~20.2%)的增加而增加; Lee 等人<sup>[52]</sup>制备 不同 Si 含量 (0~17%) 的含氢 DLC 膜,研究发现 随着 Si 含量的增加 sp<sup>2</sup> 相先增加后减少; Iseki 等 人<sup>[53]</sup>制备 Si 含量为 (4%~28%) 的含氢 DLC 膜,研 究发现随着 Si 含量的增加 sp<sup>2</sup> 相和 sp<sup>3</sup> 相都减少。 这些相互矛盾的试验结果可能是因为制备方法和 工艺参数不同导致的,所以每种元素的最佳掺杂 量范围还需具体分析。

近年来,为了进一步提升 DLC 膜的综合性 能,掺杂多种元素的复合薄膜应运而生,也取得 了不错的成效,例如: 王松等人<sup>[54]</sup>发现了二硫化 钨/钨掺杂 DLC 复合薄膜可以实现超低摩擦;吴 等人<sup>[50]</sup>发现 N、Si 共掺杂 DLC 膜在湿度环境下也 能实现很低的摩擦因数。此外,沉积梯度涂层和 金属过渡层+金属掺杂的 DLC+纯 DLC 的多层结 构涂层也能获得很好的耐磨、减摩效果。

#### 2.4 基体材料

DLC 膜可在陶瓷、金属、钢、硅、玻璃以及 无机物等多种基体材料上沉积[55],基体材料的多 样性扩展了 DLC 膜的实际应用领域,同时,不同 的基体材料与 DLC 膜成膜时匹配度都不一样,导 致 DLC 膜在高速、高温使用过程中的摩擦学性能 也不一样。研究表明,采用 PECVD 技术在聚碳 酸酯 (PC) 树脂片上沉积的 DLC 膜摩擦因数会降 低 70% 左右, 耐磨性有极大的提高[56]; 在玻璃上 制备的 DLC 膜摩擦磨损性能较差,可能是因为在 界面处不能形成过渡反应层;在硅和钛基体上制 备可形成碳化硅、碳化钛过渡层,提高膜基结合 力;在钢铁基体上制备膜基结合强度很差,一般 通过增加过渡层或者沉积多层结构来提高结合强 度。Vladimirov 等人<sup>[57]</sup>发现基体材料的表面粗糙 度对 DLC 膜的摩擦学性能也有很大影响。作为一 种无定型结构, DLC 膜生长时非常接近基体的表 面轮廓或者粗糙度, DLC 膜表面粗糙度对其摩擦 性能的影响在 1.1 节已经提过。如果是在类似高 度抛光的蓝宝石或者硅片这种原子级光滑表面上 生长,那么 DLC 膜的表面也会非常光滑,从而减 少机械互锁相应。Erdemir 等人[22]在干燥氮气环境 中,以钢材作为基体时获得的最低摩擦因数为 0.003, 最小磨损率是 4.6×10<sup>-10</sup> mm<sup>3</sup>/Nm; 以蓝宝 石作为基体时获得的最低摩擦因数为 0.001, 最小 磨损率为 3×10<sup>-10</sup> mm<sup>3</sup>/Nm。

DLC 膜的超低摩擦行为与自身的微结构和特 性有很大关系。DLC 膜的 sp<sup>3</sup> 相含量、氢含量、基 体材料与 DLC 膜的匹配度以及其表面粗糙度,元 素掺杂以及掺杂量都会影响 DLC 膜实现超低摩 擦。PECVD、MSIB 或者含 H 气氛中反应溅射石 墨等方法可以制备 sp<sup>3</sup> 相和氢含量都较高的 DLC 膜,制备时反应气源中氢气比例越高,DLC 膜 中 sp<sup>3</sup> 相和氢含量也会随之增加。虽然高度氢化 DLC 膜在干燥环境下可实现超低摩擦, 但是由于 其环境敏感性高,在潮湿环境中摩擦因数会明显 升高,掺杂 S、Ti、Si 等元素或者相关元素氧化物 会降低 DLC 膜对环境的敏感性,提高其在潮湿环 境中的摩擦特性。此外 DLC 膜由于内应力高和膜 基结合力差,易导致薄膜裂纹和剥落,即使实现 超低摩擦也不会保持很久,掺杂 Si、N、F 等元素 可以在保持 DLC 摩擦特性的同时降低 DLC 膜内 应力,提高 DLC 膜基结合力,在 DLC 膜中掺杂 过渡金属 Cr、W 和 Ti 等,可形成纳米尺度的硬金 属碳化物相,提高其力学强度、硬度和耐磨性。 DLC 膜是在基体上生长,基体材料表面越光滑, 硬度越好,刚性越强,与DLC 膜匹配度越高, DLC 膜越有可能实现超低摩擦。

# 3 测试环境对 DLC 膜超低摩擦行为的影响

DLC 膜的摩擦特性除了与其结构特性有关之 外,测试环境 (例如外界环境,真空,润滑条件, 载荷,速度,温度等)的影响也不容忽视<sup>[58]</sup>。表 3 列出了不同测试环境下 DLC 膜的摩擦学性能,可 以看出测试环境对 DLC 膜摩擦学性能影响很大。 Miyake 等人<sup>[60]</sup>对比了不同 H 含量的 DLC 膜摩擦 因数,在超高真空 (Ultra-high vacuum, UHV) 中,DLC 膜含 H 量较少时具有较高的摩擦因数 (0.4),而 H 含量较高时具有较低的摩擦因数 (0.01)。 相反,在潮湿大气中,DLC 膜含 H 量较低时具有 较低的摩擦因数 (0.15),而 H 含量较高时具有较

#### 3.1 真空或干燥惰性气体

1981年, Enke<sup>[61]</sup>开创了 DLC 膜超低摩擦行为 研究的先河,发现在相对湿度为 10<sup>-7</sup>% 的超高真 空环境中,硅基体上含氢 DLC 膜与钢球对磨时摩 擦因数低至 0.005,引起了很多科学家的极大关 注。Donnet 等人<sup>[33]</sup>研究了不同环境中含氢 DLC 膜

2018年

表 3	不同测试环境下 DLC 膜的摩擦学性能 <sup>[25, 39]</sup>	
-----	---	--

Table 3	Friction behaviors	of DLC films under	r different environments	during friction tests <sup>[25, 59]</sup>
ruore 5	i i i i i i i i i i i i i i i i i i i	or DEC minio under	annerent en en en entententes	during metion tests

Friction environment	Friction coefficient	Type of DLC	Deposition methods
	0.01-0.02	a-C:H	PECVD (ethylene)
	0.007-0.02	a-C:H	PECVD (acetylene)
Vacuum< 10 <sup>-4</sup> Pa	0.02-0.25	a-C:H:metal	Sputtering (metal)+ PECVD (ethylene)
	0.007	a-C:H:Si	Electron (cyclopan resonance) (ethylene-silane)
	0.01-0.14	a-C	Arc charge
	0.05-0.15	>a-C:H	PECVD (ethylene)
	0.08-0.35	a-C:H	PECVD (acetylene)
Ambient air, relative	0.15-0.21	a-C:H:metal	Sputtering (metal)+ PECVD (ethylene)
nannang. 2070-0070	0.04	a-C:H:Si	Electron (cyclopan resonance) (ethylene-silane)
	0.07-0.18	a-C	Arc charge

的摩擦学性能,通过 AISI52100 钢/DLC 膜(硅基 体)摩擦副在(10<sup>-7</sup>~50 Pa)真空和大气环境下的销-盘往复摩擦磨损试验发现:当真空度为10<sup>-7</sup>~10<sup>-1</sup> Pa 时,摩擦因数为0.006~0.008;当真空度为10~50 Pa 时,摩擦因数为0.01~0.07;在大气环境压力下, 摩擦因数稳定在0.15。根据试验结果可知:真空 度越高,摩擦因数越小,高真空时达到超低摩擦 状态。后来,Donnet和Grill<sup>[62]</sup>为了验证这一结 论,在超高真空(UHV)环境下做了多组不同结构 DLC 膜的摩擦磨损试验,结果发现:采用C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> 制备的DLC 膜摩擦因数小于0.01;采用C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 制 备的DLC 膜摩擦因数也小于0.01,都实现了超低 摩擦。

Erdemir 在 DLC 膜的超低摩擦研究方面做出 了巨大贡献。Erdemir 等人<sup>[22]</sup>在干燥氮气环境下选 用 AISI M50 钢/H13 钢以及蓝宝石/蓝宝石摩擦副 做摩擦磨损试验,结果发现:DLC 膜摩擦因数低 至 0.001~0.003,磨损率为 10<sup>-10</sup>~10<sup>-9</sup> mm<sup>3</sup>/Nm。此 超低摩擦因数是当时 MoS<sub>2</sub>、石墨或者金刚石等所 有固体润滑剂中观察到的最低值。Heimberg 等人<sup>[63]</sup> 也发现 DLC 膜在干燥氮气中摩擦因数低至 0.003~ 0.008。

#### 3.2 潮湿空气

水蒸气对含氢 DLC 膜的摩擦性能有很大影响。Enke 等人<sup>[42]</sup>研究氮气气氛中水蒸气含量对含 氢 DLC 膜的影响,发现相对湿度 (RH) 小于 1% 时, 摩擦因数为 0.01~0.02; RH=10% 时,摩擦因数上 升为 0.05; RH=100% 时,摩擦因数上升为 0.19, 摩擦因数随着相对湿度的增加而增加。Erdemir 做

了无氢 DLC 膜和高度氢化 DLC 膜的对比试验, 试验时先在干燥氮气环境中运行一段时间,然后 通入潮湿空气,结果发现:含氢 DLC 膜的摩擦因 数从 0.003 上升到 0.06, 上升了 20 倍, 而无氢 DLC 膜的摩擦因数从 0.65 降到 0.25。Andersson 等人[64]在高真空和不同水蒸气分压环境中进行高 度氢化 DLC 膜和 ta-C 膜的旋转球-盘摩擦磨损试 验,载荷1N,转动速度控制在0.025~0.075 m/s。 结果发现:高真空环境中,含氢 DLC 膜的摩擦因 数小于 0.01, ta-C 膜的摩擦因数高达 0.7。然后向 真空室中通入水蒸气,水蒸气分压为2000 Pa 时,含氢 DLC 膜摩擦因数升至 0.08 且摩擦因数 开始波动, ta-C 膜的摩擦因数降至 0.07 且稳定, 为了进一步研究氧气和水蒸气分别对 DLC 膜的影 响, Donnet 等人<sup>[34]</sup>通过改变真空室中纯氧气与纯 水蒸气分压研究摩擦因数,结果发现:氧气分压 从超高真空增加到 6 000 Pa 时 DLC 膜摩擦因数几 乎没变:水蒸气分压从超高真空增加到 2 300 Pa (相当于 21 ℃ 时 RH=100%), DLC 膜摩擦因数从 0.01 左右上升到 0.1 量级。这表明水蒸汽分压对 含氢 DLC 膜摩擦学性能影响很大。

# 3.3 油润滑

DLC 膜在油润滑环境中也具有低摩擦和耐磨性,且润滑油似乎对无氢 DLC 膜摩擦特性提升的更加明显。2006年,Kano等人<sup>[65]</sup>研究含氢 DLC 膜和无氢 DLC 膜在润滑油 (5W-30油)和调和汽油 (含酯类添加剂的 PAO油)作用下的销-DLC 膜(盘)摩擦磨损特性,结果发现:滑动速度 0.1 m/s时,无氢 DLC 膜在调和汽油作用下摩擦因数低

至 0.006, 实现超低摩擦; 2007 年, Bouchet 等人<sup>[69]</sup> 做了纯甘油润滑、ta-C 膜自配副、甘油与 ta-C 膜 共同作用摩擦磨损对比试验,结果发现: ta-C 膜 与甘油共同作用时摩擦因数低于 0.01, 实现了超 低摩擦。参考 MIDB Bouchet 等的结果, 2008 年, Matta 等人<sup>[67]</sup>研究了在多元醇润滑剂作用下 DLC 膜的超低摩擦,选用的多元醇都是合成润滑基础 油的材料,结果发现: ta-C 膜与甘油共同作用会 实现超低摩擦。作者[15]发现在干摩擦条件下 DLC 膜的摩擦因数为 0.035; 在 PAO 油润滑条件下, 摩擦因数为0.059;在含有纳米氮化硼添加剂的 PAO 油润滑作用下,形成转移膜其摩擦因数低至 0.001, 实现了超低摩擦。此外, 作者在 PAO 6, PAO 10 以及 PAO 40 油对比试验中,发现粘度会 影响油膜的厚度,摩擦因数随着 PAO 油的粘度降 低而降低。在不同纳米氮化硼添加剂含量的对比 试验中,发现含量(质量分数)为1.0%时,摩擦 因数最低,所以纳米添加剂用量也有一个最佳范 围可以促进 DLC 膜超低摩擦的实现。

# 3.4 高 温

由于热稳定性差,DLC 膜的超低摩擦行为在 高温工况下愈发难实现。随着温度的升高,摩擦 因数的变化要更加复杂,有可能随着温度升高而 升高,也有可能随温度升高而降低。例如,如图3 所示[68], #1-2 涂层在 24 ℃ 时, 摩擦因数稳定在 0.1 左右, 100 ℃ 稳定在 0.04 左右, 但随着温度继续 升高,摩擦因数越来越大,200 ℃稳定在0.7 左 右,400 ℃ 更是高达 0.9 左右; 与此相反, #2-4 涂层随着温度的升高摩擦因数逐渐降低。24 ℃ 时 稳定在 0.1 左右, 100 ℃ 时稳定在 0.04 左右, 200 ℃ 稳定在 0.03 左右, 300 ℃ 稳定在 0.01 左右, 接近 超低摩擦。可知温度对不同结构 DLC 膜摩擦因数 的影响不尽相同,可通过掺杂、退火或制备多层 膜的方法改善 DLC 膜的热稳定性<sup>[69-70]</sup>。沟引宁等 人<sup>四</sup>在硅片上沉积 C/C 多层 DLC 膜,结果发现:DLC 膜在 400 ℃ 时仍具有较好的热稳定性; Niakan 等 人<sup>[72]</sup>使用 PECVD 技术制备 DLC-MoS2复合薄膜, 在高达 200 ℃ 空气中退火后发现薄膜石墨化速度 减慢,具有较高的热稳定性;Nobili 等人<sup>[73]</sup>制备 F-DLC 膜,发现通过 500 ℃ 退火后其热稳定性依 然很好; Jantschner 等人<sup>[74]</sup>制备 Si-DLC 膜,发现 Si-DLC 膜在大气下 450 ℃ 时获得了 0.02 的低摩 擦; Alpas 等人[75]制备 W-DLC 膜,试验发现掺 W-DLC 膜在 400 ℃ 及 500 ℃ 时的摩擦因数分别 低至 0.07 和 0.08; Deng 等人<sup>[76]</sup>制备 ta-C 膜,发 现 ta-C 膜在 200~400 ℃ 时摩擦因数低于 0.06; 作





Fig.3 Friction coefficient of uncoated and DLC coated alumina friction pair under different temperatures<sup>[68]</sup>

者<sup>[77]</sup>研究了含氢 DLC 膜自配副从室温到 600 ℃ 的 摩擦学性能,发现 600 ℃ 时圆盘表面原位生成了 氧化物纳米复合涂层并与球表面含氢 DLC 膜组成 摩擦副获得了摩擦因数为 0.008 的高温超低摩 擦;Jahanmir 等人<sup>[78]</sup>研究了不同氢化程度的 DLC 膜与 WS<sub>2</sub> 涂层对摩时从室温到 300 ℃ 的 摩擦学性能,发现 300 ℃ 时,H-DLC 膜摩擦因数 低至 0.012,无氢 DLC 膜的摩擦因数低至 0.008。

前文提到在干燥惰性气体或真空环境中 DLC 膜含氢量越高,越有可能实现超低摩擦。但是环 境温度升高时,H原子(特别是未与C结合的氢原 子)会扩散出来,留下相对多孔的结构。通常,高 比例的 sp<sup>3</sup> 键有利于抵抗石墨化转变,而 H 有助 于增加 sp<sup>3</sup> 键合比例,因此,H原子从 DLC 膜表 面丧失时,四面体结构变得不稳定,会加快石墨 化转变。例如<sup>[25]</sup>, a-C:H 膜中的 H 在 400 ℃ 左 右就会逐渐逸出,形成多孔结构,同时导致 sp<sup>2</sup>比 例增加, sp<sup>3</sup>比例降低, 在大约 500 ℃ 以上完全转 变为石墨相,多孔结构和石墨都是相对较软的结 构,导致薄膜硬度降低,易发生剪切变形,剪切 力增加,耐磨性降低,摩擦因数升高。当温度更 高 (高于 500 ℃) 时, DLC 膜的交联网络结构接近 崩溃,易在滑动过程中被移除,露出基体。此 时,DLC 膜已经不能起到固体润滑膜的作用保护 基体了。

#### 3.5 速度和外加载荷

Heimberg 等人<sup>[63]</sup>通过在干燥氮气中进行往复 球-盘摩擦磨损试验,发现滑动速度对 DLC 膜的 摩擦性能也有很大影响。滑动速度小于 0.5 mm/s 时,摩擦因数为0.01~0.1;滑动速度大于1 mm/s 时, 摩擦因数为 0.003~0.008。Heimberg 认为滑动 速度影响 DLC 膜摩擦磨损性能的实质是曝光时 间(试验过程中DLC 膜与空气接触的时间)的长 短, 滑动速度与曝光时间成反比, 即曝光时间越 短,DLC 膜与空气反应的时间越短,摩擦因数越 低,如图4所示。在潮湿环境中,含氢DLC膜的 相对滑动速度越高, DLC 膜与环境气体的反应时 间越少,摩擦因数越低。Dickrell等人[79]利用薄膜 表面局部覆盖模型验证了 Heimberg 等人的研究结 果,再一次证明,速度越快,DLC 膜表面与空气 接触的时间越短,表面吸附物去除速率越快,摩 擦因数越低。此外,滑动速度也会影响摩擦界面



Fig.4 Relationship of friction coefficient and cycle number for five different time-delay tests(Solid line indicates  $\mu$ =0.004)<sup>[63]</sup>

温度变化的速率。滑动速度越高,温升速率越快,会加快 DLC 膜中氢原子的释放,从而加快摩擦诱导石墨化的进程,因此不是滑动速度越高越 有利于降低摩擦因数。

外加载荷升高也会增加接触区域的温度变化 速率,作者<sup>[15]</sup>发现当载荷从10N增加到50N时, DLC 膜摩擦因数升高,归因于载荷升高导致界面 温度快速上升,最初的热平衡状态被破环,再次 获得热平衡的过程会发生能量耗散,从而使得摩 擦因数升高,此外,载荷升高会增加实际接触面 积,增加DLC 膜的剪切变形。

当载荷升高到一定程度,使得摩擦副上下表 面之间的距离非常近时,加强范德华作用和共价 键对 DLC 膜粘着作用的影响,从而增加摩擦因 数。Liu 等<sup>[80]</sup>也发现滑动速度和载荷也会间接影响 石墨化进程,较高的滑动速度或载荷会加速表面 接触温度上升,促进含氢 DLC 膜释放氢,推动石 墨化进程。

测试环境对 DLC 膜超低摩擦的实现至关重 要,含氢 DLC 膜在真空或干燥惰性气体环境中表 现出优异的摩擦学性能,含氢量越高越有可能实 现超低摩擦,一般来说含氢量达到 40% 以上可实 现超低摩擦。但由于含氢 DLC 膜的环境敏感性较 高,当测试环境中引入水蒸气,含氢 DLC 膜的摩 擦因数会明显上升,2.3 节提到的元素掺杂是降低 含氢 DLC 膜环境敏感性的一种有效措施。无氢 DLC 膜无论是在真空或者干燥惰性气体环境中, 亦或是潮湿环境中都很难实现超低摩擦,但液体 润滑剂和纳米添加剂对于无氢 DLC 膜摩擦学性能



有很大的提升,甚至可实现超低摩擦,不过此时 DLC 膜的摩擦学性能也受液体润滑剂和纳米添加 剂的物理和化学性质影响。热稳定性差是 DLC 膜 的另一个缺点,随着温度的升高,DLC 膜摩擦磨 损性能会大幅度下降。高温会导致含氢 DLC 膜转 变为多孔结构并推动石墨化进程,此时摩擦因数 不一定降低,但是 DLC 硬度下降,耐磨性降低, 寿命会大大减少,可以通过掺杂、退火或制备多 层膜的方法改善 DLC 膜的热稳定性。随着速度和 载荷的升高,表面接触温度也会升高,因此速度 和载荷也会间接影响 DLC 膜的摩擦性能。

# 4 DLC 膜的超低摩擦机理

无定型结构的 DLC 膜不像软质金属 (如 Pb、 Ag、Au 等) 可用塑性变形来解释摩擦学机理,也 不像具有层状结构物质 (如石墨, MoS<sub>2</sub>等) 可用层 状剪切来解释摩擦学机理。DLC 膜的超低摩擦机 理一直是科学家们研究的工作重点,但该研究仍 然还不够充分。DLC 膜的超低摩擦学机理目前主 要有以下几种观点。

#### 4.1 转移膜理论

在摩擦副接触表面形成碳质转移膜,通常伴 随着摩擦因数的降低,因此有很多研究者认为转 移膜的形成是 DLC 膜超低摩擦的根本原因,并取 决于转移膜与摩擦副接触表面的结合情况、 DLC 膜的摩擦学性能以及测试环境的影响等。但 此理论与有些试验结果相矛盾,首先转移膜一般 是在没有 DLC 膜的销或盘上形成的, 所以无法解 释 DLC 膜自配副的超低摩擦状态。其次有试验结 果与此理论相悖,崔龙辰等人[81]发现在高真空环 境下,当以SiC和Si3N4为对偶材料时,含氢 DLC 膜的润滑寿命极短, 仅运行有几十转数; 而 以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和ZrO<sub>2</sub>为对偶材料时,DLC 膜可以表现 出超低摩擦、长寿命的润滑行为[82-83]。通过对球上 磨斑的观察发现在 SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 球 均形成了明显的碳质转移膜。因为这些研究结果 的差异,所以这一理论没有获得普遍认可。

# 4.2 化学吸附钝化悬挂键理论

化学吸附钝化悬挂键理论(以下简称钝化理 论)减摩抗磨的本质是克服了跨界面形成的共价 键。在金刚石摩擦机理的研究中已提出了钝化理 论,并且强调了氢气对于屏蔽表面悬挂键的作用, 对于 DLC 膜的摩擦学机理同样适用。碳对氢有非 常高的化学亲和力,氢气会与 DLC 膜表面的自 由σ键形成 C---H键而增加 DLC 膜的化学惰性<sup>[84-85]</sup>, C-H键是一种作用力很强的共价键,比C-C, C-O和C-N键都要强[86], C-H键很难断裂。有 研究表明碳原子 (至少是表面碳原子) 可能会二水 合化[87],也就是一个碳原子与两个氢原子成键, 如图 5 所示。二水合化碳原子的存在会增加 DLC 膜表面的氢密度,对表面悬挂键提供更好的 屏蔽或者钝化作用。当氢原子的自由电子与表面 碳原子的悬挂键配对时,共用电子对会转移到远 离表面的那一边, 电荷密度的这种转变使得氢原 子核中带正电的氢质子比表面碳原子中的电子更 接近于表面,从而产生静电排斥作用,如图5所 示。在真空或者干燥惰性气体环境下含氢 DLC 膜 自配副摩擦磨损试验中,当接触载荷相对较小 时,氢原子终止自由碳键,使表面钝化,界面是 静电作用和范德华作用,这两种作用力只需要较 小的侧向力去克服,所以摩擦因数较低,实现超 低摩擦。当外加载荷增大时,摩擦副上下表面距 离变小甚至相互重叠,增加共价键作用力,摩擦 因数增加。DLC 膜中氢原子的来源有:① DLC 膜 制备时,H<sup>+</sup>不断轰击 DLC 膜从而使氢浓度增加, 大部分氢原子与碳原子形成共价键。② DLC 膜 制备时, 部分未键合的氢原子或氢分子存在于薄 膜空隙中,可以视为储存氢,在摩擦过程中由于 磨损或热脱附,扩散到外表面,与表面悬挂键



Super-hydrogenated DLC

图 5 含氢 DLC 膜滑动接触界面示意图<sup>[5]</sup>

Fig.5 Schematic illustration of sliding-contact interfaces of highly hydrogenated DLC films<sup>[5]</sup>

成键<sup>[35]</sup>。③周围环境中水分子、氢气或者其他有 机物中的氢原子。

除了氢气会屏蔽 DLC 膜表面悬挂键以外,水 蒸气和氧气等活性气体分子以及含羟基的液体润 滑剂也有这种效果。前面提到如果向真空和干燥 惰性气体环境中引入水蒸气,含氢 DLC 膜无法保 持超低摩擦。这是由于在潮湿环境中滑动过程产 生的自由 $\sigma$ 键易被水分子氧化,滑动表面的C-H 键变为 C-O 或 C-OH 键, 亲水性增强, 增加氢 键作用,导致滑动接触表面间相互作用增强,摩 擦因数增加[88]。另一方面,在高度潮湿的空气 中,容易形成弯月面力或毛细力,且随相对湿度 的增加而增加,导致 DLC 膜的摩擦因数增大<sup>[50]</sup>。 在真空和干燥惰性气体环境中,无氢 DLC 膜的摩 擦因数较高且不稳定,主要是由于机械磨损或摩 擦加热引起的热脱附,造成 DLC 膜表面更多的  $\sigma$ 键暴露,然后跨界面形成共价键,粘着力增 加,导致高摩擦。相比于共价键,亲水作用和毛 细力作用相对较弱,因此无氢 DLC 膜在潮湿环境 中摩擦因数会降低。

当环境中引入氧气或者氟气等活性气体,表 面悬挂键易被活性气体钝化。王立平等人<sup>[89]</sup>采用 分子动力学模拟分析发现:当氧的界面覆盖度不 高于 50% 时,两表面在靠近过程中,电负性大的 氧原子会吸引对偶面上碳原子的电子,引起电子 的跨界面转移而进一步增强表面间的静电相互作 用,进而促进两表面靠近直至结合在一起,如 图 6(a)所示,碳原子会与氧原子形成跨界面的 C-O-C 键将两 DLC 表面连接在一起,该状态下 界面滑动需要打断 C-O键,因此摩擦因数较 高。当氧的界面覆盖度高于 50% 时,氧原子化学 吸附在两 DLC 表面,形成氧对氧的分离界面结





Fig.6 Interaction between oxygen and surface dangling bonds of DLC films<sup>[89]</sup>

构,如图 6(b) 所示,两表面吸附的氧原子带有同 性电荷而相互排斥,该状态下界面滑动仅需克服 范德华作用,实现超低摩擦<sup>[81]</sup>。

DLC 膜与含羟基的液体润滑剂共同作用时, DLC 膜(尤其是无氢 DLC 膜)表面也会被-OH 钝 化[90-91]。研究发现当 ta-C 膜与液体润滑剂或者纳 米添加剂相互作用时表面悬挂键大部分与-OH 成 键,有学者提出-OH 封端也可以看作是-H 封端 中的-H被-OH 替代了,所以摩擦接触表面-OH 之间形成相互排斥的静电力。Martin 等人<sup>[92]</sup> 利用分子动力学模拟的方法发现-OH 封端的上下 表面间范德华力比-H 封端的要小。也有研究表 明滑动过程中润滑剂会被分解成为水, 醛和有机 酸分子,然后水分子会与 ta-C 膜表面的-OH 基 团之间形成氢键,氢键把液体润滑剂吸附在 ta-C 膜表面,最终形成一个包含水分子的纳米薄 膜和氢键网络结构,此时还需要克服氢键作用 力。因此,一般来说,DLC 膜表面被-OH 钝化 后,滑动过程中需要克服范德华力和静电力,有 时还需要克服氡键作用力, 这3种作用力都属于 弱相互作用,有很大几率实现超低摩擦。这种情 况下 DLC 膜的摩擦学行为极大程度上被液体润滑 剂的物理(例如,粘度)和化学(例如,极性、化学 亲和力、分子大小)性质控制。

# 4.3 滑行界面的石墨化理论 (碳原子键合形式从 sp<sup>3</sup> 相→sp<sup>2</sup> 相的杂化过程)

石墨是平面六边形的层状结构, 层与层之间 剪切强度低,摩擦因数小,如果表面生成比较均 匀的石墨化结构,可实现超低摩擦。摩擦诱导石 墨化:第一步,释放含氢 DLC 膜中的氢原子导致 表面晶格弛豫; 第二步, 剪切变形推动石墨化进 程[<sup>93]</sup>。C-H键是一种作用力很强的共价键, C-H 键发生断裂才能释放氢原子,研究表明如果 忽略载荷等摩擦工况作用, 300 ℃ 时 DLC 膜中 C-H键才会开始发生变化, 450 ℃ 时 H 原子会 从 DLC 膜中显著释放<sup>[94]</sup>。温度升高至 500~600 ℃ 时, sp<sup>3</sup>相开始转化为 sp<sup>2</sup>相结构,即开始石墨化 进程[95]。作者等人[77]通过 H13 钢/DLC 膜和 440C 钢球/DLC 膜在大气环境中的摩擦磨损试验发现: 从室温到 200 ℃ 时 DLC 膜的石墨化程度逐步加 深,如图7和图8所示,摩擦因数逐渐降低。这 与先前报道的 DLC 膜石墨化的初始温度不同,可

能是因为铁基体对 DLC 膜石墨化的催化作用,导 致提前石墨化<sup>[96]</sup>。



图 7 不同温度下摩擦副表面的 Raman 光谱[77]

Fig.7 Raman spectra of the friction pair surface under different temperatures<sup>[77]</sup>

随着分子动力学模拟技术的发展,可以直接 在原子级别分析剪切诱导石墨化的过程。石墨化 过程本质上就是碳原子键合形式从 sp<sup>3</sup> 相→sp<sup>2</sup> 相 的杂化过程。Kunze 等<sup>[97]</sup>通过建立 2.9 nm×3.0 nm× 5.5 nm 的 sp<sup>3</sup> 相含量为 70% 的 ta-C 自配副模型研 究 DLC 膜的石墨化过程,模型如图 9 所示,图中 标有 sp<sup>3</sup> 的曲线代表 sp<sup>3</sup> 相浓度沿 Z 轴变化趋势, 标有 Velocity 的曲线代表原子运动速度沿 Z 轴变 化趋势,标有 ta-C 的曲线代表 ta-C 膜随运行时间 转变为 a-C 膜的过程,标有 Diamond 的曲线代表 金刚石随运行时间转变为 a-C 膜的过程。模型中 上下膜最外层 0.4 nm 范围内的原子位置被固定, Langevin 控温法将固定层向内 0.6 nm 范围内的原









(a) Side-view snapshot of the ta-C/ta-C tribosystem after 0.1 ns of sliding; (b) sp<sup>3</sup> concentration and velocity profile across the ta-C/ta-C tribocouple;
(c) Evolution of the upper and lower boundary of the a-C tribofilm formed between two ta-C surfaces compared to a corresponding film formed between two diamond {110} surfaces rubbed in <100> direction; (d) sp<sup>3</sup> concentration for ta-C and diamond and velocity profile of the ta-C system after 20 ns of sliding; (e) Side-view snapshot of the ta-C/ta-C tribosystems after 20 ns sliding;

# 图 9 sp<sup>3</sup>相→sp<sup>2</sup>相的杂化过程<sup>[97]</sup>

Fig.9 Transfomation process from sp<sup>3</sup> to sp<sup>2</sup> hybridized carbon<sup>[97]</sup>

子温度控制在 300 K,用来调节系统温度。上下恒 温层之间剩余原子的运动轨迹用牛顿方程计算。 系统采用周期性边界条件,势函数选择 REBO2, 在固定层施加 10 GPa 的载荷,上层固定层速度为 20 m/s。从图 9(a)(b) 中的 sp<sup>3</sup> 曲线可以看出界面 处 sp<sup>3</sup> 相碳原子最少,由于将初始模型中上下 ta-C 膜用 0.4 nm 的 a-C 层分离开; 从图 9(b)中速度曲 线可以看出上表面滑动速度为 20 m/s, 下表面固 定不动; 图 9(c) 是 ta-C 膜与金刚石在滑动过程中 转变为 a-C 膜过程的对比图,纵坐标代表 a-C 膜 沿 Z 轴的扩展范围,可以看出随着滑动时间的进 行, a-C 膜的厚度越来越大, 石墨化程度越来 越明显; 从图 9(d)(e) 可以看出: 历时 20 ns 的相 对滑动结束后,以界面为中心上下 3 nm 范围内 sp<sup>3</sup>相含量明显减少, sp<sup>2</sup>相碳原子显著增加, 此 范围内的 ta-C 膜几乎已经完全石墨化。综上可知 DLC 膜的石墨化是从界面处开始逐渐向薄膜内部 扩展。图 10 描述了石墨化与剪切形变之间的关 系。从图中可以看出,随着 sp<sup>3</sup>相含量的减少,石 墨化程度加深,剪切变形越来越明显。

当降低或者消除共价键的影响后,实现超低 摩擦的关键就是降低甚至消除弱相互作用力。因 此研究如何克服弱相互作用力十分必要:① π-π 相互作用:氢原子会对石墨相进行选择性刻蚀, 反应气源中氢气比例升高会减少 DLC 中π键的生 成<sup>[98]</sup>。制备 DLC 膜时,在高能氢离子轰击下,相 比于 C=C 双键,更容易形成 C-H 键。因此,制 备 DLC 时氢气比例的升高会使 π-π 相互作用最小 化。在存在水分子和其他气体分子的环境中,π-π







相互作用会减弱很多; 毛细作用力: ②毛细作用 力产生的一个重要前提条件是湿度环境中,当洁 净测试环境、干燥气体环境时,毛细作用力的影 响会非常小甚至不存在。

# 5 结语与展望

#### 5.1 结语

(1) DLC 膜的超低摩擦行为与其结构和特性密 切相关。含氢量对 DLC 膜超低摩擦的实现至关重 要,一般来说,DLC 膜的含氢量越高摩擦特性越 好。在真空或干燥惰性气体环境中,高度氢化 DLC 膜 (含氢量在 40% 左右)较易实现超低摩 擦。当测试环境中引入水蒸气,含氢 DLC 膜的摩 擦因数会明显上升,适当掺杂 S、Ti、Si等元素或 者相关元素氧化物会降低 DLC 膜对环境的敏感 性,改善 DLC 膜在潮湿环境中的摩擦特性,实现 超低摩擦。同时掺杂有利于改善其内应力和高温 热稳定性、提高膜基结合强度和解决 DLC 膜超低 摩擦维持时间短等问题。

(2) 无氢 DLC 膜在真空、干燥惰性气体环境 或是潮湿环境中都很难实现超低摩擦,但在含羟 基的液体润滑剂和纳米添加剂共同作用下可实现 超低摩擦。基体材料也会影响 DLC 膜的超低摩擦 行为,基体材料表面越光滑,硬度越好,刚性越 强,与薄膜匹配度越高,DLC 膜越有可能实现超 低摩擦。

(3)目前 DLC 膜的摩擦学机理主要有转移膜 理论、化学吸附钝化悬挂键理论以及滑行界面的 石墨化理论。有学者在 DLC 膜自配副摩擦磨损试 验中,并没有观察到明显的转移膜,也有学者在 没有转移膜的情况下实现了超低摩擦,因此转移 膜理论无法得到普遍认可;化学吸附钝化悬挂键 理论的本质是避免跨界面生成共价键,且能在界 面产生相互排斥的静电作用,理论上来说只需克 服范德华作用。在潮湿环境中还需克服氢键作用 或毛细力等弱相互作用力,即可实现超低摩擦, 但此理论只适用于轻载工况,外加载荷较大时, 表面可能会出现相互重叠的状况,不可避免的会 形成共价键,摩擦因数增加,所以此理论适用范 围较窄;滑行界面的石墨化一般是在界面温度较 高下发生的,石墨化实现超低摩擦是因为摩擦界 面表面生成了均匀的石墨结构,但这很难控制, 此外 DLC 膜的适当石墨化,形成了剪切力较低的 层状结构,摩擦因数会降低,但随着石墨化程度 加深,四面体网络结构逐渐崩溃,薄膜硬度下 降,剪切变形越来越严重,耐磨性降低,摩擦因 数反而会增加,因此这一理论也没得到普遍认 可。由于制备工艺不同,DLC 膜的结构和特性差 别很大,再加上测试环境的不同,因此目前还没 有一种摩擦学机理适用于所有 DLC 膜的超低摩擦 行为,DLC 膜超低摩擦的实现可能是几种摩擦学 机理共同作用的结果。

#### 5.2 展 望

关于 DLC 膜超低摩擦的研究不仅有利于揭示 超低摩擦的起源和机制,还具有很大的应用前 景。随着超低摩擦技术的不断进步,未来超低摩 擦离实际应用也会越来越近,逐渐帮我们摆脱摩 擦带来的困扰。可以预见未来超低摩擦技术会在 传统机械工程领域和微纳米机械系统领域有着巨 大应用价值。如将 DLC 膜的超低摩擦技术应用在 汽车发动机的气缸、齿轮和轴承上,能够提升汽 车的用油效率;在航天领域,将超低摩擦技术用 在飞轮储能式不间断电源、飞轮式控制力矩陀螺 和太阳帆板驱动机构等各种空间活动机构,会大 大提高航天器的稳定性和寿命。

近年来 DLC 膜的超低摩擦技术在试验和理论 上都取得了长足进步,但还存在一些问题要解决。

(1) DLC 膜的制备技术已经成熟,目前 DLC 膜的研究工作主要集中在改善 DLC 膜的附着力、 通过元素掺杂提高其性能以及开发新方法降低制 备成本和提高沉积速率。

(2) DLC 膜的超低摩擦行为受诸多因素影响如 测试环境、制备工艺、基体材料、摩擦工况等,如 何在理论研究和实际工程应用中控制好这些影响 因素是拓展 DLC 膜工程实践的重中之重。

(3) 如何在获得及维持 DLC 膜超低摩擦的前 提下改善其高温热稳定性也是未来研究的重点。

(4) 还需深入探讨 DLC 膜的超低摩擦机理, 可借助分子动力学模拟技术来模拟分析 DLC 膜与 周围介质相互作用的整个摩擦过程,从根本上了 解形成 DLC 膜超低摩擦的原因,才能更高效地构 建 DLC 膜的超低摩擦体系。

# 参考文献

- [1] 郑泉水, 欧阳稳根, 马明, 等. 超润滑: "零"摩擦的世界[J].
  科技导报, 2016, 34(9): 12-26.
  ZHENG Q S, OUYANG W G, MA M, et al. Superlubricity: the world of "zero" friction[J]. Science & Technology Review, 2016, 34(9): 12-26 (in Chinese).
- [2] DIENWIEBEL M, VERHOEVEN G S, PRADEEP N, et al. Superlubricity of graphite[J]. Physical Review Letters, 2004, 92(12): 126101.
- [3] MÜSER M H. Structural lubricity: Role of dimension and symmetry[J]. Europhysics Letters, 2004, 66(1): 97-103.
- [4] MARTIN J M, DONNET C, LE M T, et al. Superlubricity of molybdenum disulphide[J]. Physical Review B Condensed Matter, 1993, 48(14): 10583-10586.
- [5] ERDEMIR A. Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films[J]. Tribology International, 2004, 37(11): 1005-1012.
- [6] WANG C, YANG S, WANG Q, et al. Super-low friction and super-elastic hydrogenated carbon films originated from a unique fullerene-like nanostructure[J]. Nanotechnology, 2008, 19(22): 225709.
- [7] BERMAN D, DESHMUKH S A, SANKARANARAY-ANAN S K, et al. Friction. Macroscale superlubricity enabled by graphene nanoscroll formation[J]. Science, 2015, 348(6239): 1118-1121.
- [8] EDEMIR A, MARTIN J M. Superlubricity[M]. Netherlands: Elsevier, 2007.
- [9] CHHOWALLA M, AMARATUNGA G A J. Thin films of fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles with ultra-lowfriction and wear[J]. Nature, 2000, 407(6801): 164-167.
- [10] LI J, LIU Y, LUO J, et al. Excellent lubricating behavior of brasenia schreberi mucilage[J]. Langmuir, 2012, 28(20): 7797-7802.
- [11] ZHIZUO M A, ZHANG C H, LUO J B, et al. Superlubricity of a mixed aqueous solution[J]. Chinese Physics Letters, 2011, 28(5): 056201.
- [12] LI J, ZHANG C, MA L, et al. Superlubricity achieved with mixtures of acids and glycerol[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2013, 29(1): 271-275.
- [13] KLEIN J, KUMACHEVA E, MAHALU D, et al. Reduction of frictional forces between solid surfaces bearing polymer brushes[J]. Nature, 1994, 370(6491): 634-636.
- ZENG Q F, DONG G N. Superlubricity behaviors of nitinol 60 alloy under oil lubrication[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(2): 354-359.
- [15] ZENG Q, DONG G, MARTIN J M. Green superlubricity of nitinol 60 alloy against steel in presence of castor oil[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 29992.

- [16] ZENG Q, YU F, DONG G. Superlubricity behaviors of Si3N4/DLC films under PAO oil with nano boron nitride additive lubrication[J]. Surface & Interface Analysis, 2014, 45(8): 1283-1290.
- [17] MSER M H. Theoretical studies of superlubricity[J]. Nanoscience & Technology, 2015, 31: 209-232.
- [18] 董光能,张宇军,毛军红,等. 超低摩擦的理论与实践[J]. 材料保护, 2008, 41(3): 44-49.
  DONG G N, ZHANG Y J, MAO J H, et al. Theory and practice of superlow friction[J]. Materials Protection, 2008, 41(3): 44-49 (in Chinese).
- [19] ZENG Q, ERYILMAZ O, ERDEMIR A. Analysis of plastic deformation in diamond like carbon films-steel substrate system with tribological tests[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(10): 3203-3212.
- [20] 曾群锋,于飞,董光能,等.工况参数对类金刚石膜摩擦学性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(4): 377-381.

ZENG Q F, YU F, DONG G N, et al. Growth and tribological property characterization of diamond-like-carbon films[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2013, 33(4): 377-381 (in Chinese).

- [21] ERDEMIR A, DONNET C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2006, 39(18): R311-R327.
- [22] ERDEMIR A, ERYILMAZ O L, FENSKE G. Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films, 2000, 18(4): 1987-1992.
- [23] MIYOSHI K, WU R L C, GARSCADDEN A, et al. Friction and wear of plasma-deposited diamond films[J]. Journal of Applied Physics, 1993, 74(7): 4446-4454.
- [24] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Materials Science & Engineering R Reports, 2002, 37(4-6): 129-281.
- [25] 熊党生, 李建亮, 秦永坤. 特种环境固体润滑涂层技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2016. XIONG D S, LI J L, QIN Y K. Solid lubricant coating technology under extreme environment[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2016 (in Chinese).
- [26] CHEN X, KATO T. Growth mechanism and composition of ultrasmooth a-C: H: Si films grown from energetic ions for superlubricity[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(4): 2143-2201.
- [27] NAKAZAWA H, MIURA S, KAMATA R, et al. Effects of pulse bias on structure and properties of silicon/nitrogen-incorporated diamond-like carbon films prepared by plasmaenhanced chemical vapor deposition[J]. Applied Surface Sci-

ence, 2013, 264(264): 625-632.

- [28] VOEVODIN A A, DONLEY M S, ZABINSKI J S. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings: a review[J]. Surface & Coatings Technology, 1997, 92(1-2): 42-49.
- [29] RONKAINEN H, KOSKINEN J, LIKONEN J, et al. Characterization of wear surfaces in dry sliding of steel and alumina on hydrogenated and hydrogen-free carbon films[J]. Diamond & Related Materials, 1994, 3(11-12): 1329-1336.
- [30] SPITSYN B V, BOUILOV L L, DERJAGUIN B V. Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces[J]. Journal of Crystal Growth, 1981, 52(1): 219-226.
- [31] ERDEMIR A. The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, S146-147(1): 292-297.
- [32] DONNET C, FONTAINE J, MOGNE T L, et al. Diamondlike carbon-based functionally gradient coatings for space tribology[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, S120-121(99): 548-554.
- [33] DONNET C, BELIN M, AUG J C, et al. Tribochemistry of diamond-like carbon coatings in various environments[J]. Surface & Coatings Technology, 1994, 68-69(94): 626-631.
- [34] DONNET C, MOGNE T L, PONSONNET L, et al. The respective role of oxygen and water vapor on the tribology of hydrogenated diamond-like carbon coatings[J]. Tribology Letters, 1998, 4(3-4): 259-265.
- [35] ERDEMIR A, ERYILMAZ O L, KIM S H. Effect of tribochemistry on lubricity of DLC films in hydrogen[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 257: 241-246.
- [36] ERDEMIR A, FONTAINE J, DONNET C. An overview of superlubricity in diamond-like carbon films [M]. New York: Springer US, 2008.
- [37] ZHAO F, LI H X, JI L, et al. Superlow friction behavior of Si-doped hydrogenated amorphous carbon film in water environment[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(8): 981-985.
- [38] ZHAO F, LI H, LI J, et al. Effect of microstructural evolution on mechanical and tribological properties of Ti-doped DLC films: How was an ultralow friction obtained?[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films, 2016, 34(3): 031504.
- [39] FREYMAN C A, CHEN Y, CHUNG Y W. Synthesis of carbon films with ultra-low friction in dry and humid air[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(1-2): 164-167.
- [40] KATO K, UMEHARA N, ADACHI K. Friction, wear and N2-lubrication of carbon nitride coatings: A review[J]. Wear, 2003, 254(11): 1062-1069.
- [41] KATO K, ADACHI K. 20-Superlubricity of CNx-coatings in

- [42] ENKE K, DIMIGEN H, HÜBSCH H. Frictional properties of diamondlike carbon layers[J]. Applied Physics Letters, 1980, 36(4): 291-292.
- [43] TAGAWA M, IKEMURA M, NAKAYAMA Y, et al. Effect of water adsorption on microtribological properties of hydrogenated diamond-like carbon films[J]. Tribology Letters, 2004, 17(3): 575-580.
- [44] SHUKLA N, SVEDBERG E, VEERDONK R J M V D, et al. Water adsorption on lubricated a-CH<sub>x</sub> in humid environments[J]. Tribology Letters, 2003, 15(1): 9-14.
- [45] ZHAO F, LI H, JI L, et al. Ti-DLC films with superior friction performance[J]. Diamond & Related Materials, 2010, 19(4): 342-349.
- [46] SUGIMOTO I, MIYAKE S. Oriented hydrocarbons transferred from a high performance lubricative amorphous C: H: Si film during sliding in a vacuum[J]. Applied Physics Letters, 1990, 56(19): 1868-1870.
- [47] FERN NDEZ A, FERN NDEZ-RAMOS C, S NCHEZ-L PEZ J C. Preparation, microstructural characterisation and tribological behaviour of CN<sub>x</sub> coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, S163-164(2): 527-534.
- [48] QI J, CHAN C Y, BELLO I, et al. Film thickness effects on mechanical and tribological properties of nitrogenated diamond-like carbon films[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 145(1-3): 38-43.
- [49] FONTAINE J, LOUBET J L, MOGNE T L, et al. Superlow friction of diamond-like carbon films: A relation to viscoplastic properties[J]. Tribology Letters, 2004, 17(4): 709-714.
- [50] 吴行阳,陈腾,葛宙,等.不同湿度条件下N、Si 共掺杂 DLC 膜的摩擦学性能研[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(4): 501-509.

WU X Y, CHEN T, GE Z, et al. Tribological properties of N and Si co-doped DLC films under different humidity conditions[J]. Tribology, 2017, 37(4): 501-509 (in Chinese).

- [51] PAPAKONSTANTINOU P, ZHAO J F, LEMOINE P, et al. The effects of Si incorporation on the electrochemical and nanomechanical properties of DLC thin films[J]. Diamond & Related Materials, 2002, 11(3): 1074-1080.
- [52] LEE S, KIM D S, RHEE S G, et al. Structure and optical properties of Si incorporated diamond-like carbon films deposited by r. f. plasma-assisted chemical vapor deposition[J]. Thin Solid Films, 2002, 341(1-2): 68-72.
- [53] ISEKI T, MORI H, HASEGAWA H, et al. Structural analysis of Si-containing diamond-like carbon[J]. Diamond & Related Materials, 2006, 15(4): 1004-1010.
- [54] 王松, 岳文, 李星亮, 等. 超低摩擦 WS<sub>2</sub>/W-DLC 固体润滑

薄膜的制备与性能[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(2): 159-163.

WANG S, YUE W, LI X L, et al. Fabrication, microstructure and properties of super-low friction WS<sub>2</sub>/W-DLC solid lubrication film[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2016, 37(2): 159-163 (in Chinese).

- [55] 谢红梅. 类金刚石薄膜的摩擦学特性研究进展[J]. 表面技术, 2011, 40(3): 90-93.
  XIE H M. Recent development of research on tribological properties of DLC films[J]. Surface Technology, 2011, 40(3): 90-93 (in Chinese).
- [56] 褚颖, 成艳, 郑玉峰, 等. PC 树脂上沉积 DLC 薄膜耐磨性 与透光性的研究[J]. 表面技术, 2010, 39(4): 1-4. CHU Y, CHENG Y, ZHENG Y F, et al. Abrasion resistance and transmittance of DLC films deposited on PC resin[J]. Surface Technology, 2010, 39(4): 1-4 (in Chinese).
- [57] VLADIMIROV A B, TRAKHTENBERG I S, RUBSHTEIN A P, et al. The effect of substrate and DLC morphology on the tribological properties coating[J]. Diamond & Related Materials, 2000, 9(3-6): 838-842.
- [58] ERDEMIR A, BINDAL C, FENSKE G R, et al. Tribological properties of hard carbon films on zirconia ceramics[J]. Tribology Transactions, 1995, 39(3): 735-744.
- [59] DONNET C. Advanced solid lubricant coatings for high vacuum environments[J]. Surface & Coatings Technology, 1996, 80(1-2): 151-156.
- [60] MIYAKE S, TAKAHASHI S, WATANABE I, et al. Friction and wear behavior of hard carbon films[J]. A S L E Transactions, 1987, 30(1): 121-127.
- [61] ENKE K. Some new results on the fabrication of and the mechanical, electrical and optical properties of i-carbon layers[J]. Thin Solid Films, 1981, 80(1): 227-234.
- [62] DONNET C, GRILL A. Friction control of diamond-like carbon coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 1997, S94-95(97): 456-462.
- [63] HEIMBERG J A, WAHL K J, SINGER I L, et al. Superlow friction behavior of diamond-like carbon coatings: Time and speed effects[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(17): 2449-2451.
- [64] ANDERSSON J, ERCK R A, ERDEMIR A. Frictional behavior of diamondlike carbon films in vacuum and under varying water vapor pressure[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, S163-164(2): 535-540.
- [65] KANO M. Super low friction of DLC applied to engine cam follower lubricated with ester-containing oil[J]. Tribology International, 2006, 39(12): 1682-1685.
- [66] BOUCHET M I D B, MATTA C, LE-MOGNE T, et al. Improved mixed and boundary lubrication with glycerol-dia-

mond technology[J]. Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces, 2007, 1(1): 28-32.

- [67] MATTA C, JOLYPOTTUZ L, DE B B, M. I, et al Superlubricity and tribochemistry of polyhydric alcohols[J]. Physical Review B Condensed Matter, 2008, 78(8): 085436.
- [68] LEE K Y, WEI R. Tribological characteristics of DLCcoated alumina at high temperatures[J]. Journal of Tribology, 2006, 128(4): 711-717.
- [69] 熊礼威, 彭环洋, 张莹, 等. 类金刚石薄膜的摩擦性能及其应用[J]. 表面技术, 2016, 45(1): 80-88.
  XIONG L W, PENG H Y, ZHANG Y, et al. Tribological properties and application of diamond-like carbon films[J].
  Surface Technology, 2016, 45(1): 80-88 (in Chinese).
- [70] LAN H, KATO T, LIU C. Molecular dynamics simulations of atomic-scale tribology between amorphous DLC and Si-DLC films[J]. Tribology International, 2011, 44(11): 1329-1332.
- [71] 沟引宁,黄楠,孙鸿. C/C 多层类金刚石薄膜的热稳定性研究[J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(6): 557-60.
  GOU Y N, HUANG N, SUN H. Thermal stability of C/C multi-layers[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2008, 28(6): 557-60 (in Chinese).
- [72] NIAKAN H, ZHANG C, HU Y, et al. Thermal stability of diamond-like carbon-MoS<sub>2</sub> thin films in different environments[J]. Thin Solid Films, 2014, 562(7): 244-249.
- [73] NOBILI L, GUGLIELMINI A. Thermal stability and mechanical properties of fluorinated diamond-like carbon coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 219(12): 144-1450.
- [74] JANTSCHNER O, FIELD S K, HOLEC D, et al. Origin of temperature-induced low friction of sputtered Si-containing amorphous carbon coatings[J]. Acta Materialia, 2015, 82: 437-446.
- [75] BANERJI A, BHOWMICK S, ALPAS A T. High temperature tribological behavior of W containing diamond-like carbon (DLC) coating against titanium alloys[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 241: 93-104.
- [76] DENG X, KOUSAKA H, TOKOROYAMA T, et al. Tribological behavior of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) coatings at elevated temperatures[J]. Tribology International, 2014, 75(5): 98-103.
- [77] ZENG Q F, ERYILMAZ O, ERDEMIR A. Superlubricity of the DLC films-related friction system at elevated temperature[J]. Rsc Advances, 2015, 5(113): 93147-93154.
- [78] JAHANMIR S, HESHMAT H, HESHMAT C. Evaluation of DLC coatings for high-temperature foil bearing applications[J]. Journal of Tribology, 2009, 131(1): 5-7.
- [79] DICKRELL P L, SAWYER W G, ERDEMIR A. Fractional

coverage model for the adsorption and removal of gas species and application to superlow friction diamond-like carbon[J]. Journal of Tribology, 2004, 126(3): 615-619.

- [80] LIU Y, ERDEMIR A, MELETIS E I. An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, S86-87(96): 564-568.
- [81] 崔龙辰. 类金刚石碳薄膜的摩擦行为与机理研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
   CUILC. The research on tribological behavior and mechanism of DLC films[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015 (in Chinese).
- [82] LIU Y, YU B, CAO Z, et al. Probing superlubricity stability of hydrogenated diamond-like carbon film by varying sliding velocity[J]. Applied Surface Science, 2018, 439: 976-982.
- [83] ZENG Q, ERDEMIR A, ERYLIMAZ O. Ultralow friction of ZrO<sub>2</sub> ball sliding against DLC films under various environments[J]. Applied Sciences, 2017, 7(9): 938.
- [84] BOWDEN F P, HANWELL A E. The friction of clean crystal surfaces[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1966, 295(1442): 233-43.
- [85] DERRY T E, MADIBA C C P, SELLSCHOP J P F. Oxygen and hydrogen on the surface of diamond[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 1983, 218(1-3): 559-562.
- [86] SU C, LIN J C. Thermal desorption of hydrogen from the diamond C(100) surface[J]. Surface Science, 1998, 406(1-3): 149-166.
- [87] ERDEMIR A, ERYILMAZ O. Achieving superlubricity in DLC films by controlling bulk, surface, and tribochemistry[J]. Friction, 2014, 2(2): 140-155.
- [88] LI H, XU T, WANG C, et al. Tribochemical effects on the friction and wear behaviors of a-C: H and a-C films in different environment[J]. Tribology International, 2007, 40(1): 132-138.
- [89] WANG L P, CUI L, LU Z, et al. Understanding the unusual friction behavior of hydrogen-free diamond-like carbon films in oxygen atmosphere by first-principles calculations[J]. Carbon, 2016, 100: 556-563.
- [90] PODGORNIK B, HREN D, VIŽINTIN J. Low-friction behaviour of boundary-lubricated diamond-like carbon coatings containing tungsten[J]. Thin Solid Films, 2005, 476(1): 92-100.
- [91] BARROS'BOUCHET M I D, MARTIN J M, LE-MOGNE T, et al. Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives[J]. Tribology International, 2005, 38(3): 257-264.

- [92] MARTIN J M, BOUCHET M I D B, MATTA C, et al. Gasphase lubrication of ta-C by glycerol and hydrogen peroxide. Experimental and computer modeling[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(11): 5003-5011.
- [93] YAN L, MELETIS E I. Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during sliding wear[J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(13): 3491-3495.
- [94] LIU Y, ERDEMIR A, MELETIS E I. An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 1996, S86-87(96): 564-568.
- [95] FINK J, M LLER-HEINZERLING T, PFL GER J, et al. Structure and bonding of hydrocarbon plasma generated carbon films: An electron energy loss study[J]. Solid State

Communications, 1983, 47(9): 687-691.

- [96] 郭晓光, 翟昌恒, 金洙吉, 等. 铁基作用下的金刚石石墨化研究[J]. 机械工程学报, 2015, 51(17): 162-168.
  GUO X G, ZHAI C H, JIN Z J, et al. The study of diamond graphitization under the action of iron-based catalyst[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2015, 51(17): 162-168 (in Chinese).
- [97] KUNZE T, POSSELT M, GEMMING S, et al. Wear, plasticity, and rehybridization in tetrahedral amorphous carbon[J]. Tribology Letters, 2014, 53(1): 119-126.
- [98] HARRIS S J, GOODWIN D G. Growth on the reconstructed diamond (100) surface[J]. Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(1): 23-28.

(责任编辑:黄艳斐)

•本刊讯•

# 第十二届国际摩擦学研讨年会"发动机工业中摩擦学"将于 2018 年 11 月召开

2018 年 11 月 5—7 日,由大连海事大学主办、会议组委会成员单位协办的第十二届国际摩擦学研讨年会"发动机工业中摩擦学"(12th International Annual Workshop on Tribology in Automotive Industry)将在大连召开。会议将邀请国内外相关工业界、研究机构和大学的专家教授,共同探讨发动机工业中的摩擦学问题,促进发动机工业的发展。会议形式包括特邀专家的学术报告和集中讨论。注册费为 2000 元/人, 食宿统一安排,住宿费自理。

国际摩擦学研讨年会"汽车和发动机工业中摩擦学"已连续举办了 11 届,会议组委会成员由 20 多名 国内外大学教授、公司和研究院所的专家组成。该系列会议始于 2005 年 9 月,在同济大学举办的"第一 届同济-朗瑞国际摩擦学研讨年会";至 2012 年,会议更名为"摩擦学在汽车和发动机工业中应用的国际研 讨年会";从 2016 年开始,会议又更名为国际摩擦学研讨年会"发动机工业中摩擦学"。组委会曾先后与 内燃机学会轴瓦分会、活塞环分会、摩擦学分会测试技术专委会等联合举办研讨会。目前,参会人员覆盖 国内外知名发动机及其零配件的设计、服务、生产单位及高等学校和研究所。

相关会议信息请关注后续通知,联系人:沈岩 shenyan@dlmu.edu.cn, 13998600452。

(大连海事大学徐久军教授供稿)