doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20190316001

# AISI 316L 表面氮化复合类金刚石涂层的 相结构及摩擦学性能

黄 振,郭媛媛,滕 越,杨 利,杨永杰,吴法宇 (辽宁科技大学表面工程中心,鞍山 114051)

**摘 要:**为提高类金刚石涂层与奥氏体不锈钢之间的结合强度,利用等离子体增强化学气相沉积技术分别在未处理和 氮化处理的 AISI 316L 表面沉积类金刚石 (DLC) 涂层,研究不同沉积温度下 DLC 及氮化复合 DLC 涂层的相结构与摩 擦学性能。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、拉曼光谱仪 (Raman) 表征涂层的相结构;采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察截面 形貌,并用 EDS 测量氮、碳元素的深度分布;采用纳米压痕仪、摩擦磨损试验机、超景深显微镜、划痕仪检测 DLC 涂层的摩擦学性能。结果表明:氮化复合 DLC 涂层的结合力和耐磨性优于 DLC 涂层;其中 100℃时,硬度和结 合力分别提高 25% 和 175%,综合性能最好。沉积 DLC 涂层的过程中,氮化层中氮原子因扩散而重新分布,使氮化层 的厚度增加,硬度梯度减缓,更有利于基体与 DLC 涂层间的过渡。

**关键词:** DLC 涂层; 扩展奥氏体; 相结构; 摩擦学性能; 膜基结合强度 **中图分类号:** TG174.44 **文献标志码:** A

文章编号:1007-9289(2019)05-0111-08

## Phase Structure and Tribological Properties of DLC Coatings Combined with Nitriding on Surface of AISI 316L

HUANG Zhen, GUO Yuanyuan, TENG Yue, YANG Li, YANG Yongjie, WU Fayu

(Surface Engineering Institute, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

**Abstract:** In order to improve the adhesion strength between diamond-like carbon (DLC) coatings and the austenitic stainless steels, DLC coatings were prepared on the surface of untreated and nitridied AISI 316L at different deposition temperatures by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technology. Phase structure and tribological properties of the coating were investigated. X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy were used to characterize the phase structure of the coatings. The cross-sectional morphology was observed by scanning electron microscope (SEM), and the depth distribution of nitrogen and carbon elements was measured by EDS. Nano-indentation instrument, friction and wear tester, 3D optical microscope and scratch tester were used to evaluate the tribological properties of DLC coatings. The results show that the adhesion strength and wear resistance of DLC coatings combined with nitriding are higher than that of the single DLC coatings. Deposited at 100 °C, accompanied by the best modification, the hardness and adhesion strength increases by 25% and 175%, respectively, and the comprehensive performance is the best. During the deposition of DLC coatings, the nitrogen atoms in the nitrided layer are re-distributed due to the diffusion, increasing the thickness of the nitrided layer and decreasing the gradient of hardness, which contributes to a better transition between the substrate and the DLC coatings. **Keywords:** DLC coatings; expanded austenite; phase structure; tribological properties; adhesion strength

收稿日期: 2019-03-16; 修回日期: 2019-09-07

通信作者:郭媛媛 (1983—),女 (汉),讲师,博士;研究方向:复合涂层的设计、制备和表征; E-mail: guoyuanyuan@ustl.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51502126); 辽宁科技大学省级重点实验室中心开放课题 (USTLKFSY201705); 辽宁科技大学青年基金 (2018QN12)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(51502126), Provincial Key Laboratory Open Project of USTL (USTLKFSY201705) and Youth Fund of USTL (2018QN12)

引用格式:黄振,郭媛媛,滕越,等. AISI 316L 表面氮化复合类金刚石涂层的相结构及摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(5): 111-118. HUANG Z, GUO Y Y, TENG Y, et al. Phase structure and tribological properties of DLC coatings combined with nitriding on surface of AISI 316L[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(5): 111-118.

#### 0 引 言

316L 奥氏体不锈钢由于其优良的抗腐蚀性能 和力学性能广泛应用于众多领域<sup>[1]</sup>。目前,奥氏体 不锈钢自身的特性已不能满足现代工业材料的技 术发展需求。为使奥氏体不锈钢更好适用于现代 工业需求,大量科研人员正致力于奥氏体不锈钢 表面改性的研究,使其能够在一些特殊领域得到 更好的摩擦学性能和耐腐蚀性能<sup>[2-3]</sup>。

DLC 涂层是由碳的 sp<sup>3</sup> 和 sp<sup>2</sup> 键杂化形成的不 定形单质材料,并且性能介于金刚石 (sp<sup>3</sup>) 和石墨 (sp<sup>2</sup>) 之间<sup>[4]</sup>,当 DLC 涂层的 sp<sup>3</sup> 键含量较多时, 涂层的硬度值增大, 耐磨性也相应提高[5-6]。然 而,由于 DLC 涂层与基质材料之间明显的物理性 能差异,导致涂层和基质材料之间的匹配程度 低,剥落情况严重。针对这一问题,可以从改变 基体性能、增加过渡层或降低 DLC 涂层的内应力 等方面入手。纪锡旺、许振华等[7]在基体上沉积 具有不同中间层 (Cr、TiAl、TiAlN、Cr/TiAl/ TiAIN)的 DLC 涂层,可以减轻涂层内应力并且获 得更高的结合强度,同时多种中间层导致界面差 异增大。M. Ikeyama 等<sup>[8]</sup> 在制备 DLC 涂层的试验 中, 掺杂 Si 元素提高了涂层与基体的结合强度, 但损失了涂层的模量和硬度。范有余<sup>[9]</sup>提出了"软 基体/承载层/塑性层/DLC"的复合涂层结构,并研 究了掺 Cr 的 DLC 涂层可有效降低 sp<sup>3</sup> 键含量,使 其内应力由 2.3 GPa 降至 0.628 GPa。以上解决方 法主要以降低 DLC 涂层内应力或增加多层过渡层 来提高软基体上 DLC 涂层的结合强度。

目前,一些文献已经报道了氮化复合 DLC 涂 层的相关研究<sup>[10-13]</sup>, E. L. Dalibón 等<sup>[11]</sup>在 316L 奥 氏体基体上进行氮化并沉积厚软金刚石涂层,盐 雾试验结果表明涂层的耐腐蚀性与氮化层和 DLC 涂层的结合强度相关。Ebrahimi M 等<sup>[13]</sup>通过 脉冲直流等离子体辅助化学气相沉积方法在 110 ℃ 下在碳氮化处理的 AISI 4140 钢上制备 DLC 涂 层,结果表明等离子体氮碳共渗改善了 DLC 涂层 对基体的结合力,且在 550 ℃ 条件下的 DLC 复 合涂层表现出更低的摩擦因数和磨损率。以上文 献研究焦点主要集中在不同的氮/碳化处理对 DLC 涂层与基体间结合性能的提高以及对力学性 能和耐蚀性能的影响,而未能说明氮/碳化是否可 以改变对 DLC 涂层的相结构以及氮/碳化层在沉积 DLC 涂层过程中是否发生了相结构的变化,而这些都直接影响复合涂层的性能。

文中采用低温等离子体辅助氮化 (Plasma assisted nitriding, PAN) 技术,在不锈钢表面形成 扩展奥氏体相 (yN),使硬度得到提高,从而改变 基质材料的表面性能,使其成为 DLC 涂层的承载 层,且减少多层结构带来的界面不匹配性;同 时,由于氮在不锈钢表面呈连续梯度分布,氮化 层的硬度渐变,使 DLC 涂层和基体间实现硬度梯 度的平缓过渡<sup>[14]</sup>,从而提高 DLC 涂层的表面性 能。对比研究了未处理和氮化处理奥氏体不锈钢 表面在不同温度下沉积 DLC 涂层的相结构和摩擦 学性能,同时研究了在 DLC 沉积过程中,温度对 氮化层中氮的再扩散行为的影响。

#### 1 试验与表征

#### 1.1 样品制备

试验选用 AISI 316L 作为基体材料,试样尺 寸 Φ30 mm×3 mm,其化学成分如表 1 所示。选择 不同型号砂纸打磨后抛光至镜面,放入酒精中用 超声波清洗 30 min,吹干酒精放入真空室。

表 1 316L 奥氏体不锈钢化学成分

Table 1	Chemical composition of 316L stainless steel					(w / %)	
Element	С	Si	Mn	Р	Ni	Cr	Мо
Content	0.14	0.44	1.35	0.015	8.137	15.84	1.327

采用低温等离子体氮化辅助技术对不锈钢表 面进行低温氮化预处理(见文献 [15])。氮化条件 为:灯丝电流 3×10 A,基体偏压-300 V,通人 N<sub>2</sub>流量为 200 mL/min,氮化时间 1 h。采用等离 子体化学气相沉积技术 (Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)在未处理和氮化处理的 试样表面沉积 DLC 涂层,设备装置如图 1 所示。 工艺参数为:反应气体 Ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 比为 1:3,气压 2.0 Pa,脉冲偏压为 3300 V,1200 Hz,脉宽 20 µm。 沉积温度分别为 50、100 和 150 ℃,沉积时间为 5 h。在沉积 DLC 的过程中,基片置于一个带有 两端开孔的网笼之中,网笼接高功率脉冲(High power plus, HPP)电源,得到高密度等离子体,而 处于悬浮电压下的基片,可有效避免高能粒子的 轰击作用。



1–Pulse power system; 2–Vacuum chamber; 3–Inflatable system; 4–Molecular pump; 5–Mechanical pump; 6–Control system; 7–Sample; 8–Plasma convergence network; 9–Sample frame; 10–Experimental gas

图 1 PECVD 设备示意图

Fig.1 Schematic diagram of PECVD reactor

## 1.2 涂层表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD) 表征氮化层的相结 构,计算 <sub>7</sub>N 晶格常数。采用 Zei-SIGMA HD 场发 射扫描电子显微镜,观察氮化层及 DLC 涂层的 横截面形貌。采用 Raman 光谱仪分析 DLC 涂层 的成分结构,并进行高斯拟合,得出 *I*<sub>D</sub>/*I*<sub>G</sub> 数据。 采用 G200 纳米压痕仪测定涂层硬度,测试 20 个 不同位置后取平均值。采用 MFT-4000 划痕仪测 试 DLC 涂层与基体氮化层的结合力,加载速度 100 N/min,加载力 100 N,划痕长度 5 mm。采 用 MS-T3001 型摩擦磨损试验仪进行摩擦学性能 测试,摩擦副为 ZrO<sub>2</sub> 球 (直径 3 mm),设定转速 200 r/min,载荷 400 g,测试时间 120 min。采用 VHX-500F 超景深显微镜观察 DLC 涂层和基体试 样的磨痕形貌。

## 2 结果与分析

#### 2.1 XRD 衍射图谱

由于 DLC 涂层是一种不定形碳膜,在 XRD 衍射图谱中没有出现相应的衍射峰,因此文中只 讨论奥氏体不锈钢基体和氮化处理的试样。基 体、氮化试样和氮化复合 DLC 涂层的 XRD 衍射 图,如图 2 所示。从图中可以明显看到基体为面 心立方的 y 相,分别在 43.50°和 50.58°出现 (111)和 (200)衍射峰,经过 1 h 氮化后, y 相衍射 峰消失,在 40.32°和 46.37°出现两个宽化的衍射 峰,这是由于氮固溶于奥氏体晶格间隙引起晶格 膨胀,使其晶面间距变大,衍射峰向低角度移 动,形成过饱和固溶体相 yN。由图还可以看出, YN(111) 衍射峰出现明显不对称,这是由于氮化层中氮浓度梯度过大造成的。该不对称性随着后续 DLC 涂层的沉积而变得不明显,这表明在后续 DLC 涂层的沉积过程中,N原子通过扩散进行了 重新分布,从而降低了氮化层的氮浓度梯度,这 在后续试验中也得到了验证。



图 2 基体、氮化层及氮化复合 DLC 涂层的 XRD 衍射图谱 Fig.2 XRD patterns of the substrate, nitrided layer and DLC coatings combined with nitriding

在不同温度下沉积 DLC 涂层后, yN 相 (111) 和 (200) 的衍射峰进一步向低角度偏移, 随着温度 的升高, 衍射峰左移程度先增加然后减小。根据 T.C zerwic 等的应力与应变关系模型<sup>[16-17]</sup>,经计算 奥氏体氮化后晶格常数为 0.3804 nm, 随后在 50 ℃ 和 100 ℃ 下沉积 DLC 涂层后,扩展奥氏体 晶格常数增加到 0.3864 nm 和 0.3867 nm, 这是由 于在沉积 DLC 涂层之前,对试样表面进行离子轰 击,在表面及近表面形成大量的缺陷,造成晶格 畸变增大,导致衍射峰左移;同时表面及近表面 的缺陷促使固溶在奥氏体晶格间隙中的 N 原子由 内向外反向扩散,引起表层氮浓度增加,也导致 衍射峰左移[18]。随着温度升高,这种反扩散明显 增强,因此衍射峰左移量增大。当温度达到 150 ℃, yN 的衍射峰左移程度减小。这是由于反 扩散的 N 原子能量增加, 与空位复合使晶格畸变 量降低,甚至扩散过来的高能 N 原子与其他元素 化合,形成了析出相,降低了 N 原子的固溶度, 从而使得衍射峰左移程度减小,晶格常数变为 0.3847 nm。由于该析出相晶粒尺寸较小,可能是 纳米级,导致 XRD 图谱中衍射信号弱,因此不易 被 XRD 检测发现[19]。

图 3 是氮化层及氮化复合 DLC 涂层的截面形 貌。图 3(a) 表现为典型的氮化层截面形貌,基体 与均一相的氮化层之间形成一条明显刻蚀线[20-21], 这是由于氮固溶后形成过饱和固溶体相与基体形 成相界,腐蚀后出现明显沟状界线。由图 3(b)~ (d) 可看出, DLC 涂层结构致密并且与氮化层结合 良好。氮化预处理的氮化层厚度仅为 2.1 μm, 沉 积 DLC 涂层后,由于氮原子的氮化层厚度明显增 加。在沉积 DLC 涂层过程中,氮化预处理的样品 在高脉冲偏压的作用下,受到强烈的离子轰击, 使表面活化,且温度升高,氮化层的氮原子向基 体内部进一步产生热化学扩散,使得氮化层厚度 相比原氮化层厚度增加了 4~7 µm 左右。在 150 ℃ 时, 增加的氮化层厚度小于 50 ℃ 和 100 ℃ 的试 样,这是由于一部分反向扩散的高能氮原子与其 它元素形成化合物析出,导致向内部扩散的氮原 子量减少,从而使得,氮化层厚度仅有 6.2 µm,而 50 °C 和 100 °C 样品的氮化层厚度为 9 µm 左右。

图 4 给出氮化层及氮化复合 DLC 涂层中氮和 碳元素随深度分布。由图 4(a) 可以看出,氮化层 中氮含量随深度分布符合等离子体辅助氮化的氮 浓度梯度分布规律,但由于氮化时间较短,没有



图 3 氮化层及氮化复合 DLC 涂层的截面形貌

Fig.3 Cross-sectional morphologies of the nitrided layer and DLC coatings combined with nitriding

出现明显"平台"。对图 3(a)中氮化层标定点 (1)进行 EDS 成分测试,氮的原子数分数为 37%。 复合 DLC 涂层试样中,氮化层的氮浓度分布出现 氮原子扩散"平台",相比原始氮化层,氮浓度梯 度减缓。图 4(b) 是氮化复合 DLC 涂层的碳含量深 度分布,随沉积温度升高,DLC 涂层厚度降低。 图 3(d)中标定点(2)的 C 的原子数分数达 90% 以 上,其他成分主要为 O(约 9%)和 Fe(1%)元素。 其中 O 元素是由于涂层在磨抛过程中被氧化而引 入的;而 Fe 等元素是基体中被溅射出来的原子随 碳原子一起沉积在 DLC 涂层中。



图 4 氮化层及氮化复合 DLC 涂层的元素含量分布 Fig.4 Depth profile of the elements for nitrided layer and DLC coatings combined with nitriding

#### 2.3 拉曼光谱

图 5(a)~(f) 分别是 50、100 和 150 ℃ 条件下 制备的 DLC 涂层和氮化复合 DLC 涂层的拉曼光 谱高斯拟合曲线。由图可见, DLC 涂层在 1350 cm<sup>-1</sup> 附近出现了一个 D 峰 (Disorder), 在 1580 cm<sup>-1</sup> 附 近出现了一个 G 峰 (Graphite), 分别代表无序细小 的石墨结构和层片 sp<sup>2</sup>的团簇结构,明显的双峰 结构区别于 DLC 涂层非晶结构的典型拉曼光谱特 征<sup>[22]</sup>,这是由于基体处于悬浮电位导致形成 DLC 的碳及碳氢离子的能量较低而形成较多的 sp<sup>2</sup>键而引起的。

图 6 给出拉曼光谱高斯拟合后 D 峰与 G 峰的



图 5 DLC 涂层及氮化复合 DLC 涂层的拉曼光谱高斯拟合曲线

Fig.5 Raman spectral Gaussian fitting curves of DLC coatings and DLC coatings combined with nitriding

I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>强度比值, *I*<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>用来定性分析 sp<sup>3</sup>键所占的 比例,比值越小,说明 sp<sup>3</sup>键含量越多。同时, G 峰峰位的升高会导致 sp<sup>2</sup>石墨相的提高。由 图 6 可以看出,DLC 涂层的 *I*<sub>D</sub>/*I*<sub>G</sub> 的比值均高于氮 化复合 DLC 涂层 (见图 6),这是因为氮化后,由 于间隙原子的固溶使晶格膨胀,造成不锈钢表面 出现"浮凸"增加了表面粗糙度<sup>[15]</sup>。当沉积 DLC 涂 层时,碳及碳氢粒子在表面的迁移受阻而保留较 高的能量,从而使得 sp<sup>3</sup>键含量增多。在 100 ℃ 时,氮化复合 DLC 涂层的 *I*<sub>D</sub>/*I*<sub>G</sub> 的比值最小为 2.78,其 sp<sup>3</sup>键含量最多,这与纳米硬度检测结果 一致。





Fig.6  $I_D/I_G$  of DLC coatings and DLC coatings combined with nitriding

## 2.4 DLC 涂层的硬度和结合力

图 7 是氮化复合 DLC 与 DLC 涂层表面硬度 随压入深度的关系曲线。从图 7 中可以清楚地看 出,氮化复合 DLC 涂层的硬度曲线高于 DLC 涂 层硬度曲线,这是由于氮化复合 DLC 涂层中高含 量的 sp<sup>3</sup>键引起的;另一方面由于氮化层具有一定 硬度,对膜层起到了支撑的作用,使 DLC 涂层硬 度值变高。选取 100~200 nm 之间 (小于涂层厚度 1/10 处)的硬度值代表涂层硬度,如图 8 所示。经 过氮化,在 50、100 和 150 ℃ 条件下沉积的 DLC 硬度值分别提高 8%、25% 和 17%。

表 2 是氮化复合 DLC 涂层和 DLC 涂层膜基





Fig.7 Hardness profile of DLC coatings and DLC coatings combined with nitriding





结合力。从表中可以看出, DLC 涂层的结合力随 温度升高先下降后升高。原因来自于两个方面: 一是由于 DLC 涂层与基体不锈钢之间热膨胀系数 差异而产生的残余压应力随温度升高而增大,高 的残余压应力会导致 DLC 涂层的结合力降低[23], 因此由 50 ℃ 到 100 ℃,涂层结合力降低;二是 由于温度升高到 150 ℃ 时,涂层中 sp<sup>3</sup> 键含量明 显降低,涂层与基体间的物理性差异(硬度和模 量)减小使得应力降低,因此150 ℃时膜基结合 力又有所提高。对比 DLC 涂层和复合涂层,不难 发现氮化复合涂层的结合力均优于 DLC 涂层,特 别是在 100 ℃ 时, 膜基结合力提高了 75%。这表 明对于高应力、高硬度的 DLC 涂层来说,氮化层 能有效起到缓解应力、降低硬度梯度从而提高结 合力的作用。对于150℃时,复合涂层的结合力 相比于单一涂层没有明显提高,除了该涂层自身 与基体物性差异较小外,氮化层与 DLC 涂层间的 析出物也是造成结合力低的原因。因此, 在较低 温度下沉积的 DLC,无析出的氮化层使得 DLC 涂层与基体获得最高的结合力 8.96 N。

表 2 DLC 涂层及氮化复合 DLC 涂层的结合力

Table 2 Adhesion of DLC coatings and DLC coatings combined with nitriding

Demogition temperature / %	Adheson / N		
Deposition temperature / C	PN+DLC	DLC	
50	8.96	4.08	
100	5.84	2.12	
150	5.45	5.15	

#### 2.5 磨擦磨损

图 9 和图 10 分别给出基体、DLC 涂层及氮化 复合 DLC 涂层的摩擦因数和磨痕形貌。从图 9 中 可以看出, DLC 涂层及 DLC 复合涂层的摩擦因 数在 0.2 以下,小于 316L 不锈钢基体的摩擦因数 0.5。涂层的摩擦因数主要受膜基结合力和表面粗 糙度两方面因素影响。无论是 DLC 涂层还是 DLC 复合涂层,当膜基结合力极低 (约 2 N)时, 如 100 ℃ 的 DLC 涂层, 摩擦因数由 0.2 迅速降低 到 0.1, 随后 (50 min 时) 涂层发生破裂并逐步剥 落,摩擦因数趋于基体一致,由图 10(b) 磨痕形貌 也可得到证实。当涂层结合力适中时(约4~5N) 时,涂层摩擦因数在10~20 min 内保持不变,但 随后少量磨屑的剥离起到了润滑作用,因此摩擦 因数降低至 0.1。其中 50 ℃ 的 DLC 涂层摩擦因 数逐步降低且波动较大;而对于100 ℃和150 ℃ 的氮化复合涂层,摩擦因数迅速下降且保持在稳 定值。一方面是由于氮化后表面出现浮凸,能有 效储存磨屑, 使摩擦因数迅速降低; 另一方面是 由于较硬的氮化层对 DLC 涂层提供有效的支撑 作用,因而摩擦因数较为平稳。当结合力较高 (约9N)时,涂层不易发生剥落,摩擦因数在测试 时间内由 0.2 小幅度下降至 0.16。因此, DLC 涂 层摩擦因数的变化趋势与膜基结合力密切相关,



图 9 DLC 涂层及氮化复合 DLC 涂层的摩擦因数

Fig.9 Friction coefficient of DLC coatings and DLC coatings combined with nitriding



(g) Substrate

图 10 DLC 涂层及氮化复合 DLC 涂层的磨痕形貌

Fig.10 Wear track morphologies of DLC coatings and DLC coatings combined with nitriding

通过设计涂层结构,选取适当的结合力能够最大 限度降低摩擦因数。同时,氮化后表面粗糙度增 大也对降低 DLC 涂层的摩擦因数起到积极作用。

从图 10 中可以看出,316L 不锈钢基体的磨 损主要为粘滞磨损,磨损过程中出现明显的剥 离,导致摩擦曲线波动较大。DLC 涂层的磨痕深 度和宽度明显低于基体,只有 100 ℃ 时除外,因 为此时涂层的结合力过低,这也表明提高膜基结 合力是决定涂层耐磨性的先决条件。相比于 100 ℃ 的 DLC 涂层,氮化复合 DLC 涂层的磨痕宽度和 深度均明显降低,耐磨性显著提高。同样,50 ℃ 条件下,相对于 DLC 涂层,DLC 复合涂层的耐磨 性也有所提高。而 150 ℃ 条件下,效果并不明显。 综上所述,对于硬涂层 (50 ℃ 和 100 ℃)来 说,硬度较高且梯度分布的氮化层对其起到支撑 和过渡作用,在提高膜基结合力的基础上能显著 提高涂层耐磨性,氮化层作为过渡层作用明显; 而对于硬度与基体相近的软涂层来说,过渡作用 并不明显。

## 3 结 论

(1) 沉积 DLC 过程中,氮原子向表面和基体 双向扩散,表面氮含量及氮化层厚度随之增加; 但当温度为 150 ℃ 时,一部分反向扩散的高能氮 原子与表面缺陷复合甚至析出,表面氮含量及氮 化层厚度降低。

(2) 氮化后表面粗糙度增加,有助于 DLC 涂 层中 sp<sup>3</sup>键的形成,同时较硬的氮化层为 DLC 提 供支撑作用,使不锈钢表面复合硬度提高。

(3)氮化复合 DLC 涂层的结合力均高于 DLC 涂层的结合力,氮化层为无氮化物析出相的 单一固溶体时,结合力可提高 175%。

(4) 增加氮化层结构有助于降低 DLC 涂层的 摩擦因数,当温度为 50 ℃ 和 100 ℃ 时,氮化复 合 DLC 涂层的耐磨性显著提高。

### 参考文献

58-68 (in Chinese).

- [1] 彭亚伟, 巩建鸣, 荣冬松, 等. 316L 奥氏体不锈钢低温表面 渗碳的数值分析[J]. 金属学报, 2015, 51(12): 1500-1506.
  PENG Y W, GONG J M, RONG D S, et al. Numerical analysis of low-temperature surface carburization for 316L austenitic stainless steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 51(12): 1500-1506 (in Chinese).
- [2] 林乃明,谢瑞珍,郭俊文,等.表面织构-离子氮化复合处理 改善316 不锈钢的摩擦学性能[J].中国表面工程,2016, 29(2): 58-68.
  LIN N M, XIE R Z, GUO J W, et al. Improvement in tribological property of 316 stainless steel via surface texturingplasma nitriding[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(2):
- [3] 李潇, 施雯, 张健, 等. 非平衡磁控溅射 CrTiAIN 涂层的耐腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2010, 23(3): 33-37.
  LI X, SHI W, ZHANG J, et al. The corrosion resistance properties of CrTiAIN coating by unbalanced magnetron sputtering[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(3): 33-37 (in Chinese).
- [4] 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. Tribological properties and application of diamond-like carbon film[J]. Surface Technology, 2016, 45(1): 80-88 (in Chinese).

[5] 曾群锋,刘官,董光能,等.类金刚石碳膜高温摩擦学性能的研究进展[J]. 真空科学与技术学报, 2014, 34(10): 1024-1029.

ZENG Q F, LIU G, DONG G N. Latest development of high-temperature tribological properties of diamond-like-carbon coatings[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2014, 34(10): 1024-1029 (in Chinese).

- [6] 吴雁,李艳峰,张而耕,等. PVD 涂层技术制备类金刚石涂 层及性能研究综述[J]. 表面技术, 2016, 45(8): 115-123.
  WU Y, LI Y F, ZHANG E G, et al. PVD coating technology preparation of diamond-like carbon film and its performance[J]. Surface Technology, 2016, 45(8): 115-123 (in Chinese).
- [7] 纪锡旺, 许振华, 何利民, 等. 中间层类型对类金刚石涂层
   界面结合性能和抗磨损能力的影响[J]. 真空, 2013, 50(6):
   1-6.

JI X W, XU Z H, HE L M, et al. Effects of different interlayers on the adhesion and wear resistance of diamond-like-carbon coatings[J]. Vacuum, 2013, 50(6): 1-6 (in Chinese).

- [8] IKEYAMA M, NAKAO S, MIYAGAWA Y, et al. Effects of Si content in DLC films on their friction and wear properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 191(1): 38-42.
- [9] 范有余. 类金刚石薄膜复合涂层结构设计研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.
   FAN Y Y. Research on the design of composite coating for diamond-like carbon films[D]. Beijing: University of

Chinese Academy of Sciences, 2013(in Chinese). [10] 刘一奇, 韩克昌, 林国强, 等. 等离子体增强电弧离子镀

- 1Cr17Ni2 不锈钢表面氮化/DLC 涂层复合改性研究[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(1): 100-105.
  LIU Y Q, HAN K C, LIN G Q, et al. Surface modification of 1Cr17Ni2 martensitic stainless steel by nitriding combined with diamond-like-carbon coating[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2017, 37(1): 100-105 (in Chinese).
- [11] DALIBON E L, ESCALADA L, SIMISON S, et al. Mechanical and corrosion behavior of thick and soft DLC coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 312: 101-109.
- [12] DALIBON E L, HEIM D, FORSICH C, et al. Mechanical behavior of nitrided 316L austenitic stainless steel coated with a:C-H-Si[J]. Procedia Materials Science, 2015, 9: 163-170.
- [13] EBRAHIMI M, MAHBOUBI F, NAIMI-JAMAL M R. Wear behavior of DLC film on plasma nitrocarburized AISI

4140 steel by pulsed DC PACVD: Effect of nitrocarburizing temperature[J]. Diamond & Related Materials, 2015, 52: 32-37.

- [14] 金犁, 潘应君. 离子氮化与物理气相沉积 TiN 复合处理研究[J]. 工具技术, 2007, 41(5): 24-28. JIN LI, PAN Y J. Research of complex coating of plasma nitriding and physical vapor deposition TiN[J]. Tool Engineering, 2007, 41(5): 24-28 (in Chinese).
- [15] 郭媛媛, 滕越, 高建波, 等. 脉冲偏压对低温氮化不锈钢表 面结构及摩擦学性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(9): 902-908.
  GUO Y Y, TENG Y, GAO J B, et al. Effect of pulse bias on microstructures and tribological properties of nitrided stainless steel[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2017, 37(9): 902-908 (in Chinese).
- [16] CZERWIEC T, HE H, SAKER A, et al. Reactive magnetron sputtering as a way to improve the knowledge of metastable fcc nitrogen solid solutions formed during plasma assisted nitriding of Inconel 690[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 174(3): 131-138.
- [17] HE H, ZOU J X, DONG C, et al. Stress induced anisotropic diffusion during plasma-assisted nitriding of a Ni-based alloy[J]. Materials Science Forum, 2005, 475-479: 3669-3672.
- [18] MARTINAVICIUS A, ABRASONIS G, MOLLER W, et al. Anisotropic ion-enhanced diffusion during ion nitriding of single crystalline austenitic stainless steel[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(9): 93502-0.
- [19] MANFRIDINI A, GODOY G, SANTOS L. Structural characterization of plasma nitrided interstitial-free steel at different temperatures by SEM, XRD and Rietveld method[J]. Journal of Materials Research & Technology, 2017, 6(1): 65-70.
- [20] BORGIOLI F, FOSSATI A, GALVANETTO E, et al. Glowdischarge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(7): 2474-2480.
- [21] YETIM A F, YAZICI M. Wear resistance and non-magnetic layer formation on 316L implant material with plasma nitriding[J]. Journal of Bionic Engineering, 2014, 11(4): 620-629.
- [22] 李刘合,夏立芳,张海泉,等. 类金刚石碳膜的摩擦学特性 及其研究进展[J]. 摩擦学学报, 2001(1): 76-80.
  LI L H, XIA L F, ZHANG H Q, et al. Tribological properties and the current state of tribological investigation of diamond-like carbon films[J]. Tribology, 2001(1): 76-80 (in Chinese).
- [23] EBRAHIMI M, MAHBOUBI F, NAIMI-JAMAL M R. RSM base study of the effect of deposition temperature and hydrogen flow on the wear behavior of DLC films[J]. Tribology International, 2015, 91: 23-31.