

类金刚石薄膜的摩擦性能及其应用

熊礼威^{1,2}, 彭环洋^{1,2}, 张莹^{1,2}, 汪建华^{1,2}, 崔晓慧^{1,2}

(1. 武汉工程大学 材料科学与工程学院, 武汉 430074;

2. 等离子体化学与新材料湖北省重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 首先从成键结构的角度分析了 DLC 薄膜摩擦性能的由来, 然后分别从 DLC 薄膜的沉积工艺(包括制备方法、气源种类和掺杂元素)、摩擦环境条件和基底材料选择等三方面入手, 讨论了影响 DLC 薄膜摩擦性能的主要因素及其影响规律。经过总结发现, 通过调节 DLC 薄膜的沉积工艺可以改变 DLC 薄膜中 sp^2 杂化碳的含量以及氢的含量, 进而影响 DLC 薄膜的摩擦性能; 真空、惰性气体和低湿环境有利于获得更好的摩擦效果; 过渡层和偏压有利于提高 DLC 薄膜与基底之间的附着力, 其摩擦性能也会得到提升。最后对 DLC 薄膜在机械加工及耐磨器件、光学和电子保护以及生物医学领域的应用进行了综述, 并对应用过程中存在的两大问题——DLC 薄膜的内应力和热稳定性进行了分析, 归纳了一些具体的解决方案, 并对 DLC 薄膜的发展趋势进行了展望。

关键词: 类金刚石薄膜; 摩擦性能; 摩擦系数; 固体润滑薄膜; 附着力

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2016)01-0080-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.01.013

Tribological Properties and Application of Diamond-like Carbon Film

XIONG Li-wei^{1,2}, PENG Huan-yang^{1,2}, ZHANG Ying^{1,2}, WANG Jian-hua^{1,2}, CUI Xiao-hui^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT: First of all, the origin of the DLC film friction performance was analyzed from the point of bonding structure, and then the main factors of friction properties of diamond films and the influencing law were discussed from the three aspects: deposition process of DLC films (including the preparation method, the type of the gas source and doping elements), friction environmental conditions and substrate materials. It was concluded that: the content of sp^2 in the carbon and the hydrogen content in the DLC film could be changed by adjusting the deposition process of DLC films, and then the tribological properties of the DLC films were influenced; vacuum, inert gas and low humidity environment were beneficial to better friction performance; the transition layer and the bias could improve the adhesion between the DLC film and the substrate, and enhance the friction performance. At last, the paper reviewed the applications of DLC films in mechanical processing and wear resistance, optical and electronic protection, analyzed the two major problems in the application process, namely, the internal stress and thermal stability of DLC film, and summa-

收稿日期: 2015-09-23; 修订日期: 2015-11-06

Received: 2015-09-23; Revised: 2015-11-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51402220); 武汉工程大学青年基金(Q201401)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51402220) and Youth Fund of Wuhan Institute of Technology (Q201401)

作者简介: 熊礼威(1983—), 男, 湖北仙桃人, 博士, 副教授, 主要研究方向为低温等离子技术与薄膜材料。

Biography: XIONG Li-wei (1983—), Male, from Xiantao, Hubei, Ph. D., Associate professor, Research focus: low temperature plasma technology and thin film materials.

rized the corresponding solutions. The development trend of DLC films was prospected as well.

KEY WORDS: diamond-like carbon film; tribological properties; friction coefficient; solid lubricating film; adhesion

类金刚石(Diamond-like Carbon, DLC)薄膜是一种亚稳态的非晶碳膜,其包含的碳原子轨道进行 sp^2 和 sp^3 两种杂化相结合,因此它兼具了金刚石和石墨的一些优良特性,如较高的硬度、良好的化学稳定性及生物兼容性、优良的红外透光性能、超低的摩擦系数和极好的耐磨性能^[1-5],在轴承、齿轮、磁盘保护膜及微机电系统(Micro Electro Mechanical System, MEMS)等方面取得了广泛应用^[6-11]。由于DLC薄膜的制备条件要求比金刚石薄膜低得多,目前DLC薄膜在很多应用领域正逐步取代金刚石薄膜。

从1971年Aisenberg等^[12]首次以离子束沉积法制备DLC薄膜以来,研究人员在DLC薄膜的制备技术方面已经取得了很多成果。目前DLC薄膜的主要制备方法有等离子体辅助化学气相沉积(Plasma Auxiliary Chemical Vapor Deposition, PACVD)^[1]、等离子体增强化学气相沉积(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)^[13]和脉冲激光沉积(Pulse Laser Deposition, PLD)^[14]。

文中主要总结了DLC薄膜的特殊结构及其摩擦性能影响因素,归纳了近年来DLC薄膜在摩擦学领域的相关应用,分析了DLC膜应用中存在的相关问题及其解决方案,并对DLC薄膜在摩擦学领域的发展趋势进行了展望。

1 类金刚石薄膜的结构

随着碳原子之间的结合杂化方式的不同,碳原子最终生成的杂化轨道也会不同:在金刚石中C原子轨道进行 sp^3 杂化;在石墨中C原子轨道进行 sp^2 杂化形成共价键;在类金刚石薄膜中C原子轨道则是以 sp^3 和 sp^2 两种杂化形式相结合,生成的无定形碳处于亚稳定态,包含的非晶碳性质范围很宽,可以兼具金刚石和石墨的优良特性。因此,DLC薄膜是一种长程无序的非晶材料,有些DLC薄膜中还含有H等杂质,可以形成一定数量的C—H键^[15-16],这有助于提升其摩擦性能。

根据薄膜中 sp^3 杂化碳的含量和是否含有氢,类金刚石(DLC)薄膜可分为两类:一类是非晶碳膜,其薄膜中 sp^3 杂化碳原子的质量分数在85%以上,基本没有氢,记为Ta: α -C;另一类是非晶含氢碳膜,其薄

膜中 sp^3 杂化碳原子的质量分数不超过50%,记为Ta: α -C—H^[17]。对于 sp^3 杂化的碳原子含量较低的薄膜则分别记为 α -C和 α -C—H。DLC薄膜中C原子轨道的 sp^3 杂化结构决定了薄膜具有很多与金刚石薄膜类似的性质,譬如极好的耐磨性,Ta: α -C—H具有较高的强度等^[18-21],而其中C原子轨道的 sp^2 杂化结构赋予DLC薄膜较好的润滑特性^[18-21]。

2 影响类金刚石薄膜摩擦性能的因素

DLC薄膜在结构上属于无定形碳,由 sp^2 杂化和 sp^3 杂化组成,薄膜中的 sp^3 杂化结构决定了薄膜具有很多与金刚石薄膜类似的性质,譬如耐磨性强、低的摩擦系数等,同时由于薄膜中含有 sp^2 杂化结构,其制备条件比金刚石薄膜简单得多。DLC薄膜的摩擦磨损的过程非常复杂,对其过程的研究具有重要的意义,其摩擦学特性还受到各方面因素的影响。

2.1 制备方法的影响

不同制备方法制得的DLC薄膜摩擦性能存在较大差异。杨卫玉^[16]等在利用IBED法制备DLC薄膜时,采用增大离子能量和离子束束流,最后结果显示DLC薄膜的显微硬度明显增大,摩擦系数降低,薄膜的寿命大大提高。Liang等^[22]采用真空阴极电弧沉积法在TiC上沉积DLC薄膜,通过调整 C_2H_2 流量控制TiC的晶粒尺寸。当 C_2H_2 流量从 $60\text{ cm}^3/\text{min}$ 增加到 $151\text{ cm}^3/\text{min}$ 时,TiC的晶粒尺寸从 14.1 nm 降到 3.2 nm ,最后通过纳米压痕测量计算得到其最小摩擦系数为0.05。任妮等^[23]采用脉冲电弧离子镀的方法在镍钛合金基片上镀无氢DLC薄膜,实验表明,DLC薄膜的减摩效果非常显著,而且抗磨损能力非常好。杨永亮等^[24]应用射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)方法在Si基底上沉积硅掺杂DLC膜,结果表明,随着甲基硅烷气流量的增加,表面粗糙度降低为 0.566 nm ,薄膜的内应力为 12.6 GPa 。Kumar等^[25]采用PACVD方法在316不锈钢上制备类金刚石薄膜,DLC薄膜在 -100 V 偏压时摩擦系数小于0.05,这与 sp^2 杂化碳以及氢的含量有密切联系。

2.2 气源的影响

利用PECVD法制备DLC薄膜时多采用碳氢化

合物(如 CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 等)为气源,而不同气源组成对制备的 DLC 薄膜摩擦磨损特性影响较大。Erdemir^[26-27]等发现在 N_2 作为保护气体的情况下, CH_4 , C_2H_6 及不同比例的 H/C 制得的 DLC 薄膜摩擦系数大不相同,在等离子体气源中 H/C 的比例越高, DLC 薄膜的摩擦系数越低。张伟等^[28]以 C_6H_6 为气源,应用直流偏压等离子增强化学气相沉积 DLC 薄膜,发现随着偏压的增加,摩擦系数略有升高,抗磨性能明显下降。Clay 等^[29]研究三组气源对 DLC 薄膜摩擦性能的影响,结果发现 CH_4/Ar 和 CH_4/He 这两组制备 DLC 薄膜的摩擦性能优异,而 CH_4/N_2 的摩擦性能较差。

2.3 掺杂元素的影响

很多学者希望通过在 DLC 薄膜中掺杂不同元素来提高热稳定性,改善膜层的力学性能和摩擦学性能。Zhang 等^[28]应用离子束沉积在制备 DLC 薄膜时掺入 B,结果显示掺杂 B 的 DLC 薄膜中 sp^3 含量增加,薄膜的硬度和弹性模量都增加,降低了表面粗糙度和摩擦系数,表现了较好的力学性能和摩擦学特性。Wu 等^[30]在研究掺杂 Cr 对 DLC 薄膜摩擦性能的影响时,发现 Cr 元素的渗入会导致 DLC 薄膜的耐腐蚀性能增加,同时可以提高 sp^3/sp^2 比值到 0.75,并降低了摩擦系数。柳翠等^[31]通过金属离子注入法在 DLC 薄膜中掺入 Ti,发现 Ti 掺杂后膜层表面变得光滑,膜层化学结构中的 sp^3 组分明显减少,硬度从 14 GPa 上升到 20 GPa,摩擦系数远低于未掺杂膜层。牛芳等^[32]采用电化学沉积方法制备了掺杂镍含氢 DLC 膜,结果发现含镍的纳米颗粒能够均匀地分散在非晶碳网格中,有更多纯的 sp^2 杂化碳原子产生,这有助于提高类金刚石薄膜耐磨抗磨性。Bhowmick 等^[33]使用偏压磁控溅射方法制备了硅掺杂类金刚石薄膜,最终沉积的 Si-DLC 薄膜的摩擦系数为 0.17,磨损率为 $2.86 \times 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。以上实验均表明,碳碳键结合的方式和氢的含量对 DLC 薄膜的摩擦性能都有影响。

2.4 摩擦环境的影响

环境摩擦对 DLC 薄膜的摩擦学性能影响显著,研究表明, DLC 薄膜在大气环境和高湿度环境条件下,其摩擦系数和磨损率都较高,而在真空或惰性气体条件下,摩擦系数和磨损率都表现出非常低。这主要是由于环境中的氧、水与膜层表面在接触过程中发生摩擦化学反应所致^[28]。Zhang 等^[34-35]比较系统地

研究了在大气环境、高湿度(95%)的大气环境、 O_2 、 N_2 和真空下 DLC 薄膜摩擦系数的变化规律,研究表明,当摩擦环境条件分别为真空、高湿度(湿度大于 95%)大气、 O_2 、大气(湿度 4%)、 N_2 时, DLC 薄膜的摩擦系数分别为 0.15, 0.15, 0.11, 0.08, 0.04, 摩擦系数逐渐下降。Erdemir^[36-37]等在不同环境气氛下对 DLC 薄膜的摩擦学性能进行测试,薄膜的摩擦系数随湿度的升高而增大,这表明膜层表面的水分对薄膜会产生不利的影响。Sen 等^[38]在 DLC 膜层中加入 Si, F, O, H 等元素,然后在真空度为 $6.5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、相对湿度为 39% 条件下测试摩擦性能,测得其摩擦系数小于 0.08。

2.5 基底材料的影响

不同的基底材料在与 DLC 膜接触时匹配度都不一样,导致类金刚石薄膜在高速、高温使用过程中的摩擦性能也不一样。目前使用较多的基底材料为各种金属(不锈钢、Al、Ti、Cr 等)、硬质合金、非金属等。郑锦华等^[39]采用 PECVD 的方法在不同的基材(Ti, Ti-6Al-4V, S45C, SKH51)上沉积 DLC 膜,并且在基材和膜层之间沉积一层过渡层 a-Si:H。结果发现,有过渡层的 DLC 薄膜比未沉积过渡层的附着力要强,摩擦实验时, DLC 膜层被完全磨损并且没有发生剥离现象,其摩擦系数在 0.1 ~ 0.15 之间。谭笛等^[40]在 CoCrMo 合金表面沉积钨、钛掺杂类金刚石薄膜,研究发现 W-DLC 与基底的结合力和摩擦性能优于 Ti-DLC,通过 DLC 膜层的处理,摩擦系数从 0.578 降到 0.2 以下,其磨损率降低了两个数量级,极大提高了 CoCrMo 合金的摩擦性能。Yu 等^[41]采用多离子束辅助法在 AISI 440 不锈钢基底上沉积 Ag-DLC 多层薄膜, Ag 的质量分数在 4.3% ~ 10.6% 之间时 DLC 膜具有优异的减摩抗磨特性。原因是类金刚石薄膜中 sp^3 杂化的碳原子与纳米银颗粒相互作用的结果,与没有 DLC 膜层做磨损测试对比发现,沉积 DLC 梯度层体积磨损率减少 50%。Zou 等^[42]使用电弧离子镀在 2024 铝合金上沉积 DLC 薄膜,发现在 -100 V 偏压条件下膜层硬度可达 280 GPa,并表现出稳定和较低的摩擦系数。

3 类金刚石薄膜的摩擦学应用

DLC 薄膜作为新型的硬质薄膜材料,与一般的普通的摩擦材料相比具有一系列优异的性能,如硬度

高、耐磨性周期长、优异的润滑效果、热导率高、电阻率高、光学透明性好、良好的化学惰性等,在机械、微电子、光学、热学、声学、医学等领域具有极好的应用前景^[43-46]。

3.1 机械加工及耐磨器件

现在的微型钻头上很多都使用 DLC 薄膜作为其耐磨涂层^[47],利用 DLC 薄膜的低温沉积优势以及优异的摩擦特性,可以在不影响钻头本体机械强度的前提下,大大提高钻头的钻孔精度,并延长其使用寿命,从而缩短了生产周期,极大地提高了集成电路板的生产效率。美国 IBM 公司在微型钻头上镀制 DLC 薄膜,镀膜后的钻头在线路板上钻微细孔时速度可提高 50%,钻头的使用寿命可延长 5 倍,加工成本则降低了 50%。

将 DLC 薄膜镀在模具^[48]和工具上之后,模具和工具的摩擦系数明显降低,切削高硅铝合金的寿命可大大提高。Saha 等^[49]采用磁控溅射法在砷硅模具上沉积类金刚石薄膜,并通入氮气研究其摩擦学性能,结果发现氮气流量在 $5\times10^{-6}\sim25\times10^{-6}\text{ m}^3/\text{min}$ 范围内,模具表面粗糙度从 3.8 nm 增加到 7.8 nm,但模具的摩擦系数随氮气流量的增加而减小。在镀锌钢板的深冲模具上沉积 DLC 薄膜,如图 1 所示,实践表明,在不使用润滑剂的情况下镀有掺 W 的 DLC 薄膜的模具经同样次数的深冲后,表面质量明显优于未镀膜的模具^[50],Banerji 等^[51]在 Ti6Al4V 合金模具上沉积 W-

DLC,测试钨掺杂 DLC 薄膜在 100 ℃ 时摩擦系数在 0.46 ~ 0.54 之间;当温度上升到 400 ℃ 时,其摩擦系数降到 0.07,原因是 W-DLC 膜中形成了 WO_3 层。图 1 中镀有 DLC 的粉末冶金模具的使用寿命可提高 4 倍,这一特性在直径小于 10 mm 的道具上尤为突出^[52]。

汽车零件磨损已经成为现代汽车工业的热门话题,其中磨损较为严重的汽车零件为气门挺杆^[53]、滚针(珠)、喷油嘴和活塞销等。汽车零件的耐磨损研究已经成为汽车工业的重中之重,许多学者尝试将 DLC 薄膜沉积在汽车发动机部件等易磨损的机械零部件上(如图 2 所示),发现这些零件的摩擦系数都会降低^[54-57]。其中,镀有 DLC 薄膜的气门挺杆减少磨损、提高燃效,滚针(珠)和喷油嘴的耐磨性和耐腐蚀性都有所提高,活塞销的润滑效果也明显改善。同时,DLC 薄膜也经常应用于高档摩托车的前插套筒上,利用其低摩擦提高摩托车对路面信息的反应能力,从而提高摩托车的减震减压效果。由日本精工(NSK)开发的 DLC 膜防干摩擦轴承,应用于机械的轻负荷部位及润滑条件差的部位,可使机械实现稳定运转并延长维护间隔时间。Mobarak 等^[58]在发动机



图 1 镀有类金刚石薄膜的模具
Fig. 1 Molds coated by diamond-like films



图 2 经过类金刚石膜处理的各种汽车零部件
Fig. 2 Different kinds of auto parts deposited by diamond-like films

活动零部件中加入类金刚石涂层作为润滑剂,结果表明,在不锈钢表面加入氢化非晶 DLC 提高了其摩擦磨损性能,延长了发动机的寿命。

此外,由于 DLC 薄膜具有较低的摩擦系数,其比一般的液体润滑剂更适用于高温、高真空、清洁要求高的环境中,更能满足航天及航空材料的要求^[17]。

3.2 光学和电子保护

类金刚石膜具有抗磨损和化学稳定性,可作为一些光学组件和电子产品的保护膜。在保证光学组件的光学性能的同时,无色透明的 DLC 薄膜可以明显地改善组件的抗磨性和抗蚀性,现已被广泛用作光学透镜、手表表盘、眼镜片以及汽车挡风玻璃等的保护膜。Meškinis 等^[59]采用脉冲磁控溅射法制备含铜 DLC 膜,经过吸收光谱分析发现,随着铜含量的增加,含铜 DLC 薄膜在 600 ~ 700 nm 范围内红移增加,此时具有最大的等离子体共振效应,另外,膜层中铜含量在 30% ~ 50% 范围内实际光学性能达到最好。DLC 薄膜可作为锗光学镜片,在硅太阳能电池上作为增透膜和保护层,红外光学透镜上的 DLC 薄膜可以起到减反射和保护作用。Duyar 等^[60]研究工作压力对 DLC 膜光学性质的影响,当工作压力为 0.266 ~ 6.65 Pa 时, sp^3/sp^2 比值从 0.51 增加到 2.81,但在 550 nm 可见光测试其折射率发现 DLC 膜的折射率从 2.4 下降到 1.6,具有很强的增透作用。在硬盘上和磁头上镀 DLC 薄膜可消除盘与头之间在启动—停止过程中的粘着,减小磁带记录头和传送导杆的磨损,防止金属膜记录带氧化^[61]。纳峰科技私人有限公司利用 FCVA 真空镀膜技术制备的类金刚石膜层硬度达 92HRC、摩擦系数为 0.08、光洁度非常好,广泛应用 IT 硬盘磁头及介质膜的镀膜。

3.3 生物医学方面的应用^[62]

由于 DLC 薄膜优良的生物兼容性,在人工心脏瓣膜金属环上沉积一层 DLC 薄膜,可大大改善瓣膜的生物兼容性^[63]。无毒的 DLC 薄膜不受液体侵蚀,在人工关节转动部位上的膜层不会因摩擦产生磨损,更不会与肌肉发生反应,可大幅度提高人工关节的使用寿命。Rubstein 等^[64]研究了植入体与宿主骨干之间结合强度的关系,采用 PVD 沉积技术制备多孔钛 DLC 薄膜,研究表明,在 4 周后 3 组天然骨的拉伸强度和新生骨的组织强度之比为 0.39,0.57,0.52,植入人体的多孔钛周边有新生骨产生,16 周后其比值变

化为 0.46,0.70 和 0.58,52 周后,DLC 膜层处有 2/3 新生骨组织生成,最后得出多孔钛 DLC 膜具有很好的生物兼容性,可以推荐临床试验。

4 类金刚石膜应用存在的问题及解决方案

4.1 DLC 薄膜的内应力

DLC 膜层内部存在很大的内应力,目前减小膜层内应力的主要方法有退火法、掺杂、沉积梯度膜、加偏压等。

1) DLC 膜经过退火处理后,膜层中金刚石结构在局部范围内的有序度明显增加,这种亚稳态结构逐渐向稳态结构发生转变,并且在 1 nm 或稍大点的范围内这种有序性体积在增加,其分布为各向异性。另外退火使膜层中 sp^2 相的含量减少,最终导致 DLC 膜层的内应力减小,退火也可以增加 DLC 膜层的摩擦性能。曾群锋等^[65]采用非平衡磁控溅射在不锈钢和氮化硅陶瓷上沉积类金刚石薄膜,然后在 400 °C 下退火,此时 DLC 膜层的摩擦系数和磨损率最低。

2) 金属掺杂 DLC 薄膜可以改善摩擦特性,降低内应力,提高基底与膜层之间的附着力。高功申等^[66]利用磁控溅射制备钛掺杂 DLC 膜,发现 Ti 的体积分数在 23% 时,DLC 膜的磨损率和内应力最低,随着 Ti 含量的增加,其内应力在逐渐变大,摩擦系数也在逐渐增大。

3) 在基底与 DLC 膜层之间沉积过渡层,可以有效地改善膜层的内应力。过渡层也分为几种,Si 的化合物或 Si、金属或金属碳化物、复合 DLC 膜层等。聂朝胤等^[67]先在 Ti 基上沉积 Ti-DLC 复合交替、不同厚度的过渡层,然后在最上层沉积金属掺杂 DLC 膜,这样形成的梯度膜层不仅提高了附着力,其内部的缓冲层有力地改善了内应力的问题。

4) 一般在加偏压条件下,沉积薄膜有效的粒子增加,膜层中 C 原子轨道杂化形成的 sp^3 相含量会增加,这样也可以有效地改善薄膜的内应力。Hideki 等^[68]在沉积 Si-N-DLC 薄膜时使用脉冲偏压,结果发现,随着硅和氮体积分数的增加,薄膜的内应力减小,基体的结合强度明显增大。偏压有效地抑制了颗粒的形成,进一步增加了薄膜的粘合强度,增加偏压的 DLC 薄膜摩擦系数远比没有增加偏压的摩擦系数低得多。

4.2 DLC 薄膜的热稳定性

工件表面的 DLC 薄膜在高速高温工作的条件下热稳定性差,比如,刀具在高速切割的过程中,其韧部的温度可达几百摄氏度以上,其膜层很容易剥离应用工具的表面,可以掺杂、退火或制备多层膜的方法改善其热稳定性。沟引宁等^[69]在硅片表面沉积 C/C 多层 DLC 膜,结果发现,DLC 多层膜在 400 ℃ 时具有较好的热稳定性。Niakan 等^[70]使用偏离子束沉积技术制备 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,复合层具有较高的热稳定性。Nobili 等^[71]以乙炔和四氟化碳为原料制备 DLC 薄膜,发现 DLC 薄膜硬度随着 F 含量的增加而减小,F 的体积分数在 12% 时与基体附着力较好,通过 500 ℃ 退火处理后其热稳定性很好。

5 结语

综上所述,DLC 薄膜作为新型的功能材料,其兼具了金刚石和石墨的优良特性,现已初步显示了其广泛应用的美好前景。DLC 薄膜摩擦学性能的应用受到很多因素的影响,环境因素、制备方法、基底材料、气源都对类金刚石的摩擦性能影响较大,如何在实际生产和应用中控制好这些影响因素将是 DLC 薄膜应用到生活中的重中之重。

目前 DLC 薄膜在工业应用中还存在一些问题,如膜层与衬底的适应性差、膜层在高温情况下不稳定、制备大面积膜层的均匀性不够等,如果上述问题能够得到解决,类金刚石薄膜的广泛应用便指日可待。

参考文献

- [1] OKUBO H, TSUBOI R, SASAKI S. Frictional Properties of DLC Films in Low-pressure Hydrogen Conditions [J]. Wear, 2015, 340/341: 2—8.
- [2] ARSLAN A, MASJUKI H H, VARMA M, et al. Effects of Texture Diameter and Depth on the Tribological Performance of DLC Coating under Lubricated Sliding Condition [J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 1135—1149.
- [3] LOVE C A, COOK R B, HARVEY T J, et al. Diamond-like Carbon Coatings for Potential Application in Biological Implants—A Review [J]. Tribology International, 2013, 63: 141—150.
- [4] POLAKI S R, KUMARN, GANESANK, et al. Tribological Behavior of Hydrogenated DLC Film: Chemical and Physical Transformations at Nano-scale [J]. Wear, 2015, 338: 105—113.
- [5] MODABBERASL A, KAMELI P, RANJBAR M, et al. Fabrication of DLC Thin Films with Improved Diamond-like Carbon Character by the Application of External Magnetic Field [J]. Carbon, 2015, 94: 485—493.
- [6] MA K D, YANG G B, YU L G, et al. Synthesis and Characterization of Nickel-doped Diamond-like Carbon Film Electrodeposited at a Low Voltage [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204: 2546—2550.
- [7] YUE W, GAO X C, WANG S, et al. Microstructure and Tribological Behavior of Sulfurized W-doped Diamond-like Carbon film [J]. Transaction of Materials and Heat Treatment, 2012, 33: 121—125.
- [8] WU B, LI J, ZHANG J Y, et al. Fabrication and Properties of Tappet with Diamond-like Carbon film [J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2013, 43: 51—55.
- [9] MINN M, SINHA S K. Tribological of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Film on Si Substrate with Chromium Nitride, Titanium Nitride and Diamond-like Carbon as Intermediate Layers [J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 3830—3836.
- [10] SHINJI F, NAOTO O, OSAMU T. Mechanical Properties of Silicon-doped Diamond-like Carbon Films Prepared by Pulse-plasma Chemical Vapor Deposition [J]. Surface and Coating Technology, 2011, 206: 1011—1015.
- [11] ZHAO F, LI H X, JI L, et al. Effects of Duty Cycle and Water Immersion on the Composition and Friction Performance of Diamond-like Carbon Films [J]. Thin Solid Films, 2011, 519: 2043—2048.
- [12] AISENBERG S, CHABOT R. Deposition of Carbon Films with Diamond Properties [J]. Carbon, 1972, 10(3): 356.
- [13] 潘德芳,苑进社. PECVD 制备类金刚石薄膜的光学特性 [J]. 重庆理工大学学报(自然科学版), 2011, 25(8): 111—116.
- [14] 罗乐,赵读量,储雅琼. 脉冲激光沉积法沉积类金刚石薄膜的实验研究 [J]. 量子电子学报, 2012, 29(6): 759—763.

PAN De-fang, YUAN Jin-she. Optical Properties of Diamond-like Carbon Films Prepared by PECVD [J]. Journal of Chongqing University of Science and Technology, 2011, 25(8): 111—116.

LUO Le, ZHAO Du-liang, CHU Ya-qiong. Experimental Study on the Deposition of Diamond-like Films by Pulsed Laser Deposition [J]. Chinese Journal of Quantum Electron-

- ics, 2012, 29(6): 759—763.
- [15] 张金勇, 李季, 王献红, 等. 导电聚苯胺无溶剂防腐涂料的制备方法: 中国, 98116978. 3[P]. 2000-02-09.
ZHANG Jin-yong, LI Ji, WANG Xian-hong, et al. Preparation Method of Conductive Polyaniline with No Solvent Anticorrosion Coating: China, 98116978. 3[P]. 2000-02-09.
- [16] 杨玉卫, 杨坚, 古宏伟, 等. 类金刚石薄膜的性能、制备及其应用[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(1): 119—126.
YANG Yu-wei, YANG Jian, GU Hong-wei, et al. The Properties, Preparation and Application of Diamond-like Films[J]. Silicate Bulletin, 2008, 27(1): 119—126.
- [17] MODABBER A A, KAMELI P, RANJBAR M, et al. Correlations between Microstructure and Hydrophobicity Properties of Pulsed Laser Deposited Diamond-like Carbon Films[J]. Superlattices and Microstructures, 2015, 81: 64—79.
- [18] 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(10): 10241029.
ZENG Qun-feng, LIU Guan, DONG Guang-neng, et al. Research Progress of High Temperature Tribological Properties of Diamond-like Carbon Films[J]. Journal of Space Science and Technology, 2014(10): 1024—1029.
- [19] 张东灿. 金刚石薄膜和类金刚石薄膜摩擦学性能试验及其应用研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2010.
ZHANG Dong-can. Study on the Tribological Properties of Diamond Films and Diamond-like Films and Their Applications[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2010.
- [20] 张艳, 东梅, 李媚, 等. 纳米尺度下类金刚石(DLC)薄膜摩擦性能研究[J]. 摩擦学学报, 2015(2): 242—248.
ZHANG Yan, DONG Mei, LI Mei, et al. Study on the Tribological Properties of Diamond-like Carbon (DLC) Thin films with Nano-scale[J]. Journal of Tribology, 2015(2): 242—248.
- [21] 凌晓. 碳基薄膜的摩擦学性能及应用研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2013.
LING Xiao. Study on the Tribological Properties and Application of Carbon Based Thin Films[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2013.
- [22] LIANG H, WANG L. The Influence of Microstructural Variations on Mechanical and Tribological Properties of Low Friction TiC/diamond-like Carbon Nanocomposite Films[J]. Ceramics International, 2014, 40: 13329—13337.
- [23] 任妮, 马占吉, 李波. NiTi 合金表面镀类金刚石薄膜的生物摩擦学性能研究[J]. 真空与低温, 2004(10): 137—143.
REN Ni, MA Zhan-ji, LI Bo. Study on the Tribological Properties of Diamond-like Films on the Surface of NiTi Alloy[J]. Vacuum and Low Temperature, 2004(10): 137—143.
- [24] 杨永亮, 岳莉, 李娜, 等. RF-PECVD 制备 Si 掺杂 DLC 薄膜性能的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015(1): 239—243.
YANG Yong-liang, YUE Li, LI Na, et al. Study on the Properties of Si Doped DLC Thin Films Prepared by RF-PECVD[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015(1): 239—243.
- [25] KUMAR N, BARVE S A, CHOPADE S S et al. Scratch Resistance and Tribological Properties of SiO_x Incorporated Diamond-like Carbon Films Deposited by RF Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition [J]. Tribology International, 2015, 84: 124—131.
- [26] ERDEMIR A, ERYILAMZ O L, NILUFER I B, et al. Effect of Source Gas Chemistry on Tribological Performance of Diamond-like Carbon Films[J]. Diamond and Related Materials, 2000(9): 632—637.
- [27] ERDEMIR A, ERYIMAZ O L, FENSKE G. Synthesis of Diamond-like Carbon Films with Superlow Friction and Wear Properties[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2000, 18: 1987—1992.
- [28] ZHANG L L, YANG Q, TANG Y, et al. Synthesis and Characterization of Boron Incorporated Diamond-like Carbon Thin Films[J]. Thin Solid Films, 2015, 589: 457—464.
- [29] CLAY K J, SPEAKMAN S P, TOMOZEIU N, et al. Material Properties and Tribological Performance of RF-PECVD Deposited DLC Coatings[J]. Diamond and Related Materials, 1998, 7: 1100—1107.
- [30] WU Z, TIAN B, GUI G, et al. Microstructure and Surface Properties of Chromium-doped Diamond-like Carbon Thin Films Fabricated by High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. Applied Surface Science, 2013, 276: 31—36.
- [31] 柳翠, 苟伟, 牟宗信, 等. 钛离子注入类金刚石碳膜的结构与性能的研究[J]. 功能材料, 2005, 36(2): 301—303.
LIU Cui, GOU Wei, MOU Zong-xin, et al. Study on the Structure and Properties of Titanium Ion Implanted Diamond-like Carbon Films[J]. Function Materials, 2005, 36(2): 301—303.
- [32] 牛芳. Si, Ni, Ti 掺杂类金刚石薄膜的制备及摩擦学性能研究[D]. 开封: 河南大学, 2013.
NIU Fang. Preparation and Tribological Properties of Si, Ni, Ti Doped Diamond-like Films[D]. Kaifeng: Henan University, 2013.
- [33] BHOWMICK S, BANERJI A, LUKITSCHMJ, et al. The High Temperature Tribological Behavior of Si, O Containing Hydrogenated Diamond-like Carbon (a-C: H/a-Si: O) Coating Against an Aluminum Alloy[J]. Wear, 2015, 330-331: 261—271.
- [34] ZHANG W, TANKA A, WAZUMI K, et al. Tribological

- Properties of the Diamond-like Carbon Films in Dry and High Moist Air[J]. Tribology Letter, 2003, 14: 123—130.
- [35] ZHANG W, TANAKA A, WAZUMI K, et al. Effect of Environment on Friction and Wear Properties of Diamond-like Carbon Film[J]. Thin Solid Films, 2002, 413: 104—109.
- [36] ERDEMIR A. The Role of Hydrogen in Tribological Properties of Diamond-like Carbon films[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146/147: 292—297.
- [37] ERDEMIR A. Frictional Behavior of Diamond-like Carbon Films in Vacuum and under Varying Water Vapor Pressure [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 163: 535—540.
- [38] SEN F G, BURANY X M, LUKITSCH M J, et al. Low Friction and Environmentally Stable Diamond-like Carbon Coatings Incorporating Silicon, Oxygen and Fluorine Sliding Against Aluminum [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 215: 340—349.
- [39] 郑锦华, 李聪慧, 张冲, 等. 不同金属基材上类金刚石薄膜的摩擦特性[J]. 光学精密工程, 2013 (6): 1545—1552.
- ZHEN Jin-hua, LI Cong-hui, ZHANG Chong, et al. Tribological Properties of Diamond-like Carbon Films on Different Metal Substrates [J]. Optical Precision Engineering, 2013 (6): 1545—1552.
- [40] 谭笛, 代明江, 林松盛, 等. CoCrMo 合金表面掺金属类金刚石薄膜的摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2014 (1): 7580.
- TAN Di, DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng, et al. Tribological Properties of CoCrMo Alloy on Surface of Metal Doped Diamond films [J]. China Surface Engineering, 2014 (1): 75—80.
- [41] YU X, QIN Y, WANG C B, et al. Effects of Nanocrystalline Silver Incorporation on Sliding Tribological Properties of Ag-containing Diamond-like Carbon Films in Multi-ion Beam Assisted Deposition [J]. Vacuum, 2013, 89: 82—85.
- [42] ZOU Y S, ZHOU K, WU Y F, et al. Structure, Mechanical and Tribological Properties of Diamond-like Carbon Films on Aluminum Alloy by Arc Ion Plating [J]. Vacuum, 2012, 86: 1141—1146.
- [43] WANG H, YE X, ZHANG Q, et al. A 3D-diamond-like Metal-organic Framework: Crystal Structure, Nonlinear Optical Effect and High Thermal Stability[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2015, 60: 19—22.
- [44] NOBILI L, GUGLIELMINI A. Thermal Stability and Mechanical Properties of Fluorinated Diamond-like Carbon Coatings[J]. Surface and Coating Technology, 2013, 219: 144—150.
- [45] RAMOS B C, SAITO E, TRAVA-AIROLDI V J et al. Diamond-like Carbon Electrochemical Corrosion Resistance by Addition of Nanocrystalline Diamond Particles for Biomedical Applications[J]. Surface and Coating Technology, 2014, 259: 732—736.
- [46] ZENG P, NETOP F, GRACIO P J, et al. Diamond-like Carbon (DLC) Films as Electrochemical Electrodes [J]. Diamond and Related Materials, 2014, 43: 12—22.
- [47] BHOWMICK S, ALPAS A T. The Role of Diamond-like Carbon Coated Drills on Minimum Quantity Lubrication Drilling of Magnesium Alloys[J]. Surface and Coating Technology, 2011, 205: 5302—5311.
- [48] AIZAWA T, FUKUDA T. Oxygen Plasma Etching of Diamond-like Carbon Coated Mold-die for Micro-texturing[J]. Surface and Coating Technology, 2013, 215: 364—368.
- [49] SAHA B, LIU E, TOR S B, et al. Modification of Surface Properties of Silicon Micro-molds by Nitrogen and Silicon Doped Diamond-like Carbon Coatings Deposited with Magnetron Co-sputtering[J]. Vacuum, 2011, 85: 1105—1107.
- [50] 侯惠君, 李洪武, 林松盛, 等. 掺钨类金刚石膜的制备与性能研究[J]. 广东有色金属学报, 2006, 16 (3): 184 ~ 187.
- HOU Hui-jun, LI Hong-wu, LIN Song-sheng, et al. Preparation and Properties of Tungsten Doped Diamond-like films [J]. Guangdong Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16 (3): 184—187.
- [51] BANERJI A, BHOWMICK S. High Temperature Tribological Behavior of W Containing Diamond-like Carbon Coating Against Titanium Alloys[J]. Surface and Coating Technology, 2014, 241: 93—104.
- [52] 朱怀义. 类金刚石碳膜(DLC)的制备和性能极其在工具和磨具中的应用[J]. 新技术新工艺, 2005 (8): 25—28.
- ZHU Huai-yi. Preparation and Properties of Diamond-like Carbon film (DLC) and Its Application in Tools and Abrasives [J]. New Technology and New Process, 2005 (8): 25—28.
- [53] MUTAFOV P, LANIGAN J, NEVILLE A, et al. DLC-W Coatings Tested in Combustion Engine-Frictional and Wear Analysis[J]. Surface and Coating Technology, 2014, 260: 284—289.
- [54] MOBARAK H M, MASJUKI H H, MOHAMADENIZA, et al. Effect of DLC Coating on Tribological Behavior of Cylinder Liner-piston Ring Material Combination When Lubricated with Jatropa Oil [J]. Procedia Engineering, 2014, 90: 733—739.
- [55] 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进展[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22 (5): 774—777.
- LI Zheng-jun, XU Yao, LI Hong-xuan, et al. Research Progress in the Tribological Properties and Wear Mechanisms of

- the Diamond-like Carbon Films [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2004, 22(5): 774—777.
- [56] 张伟, 张纾, 田中章浩, 等. 类金刚石多层膜在不同环境下的摩擦磨损行为研究[J]. 摩擦学学报, 2006, 26(6): 510—514.
- ZHANG Wei, ZHANG Yu, TANAKA Akihiro, et al. Study on the Friction and Wear Behavior of a Kind of Diamond-like Carbon Film under Different Conditions [J]. Journal of Tribology, 2006, 26(6): 510—514.
- [57] 王刚, 薛东, 魏元生, 等. 活塞销表面 DLC 涂层的试验研究及应用分析[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 124—129.
- WANG Gang, XUE Dong, WEI Yuan-sheng, et al. Experimental Research and Application of DLC Coating on the Surface of Piston Pin [J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 124—129.
- [58] 代明江, 林松盛, 侯惠君, 等. 类金刚石膜的性能及其在模具上的应用[J]. 模具制造, 2005(9): 54—56.
- DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng, HOU Hui-jun, et al. Properties of Diamond-like Carbon Film and Its Application in Mould [J]. Mould Manufacturing, 2005(9): 54—56.
- [59] MEŠKINIS Š, ČIEGIS A, VASILIAUSKAS A, et al. Optical Properties of Diamond-like Carbon films Containing Copper, Grown by High Power Pulsed Magnetron Sputtering and Direct Current Magnetron Sputtering: Structure and Composition Effects [J]. Thin Solid Films, 2015, 581: 48—53.
- [60] ÖZLEM D C, TANER Z. Optical, Structural and Bonding Properties of Diamond-like Amorphous Carbon Films Deposited by DC Magnetron Sputtering [J]. Diamond and Related Materials, 2015, 56: 29—35.
- [61] 马国佳, 邓新绿. 类金刚石膜的制备与应用[J]. 真空, 2002, 5: 27—31.
- MA Guo-jia, DENG Xin-lv. Preparation and Application of Diamond-like Carbon Film [J]. Vacuum, 2002, 5: 27—31.
- [62] LAN C, OU F, LIN H. Development of Silver-containing Diamond-like Carbon for Biomedical Applications Part I: Microstructure Characteristics, Mechanical Properties and Antibacterial Mechanisms [J]. Ceramics International, 2013, 39: 4099—4104.
- [63] TANG X S, WANG H J, FENG L. Mo Doped DLC Nanocomposite Coatings with Improved Mechanical and Blood Compatibility Properties [J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 758—762.
- [64] RUBETEIN A P, MAKAROVA E B, TRAKHTENBERG IS, et al. Osseo Integration of Porous Titanium Modified by Diamond-like Carbon and Carbon Nitride [J]. Diamond and Related Materials, 2012, 22: 128—135.
- [65] 曾群锋, 刘官, 彭润玲, 等. 退火温度对 DLC 膜热稳定性及摩擦学性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2015(5): 601—607.
- ZENG Qun-feng, LIU Guan, PENG Run-ling, et al. Effect of Annealing Temperature on Thermal Stability and Tribological Properties of DLC Films [J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2015(5): 601—607.
- [66] 高功申. 钛掺杂类金刚石膜的摩擦学行为研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2010.
- GAO Gong-shen. Study on the Tribological Behavior of Ti Doped Diamond Films [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2010.
- [67] 聂朝胤, 春灿. Ti 掺杂及 Ti 应力缓和层对类金刚石薄膜附着力的影响[J]. 功能材料, 2009, 40(2): 226—229.
- NIE Chao-yin, CHUN Can. Effect of Ti Doping and Ti Stress Relaxation Layer on the Adhesion of Diamond Like Carbon Films [J]. Functional Material, 2009, 40(2): 226—229.
- [68] HIDEKI N, SOUSHI M, RYOSUKE K, et al. Effects of Pulse Bias on Structure and Properties of Silicon/Nitrogen-incorporated Diamond-like Carbon Films Prepared by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition [J]. Applied Surface Science, 2013, 264: 625—632.
- [69] 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(6): 557—560.
- GOU Yin-ning, HUANG Nan, SUN Hong. Study on Thermal Stability of C/C Multilayer Diamond Thin films [J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2008(6): 557—560.
- [70] NIAKAN H, ZHANG C, HU Y, et al. Thermal Stability of Diamond-like Carbon-MoS₂ Thin Films in Different Environments [J]. Thin Solid Films, 2014, 526: 244—249.
- [71] NOBILI L, GUGLIELMINI A. Thermal Stability and Mechanical Properties of Fluorinated Diamond-like Carbon Coatings [J]. Surface and Coating Technology, 2013, 219: 144—150.