

# 氮气流量对类富勒烯碳氮薄膜结构及力学性能的影响

冯兴国, 杨拉毛草, 周晖, 张凯锋, 万志华, 胡汉军, 郑玉刚

(兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理国防科技重点实验室, 兰州 730000)

**摘要:** **目的** 在 9Cr18 钢表面制备类富勒烯碳氮薄膜, 提高 9Cr18 钢表面强度。**方法** 采用非平衡直流磁控溅射技术, 在沉积温度为 300 °C 的 Ar 和 N<sub>2</sub> 混合气氛中溅射 C 靶, 制备类富勒烯 CN<sub>x</sub> 薄膜。利用 XPS、Raman 光谱、SEM 研究了类富勒烯 CN<sub>x</sub> 薄膜的微观结构, 利用纳米压痕仪和球盘摩擦试验机研究了 CN<sub>x</sub> 薄膜的力学性能和摩擦学性能。**结果** 类富勒烯 CN<sub>x</sub> 薄膜中存在 sp<sup>2</sup> C—C、sp<sup>2</sup> N—C 和 sp<sup>3</sup> C—N 化学键, 类富勒烯结构的 CN<sub>x</sub> 薄膜的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 比值较高且 G 峰向低峰位移动。随着氮气流量的增加, 薄膜的硬度和弹性恢复系数先增大后减小, 薄膜的硬度和弹性恢复系数越高, 其磨损率越低。**结论** 氮气流量为 10 mL/min 时制备的 CN<sub>x</sub> 薄膜具有较高的硬度和弹性恢复系数以及较低的摩擦系数和磨损率。在 9Cr18 钢表面制备类富勒烯碳氮薄膜能显著提高其表面强度。

**关键词:** 磁控溅射; 类富勒烯碳氮薄膜; 微观结构; 力学性能

**中图分类号:** TG156.88; TB114.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)02-0236-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.037

## Effects of N<sub>2</sub> Gas Flow on Microstructure and Mechanical Property of Fullerene-like CN<sub>x</sub> Films

FENG Xing-guo, Yang-la-mao-cai, ZHOU Hui, ZHANG Kai-feng, WAN Zhi-hua,  
HU Han-jun, ZHENG Yu-gang

(Key Laboratory of Vacuum Technology and Physical National Defense Technology, Lanzhou Physical Institute of Space Technology, Lanzhou 730000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to enhance surface strength of 9Cr18 steel by preparing fullerene-like CN<sub>x</sub> films on the steel. The films were prepared by adopting applying DC magnetron sputtering technique to sputter target C in mixed Ar and N<sub>2</sub> gas at 300 °C. Microstructures of the CN<sub>x</sub> films were studied with XPS, Raman spectra and SEM, and mechanical property and tribological property of the films was studied with nanoindenter and ball-on-disk friction testing machine, respectively. There were sp<sup>2</sup> C—C, sp<sup>2</sup> N—C and sp<sup>3</sup> C—N chemical bonds in the fullerene-like films. Peak G of the films shifted toward lower peaks due to higher I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> ratio. With N<sub>2</sub> flow rate increased, hardness and elastic recovery coefficient first increased and then decreased. The higher the hardness and elastic recovery coefficient were, the lower the wear rate was. The CN<sub>x</sub> films prepared at

收稿日期: 2017-08-09; 修订日期: 2017-09-25

Received: 2017-08-09; Revised: 2017-09-25

基金项目: 真空技术与物理国防科技重点实验室基金 (9140C550105150C55)

Fund: Supported by Natural Science Foundation (9140C550105150C55)

作者简介: 冯兴国 (1983—), 男, 博士, 主要研究方向为固体润滑薄膜。

Biography: FENG Xing-guo (1983—), Male, Doctor, Research focus: solid lubrication films.

通讯作者: 周晖 (1972—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为金属材料表面改性。

Corresponding author: ZHOU Hui (1972—), Female, Doctor, Researcher, Research focus: surface modification of metal materials.

N<sub>2</sub> flow rate of 10 mL/min feature in higher hardness and elastic recovery coefficient, and lower friction coefficient and wear rate. Surface strength can be significantly increased by preparing fullerene-like CN<sub>x</sub> films on the surface of 9Cr18 steel.

**KEY WORDS:** magnetron sputtering; fullerene-like CN<sub>x</sub> films; microstructure; mechanical property

9Cr18 不锈钢由于高硬度、优异的耐磨损性能和耐腐蚀性能,被广泛地应用于航天航空、核工业和其他工程领域<sup>[1-3]</sup>。然而,9Cr18 作为轴承材料使用时,在服役过程中,其表面层容易发生失效,影响了整个机构的寿命和稳定性。表面改性技术是提高其表面强度的有效方法<sup>[4]</sup>。

金属氮化物和碳化物具有高硬度、良好的耐磨损性能和高的化学稳定性,已经在工业中得到了广泛应用,但是对于小轴承和精密轴承而言,金属氮化物和碳化物的摩擦系数偏高,会影响轴承的稳定性<sup>[5,6]</sup>。DLC 薄膜虽具有高硬度、低摩擦系数和优异的耐磨损性能,但其韧性差,脆性较高,在高接触应力条件下易出现脆裂<sup>[7]</sup>。

类富勒烯碳基薄膜含有卷曲和交联的石墨平面结构,赋予了薄膜硬度和弹性恢复特性以及优异的耐磨损性能,吸引了广泛的研究兴趣。FERMANDEZ P J 等<sup>[8]</sup>研究了类富勒烯 CN<sub>x</sub> 薄膜的微观结构、弹性模量和硬度比,发现类富勒烯 CN<sub>x</sub> 薄膜为非晶相且具有较高的弹性模量与硬度比。BROITMAN E 等<sup>[9]</sup>研究发现,采用磁控溅射制备类富勒烯碳氮薄膜时,当温度低于 150 °C 时,类富勒烯薄膜结构变得不明显且力学性能降低。FOLRES R F 等<sup>[10]</sup>研究了类富勒烯碳氮薄膜的力学性能和纳米摩擦学性能,结果显示类富勒烯碳氮薄膜的弹性恢复系数达到了 94%,载荷在 500~1250 μN 范围内,摩擦系数为(0.010±0.006)。GUO J M 等<sup>[11]</sup>研究了含氢类富勒烯薄膜,发现该类薄膜具有优异的机械性能和摩擦学性能,且类富勒烯纳米结构具有自润滑效应。王霞等<sup>[12]</sup>研究了类富勒烯碳膜与不同偶件对磨的摩擦学行为,发现类富勒烯碳膜与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球和钢球对磨时均表现出较好的减磨和抗磨损性能。

国内外学者已经对类富勒烯碳膜进行了一些研究,但是关于类富勒烯碳氮薄膜微观结构与摩擦学性能之间的关联性以及 9Cr18 不锈钢材料表面类富勒烯碳氮薄膜的改性研究还尚未见报道。本文将对类富勒烯碳氮薄膜的微观结构与摩擦学性能进行研究。

## 1 试验

### 1.1 类富勒烯碳氮基薄膜的制备

实验选用单晶 Si(100) 和 9Cr18 不锈钢为基材, Si 片用来分析薄膜的微观结构, 9Cr18 用来分析薄膜的力学性能。将 9Cr18 加工成尺寸为 φ35 mm×5 mm

的试片。制备薄膜前,对 9Cr18 进行预磨、抛光处理,再分别经乙醇、丙酮和超声波清洗。镀膜设备为 MUSE-VI-02 型磁控溅射镀膜机,采用纯度为 99% 的石墨靶为阴极靶材,纯度为 99.9% 的氩气为溅射气体,纯度为 99.9% 的氮气为反应气体。开启设备,边抽真空边加热,待温度加热至 300 °C 且真空优于 5×10<sup>-3</sup> Pa 时,用 1200 eV 的 Ar<sup>+</sup>对基体清洗 30 min。清洗后,采用反应磁控溅射制备类富勒烯碳氮薄膜。石墨靶的功率为 1200 W,基体偏压为-100 V,氩气流量为 40 mL/min,氮气流量分别为 5、10、20、30、40 mL/min (文中所有气体流量均为标准状态下的值)。

### 1.2 结构表征与力学性能测试

采用 PHI 5700 ESCA 设备对类富勒烯薄膜进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析,以纯 Ag 标准样品分析器功函数,Ag3d<sub>5/2</sub> 的峰位在 368.3 eV,剥蚀 4 min 后测试 C1s、N1s 峰时的通过能为 29.4 eV。采用 FEI QUANTA 200 型扫描电子显微镜(SEM)分析薄膜的表面和断面形貌。采用 Jobin Yvon LabRam HR800 拉曼光谱仪测试薄膜的拉曼光谱峰。

采用 CSM NHT S/N060146 型纳米压痕仪测试薄膜的硬度,最大加载深度为 1000 μm,加载和卸载速率为 1000 μm/min,每个试样测试 9 个点,最终取平均值为测试硬度值。采用大气球盘摩擦试验机对试样进行摩擦学性能测试,摩擦副为直径 φ8 mm 的 9Cr18 钢球,测试条件为:相对湿度 18%~26%,环境温度 25 °C,载荷 2 N,摩擦半径 12 mm,转速 200 r/min,转数 6000 r。采用 Taylor Hobson 公司生产的表面轮廓仪对薄膜的磨痕截面和磨痕 3D 形貌进行分析。

采用文献[13]中介绍的公式  $V_w = \frac{2\pi \cdot t \cdot r}{6b} (3t^2 + 4b^2)$

计算磨损体积,式中  $V_w$  为磨损体积(mm<sup>3</sup>), $t$  为磨痕深度(mm), $b$  为磨痕宽度(mm), $r$  为磨痕轨道半径

(mm)。再根据公式  $K = \frac{V_w}{\rho S}$  计算出比磨损率,其中  $K$  为比磨损率(mm<sup>3</sup>/(N·m)), $p$  为法向载荷(N), $S$  为滑动距离(m)。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 类富勒烯碳氮基薄膜的微观结构

图 1 为氮气流量为 10 mL/min 时制备的类富勒烯

碳氮薄膜在  $\text{Ar}^+$  剥蚀 4 min 后的  $\text{C}1\text{s}$  峰和  $\text{N}1\text{s}$  峰。从图 1a 中可以看出,  $\text{C}1\text{s}$  谱可拟合为 3 个峰, 分别为  $\text{sp}^2\text{C}-\text{C}$  峰、 $\text{sp}^2\text{C}-\text{N}$  峰和  $\text{sp}^3\text{C}-\text{N}$  峰。其中,  $\text{sp}^2\text{C}-\text{C}$  峰的结合能为 284.8 eV,  $\text{sp}^2\text{C}-\text{N}$  峰的结合能为 285.6 eV,  $\text{sp}^3\text{C}-\text{N}$  峰的结合能为 287.0 eV<sup>[14-16]</sup>。  $\text{N}1\text{s}$  谱的拟合峰是由 2 个峰组成 (图 1b), 其中一个峰在 398.9 eV 处, 该峰为 N 的  $\text{sp}^3\text{N}-\text{C}$  峰, 可认为碳氮薄膜出现了铰链和卷曲的平面; 另一个拟合峰在 400.8 eV 处, 该峰与 N 的  $\text{sp}^2\text{N}-\text{C}$  峰相对应<sup>[16]</sup>。通过  $\text{C}1\text{s}$  和  $\text{N}1\text{s}$  峰, 可计算出薄膜中 N 含量为 17%,  $\text{sp}^2\text{N}-\text{C}$  峰面积和  $\text{sp}^3\text{N}-\text{C}$  峰面积比值为 1.5。有文献报道<sup>[16]</sup>, 当 N 含量为 18% 且  $\text{sp}^2\text{N}-\text{C}$  峰面积和  $\text{sp}^3\text{N}-\text{C}$  峰面积比值为 1.4 时, CN 薄膜微观结构为类富勒烯微结构, 本文 XPS 分析结果与其相接近, 很可能形成了类富勒烯微结构。

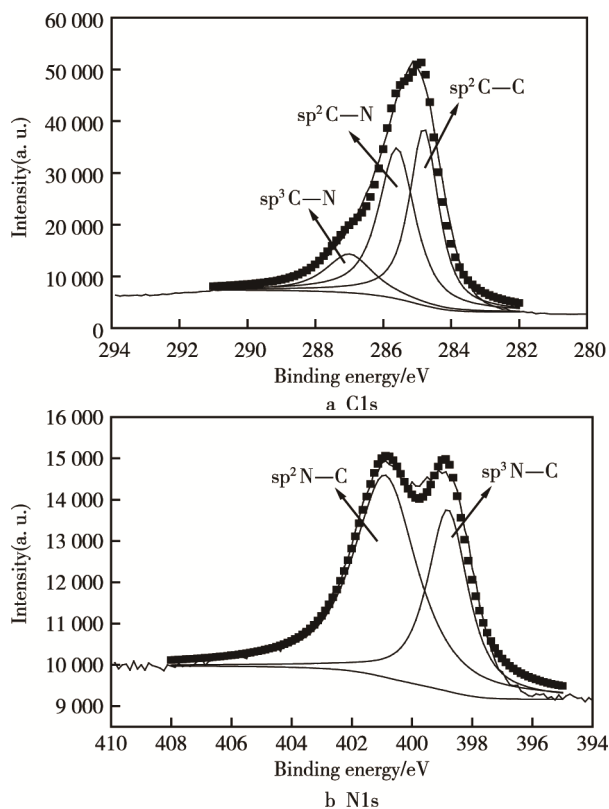


图 1 氮气流量为 10 mL/min 下制备的类富勒烯碳氮薄膜的  $\text{C}1\text{s}$  谱和  $\text{N}1\text{s}$  谱

Fig.1  $\text{C}1\text{s}$  and  $\text{N}1\text{s}$  spectras of FL- $\text{CN}_x$  film prepared at flow rate of 10 mL/min  $\text{N}_2$

图 2 分别给出了不同氮气流量条件下制备的薄膜的拉曼光谱, 通过洛伦兹拟合可拟合为 2 个峰, 其中尖峰为 G 峰, 宽峰为 D 峰。氮气流量为 10 mL/min 制备的碳氮薄膜的拉曼光谱如图 2a 所示。图 2b 为氮气流量为 30 mL/min 制备的碳氮薄膜的拉曼光谱, 从图中可看出, 第一个峰为 G 峰, 在  $1569\text{ cm}^{-1}$  处, 第二个峰为 D 峰。比较图 2a 和 2b 可知, 氮气流量为 10 mL/min 时制备碳氮薄膜的 G 峰和 D 峰相较氮气流量为 30 mL/min 时制备的碳氮薄膜向低峰位移动; 还

可以看出, 氮气流量为 10 mL/min 时制备的薄膜的拉曼光谱 D 峰和 G 峰比值 ( $I_D/I_G$ ) 相较氮气流量为 30 mL/min 制备的薄膜的 D 峰和 G 峰比值 ( $I_D/I_G$ ) 大。

相关文献认为 D 峰和 G 峰的强度比是影响碳氮薄膜微观结构的主要因素<sup>[17]</sup>。RIASCOS H 等<sup>[16]</sup>研究表明, N 元素加入非晶碳, 会导致 G 峰向低峰位移动。也有学者认为, G 峰向低峰位移动且  $I_D/I_G$  比值较大时, 容易形成类富勒烯微结构<sup>[18]</sup>。氮气流量为 10 mL/min 相较氮气流量为 30 mL/min 的 G 峰更容易向低峰位移动, 可能是在制备气氛中氩气与氮气流量比值不同所致<sup>[19]</sup>, 更深层次的原因有待进一步研究。

通过以上分析可知, 拉曼光谱与 XPS 分析结果一致, 可推断 10 mL/min 氮气流量条件下制备的碳氮薄膜中含有更多的类富勒烯微结构。

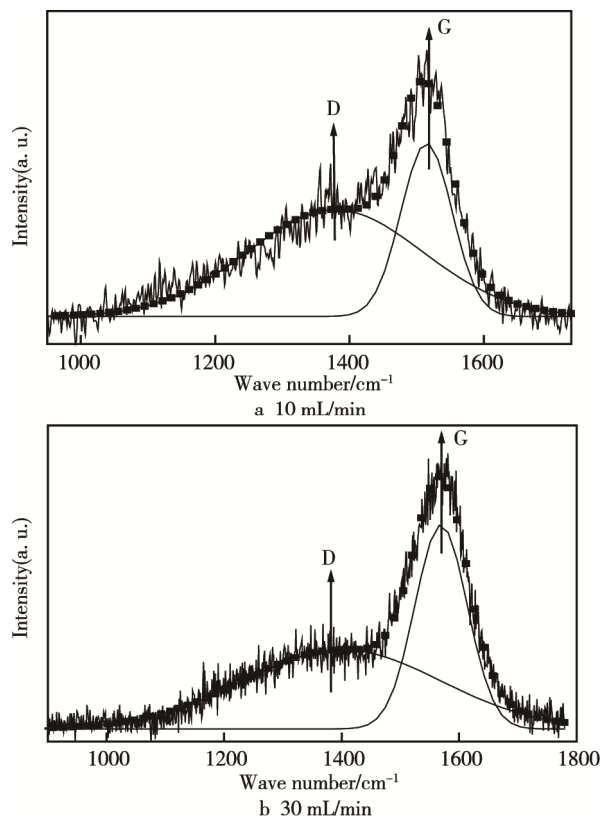


图 2 不同氮气流量条件下制备的  $\text{CN}_x$  薄膜的拉曼光谱  
Fig.2 Raman spectra of  $\text{CN}_x$  films prepared at different  $\text{N}_2$  flow rate

图 3 和图 4 分别是氮气流量为 10、30 mL/min 时制备的碳氮薄膜的表面和断面图。从图 3 可看出, 氮气流量为 10 mL/min 制备的碳氮薄膜的表面较平整光滑, 断面形貌特征不明显但也比较光滑, 这可能是形成了非晶相。当氮气流量增加到 30 mL/min 时, 薄膜表面由 50~200 nm 大小不一的小颗粒组成 (图 4a); 断面由不连续的颗粒组成, 且整个断面都存在许多空隙和小坑 (图 4b)。对比图 3 和图 4 可发现, 氮气流量为 10 mL/min 制备的碳氮薄膜相较氮气流量为 30 mL/min 制备的薄膜具有更好的致密性。

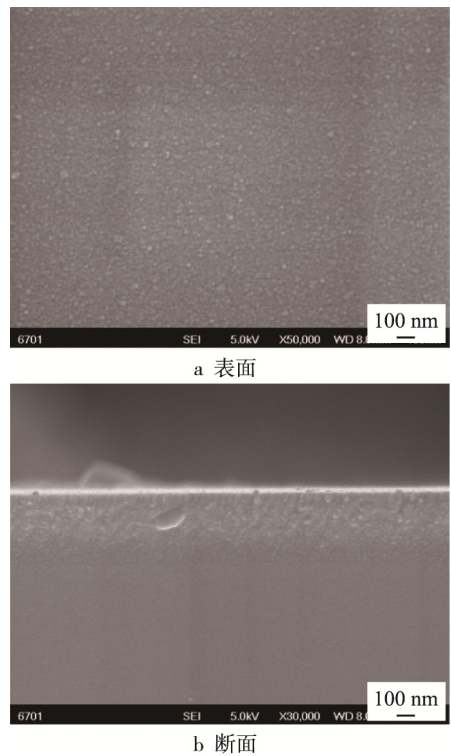


图 3 氮气流量为 10 mL/min 时制备的碳氮薄膜形貌图  
Fig.3 Morphology images of CN<sub>x</sub> films prepared at N<sub>2</sub> flow rate of 10 mL/min: a) surface morphology, b) fracture morphology

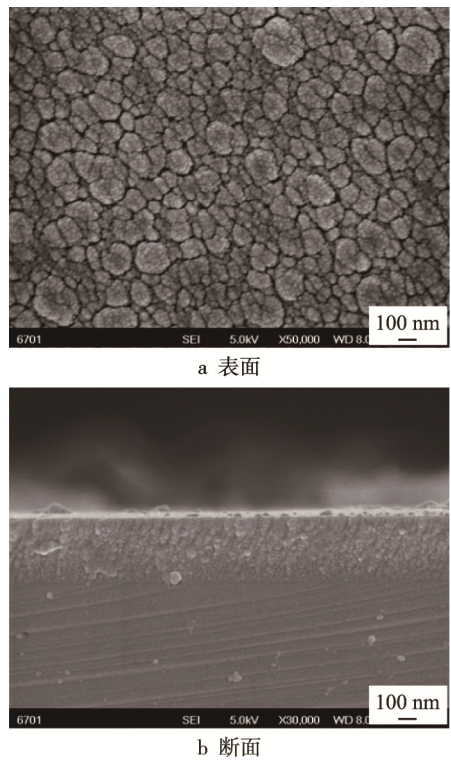


图 4 氮气流量为 30 mL/min 时制备的碳氮薄膜形貌图  
Fig.4 Morphology images of CN<sub>x</sub> films prepared at N<sub>2</sub> flow rate of 30 mL/min: a) surface morphology, b) fracture morphology

2.2 类富勒烯碳氮基薄膜的力学性能

图 5 是不同氮气流量条件下制备的类富勒烯碳氮薄膜的加载-卸载曲线, 通过公式  $R = \frac{d_{\max} - d_{\text{res}}}{d_{\max}}$  可计算出不同薄膜的弹性恢复系数, 其中  $d_{\max}$  和  $d_{\text{res}}$  分别表示加载最大时的位移和卸载的残余变形, 弹性恢复系数的计算结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 薄膜的弹性恢复系数随着氮气流量先增大, 后逐渐降低。氮气流量为 5 和 40 mL/min 条件下制备的薄膜的弹性恢复系数相对较低, 低于 80%; 氮气流量为 10 和 20 mL/min 条件下制备的薄膜的弹性恢复系数均大于 85%, 且氮气流量为 10 mL/min 制备的薄膜的弹性恢复系数高达 93%。这主要可能是氮气流量为 10 mL/min 条件下制备的碳氮薄膜含有更多的类富勒烯微结构, 类富勒烯微结构的卷曲面可通过键角与键长的可逆变形来吸收弹性能<sup>[20]</sup>。

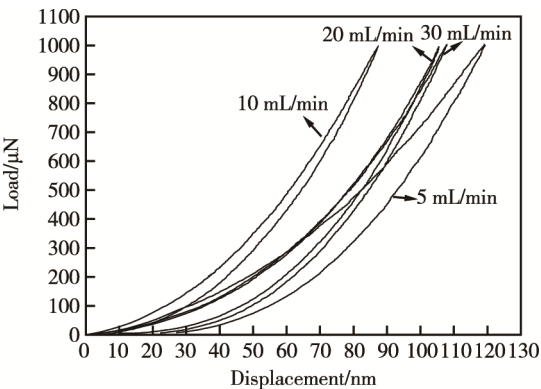


图 5 类富勒烯 CN<sub>x</sub> 薄膜的加载-卸载曲线  
Fig.5 Loading-unloading curves of fullerene-like CN<sub>x</sub> films

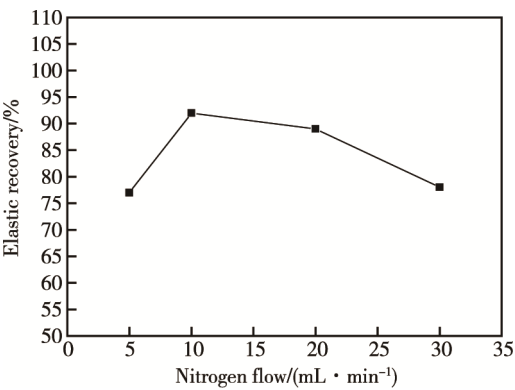


图 6 不同氮气流量的类富勒烯 CN<sub>x</sub> 薄膜的弹性恢复系数  
Fig.6 Elastic recovery coefficient of CN<sub>x</sub> films prepared at different N<sub>2</sub> flow rate

图 7 是不同氮气流量下制备得到的类富勒烯 CN<sub>x</sub> 薄膜的纳米硬度和弹性模量, 从图 7 可知, 氮气流量为 5 mL/min 时, 薄膜的纳米硬度和弹性模量分别为 9.1 GPa 和 69.2 GPa。当氮气流量增大到 10 mL/min



时, 纳米硬度和弹性模量达到了最大值 14.2 GPa 和 81.9 GPa。继续增加氮气流量, 类富勒烯  $CN_x$  薄膜的硬度和弹性模量逐渐降低, 氮气流量为 30 mL/min 时, 纳米硬度和弹性模量分别为 9.8 GPa 和 71.3 GPa。氮气流量为 10 mL/min 的薄膜具有更高的硬度和弹性恢复系数, 可认为是薄膜中的  $sp^3$  杂化碳含量较高。此外, 从 SEM 图片可知, 氮气流量为 10 mL/min 的类富勒烯碳氮薄膜较为致密, 位错的运动受到阻碍, 从而增强了硬度。

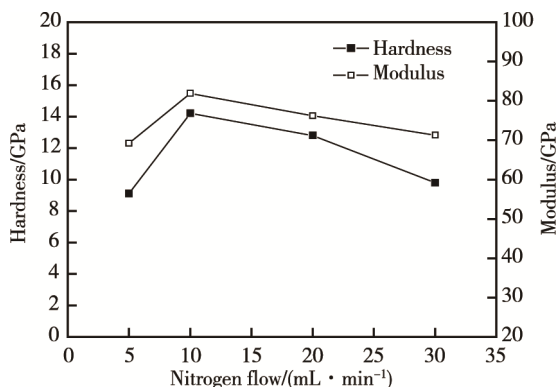


图7 不同氮气流量条件下制备的  $CN_x$  薄膜纳米硬度和弹性模量

Fig.7 Nano-hardness and elasticity modulus of  $CN_x$  films prepared at different  $N_2$  flow rate

图8 是不同氮气流量条件下制备的碳氮薄膜在大气环境下与 9Cr18 对磨的摩擦系数曲线图, 从图8可以看出, 不同氮气流量的碳氮薄膜的摩擦系数均在 0.10~0.25 之间, 氮气流量为 10、20 mL/min 时制备的碳氮薄膜具有相对较低的摩擦系数, 其值在 0.10 左右。氮气流量为 5、30 mL/min 时制备的碳氮薄膜的摩擦系数在 0.20 左右。从 SEM 可知, 氮气流量为 20 mL/min 的薄膜相较氮气流量为 30 mL/min 制备的薄膜具有更为平整光滑的表面, 这可能是其具有较低摩擦系数的关键因素之一。

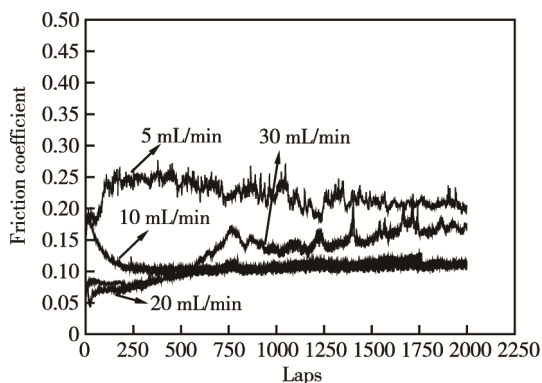


图8 不同氮气流量制备的碳氮薄膜的摩擦系数

Fig.8 Friction coefficient of  $CN_x$  films prepared at different  $N_2$  flow rate

图9 是氮气流量为 10、30 mL/min 薄膜的磨痕形貌图。由图可见, 氮气流量为 10 mL/min 时制备的薄膜相较 30 mL/min 制备的薄膜具有更小的磨痕宽度和磨痕深度。10、30 mL/min 薄膜的磨痕宽度分别为 0.10、0.15 mm, 磨痕深度分别为 560、710 nm。由于所有薄膜的厚度均在 750~800 nm 之间, 因此可认为薄膜尚未磨穿。

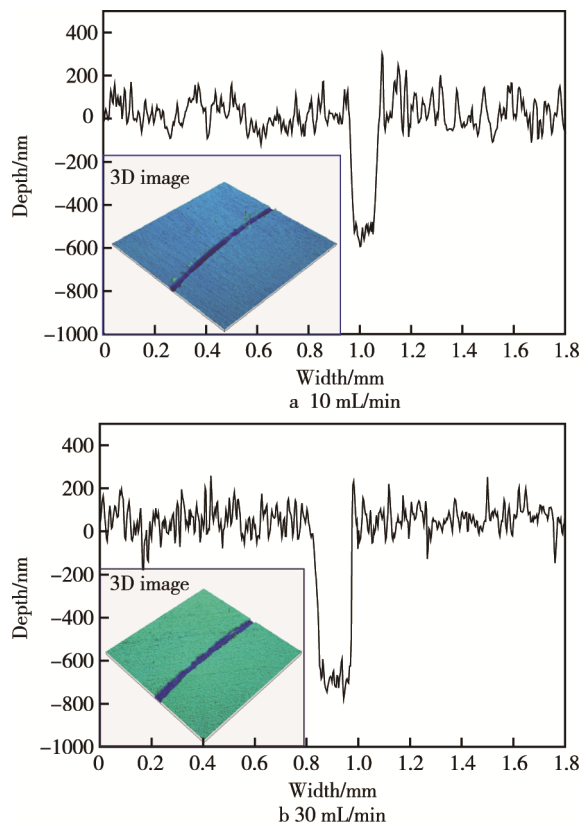


图9 不同氮气流量的薄膜的断面磨痕和 3D 形貌

Fig.9 Cross-sectional grinding crack and 3D morphology of  $CN_x$  films at different  $N_2$  flow rate

根据前文中公式计算比磨损率, 结果见图 10。氮气流量为 5、10、20、30 mL/min 时制备的薄膜的磨损率分别为  $9.5 \times 10^{-13}$ 、 $2.2 \times 10^{-13}$ 、 $4.7 \times 10^{-13}$ 、 $8.5 \times 10^{-13} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 氮气流量为 10 mL/min 制备的薄膜具有最低的磨损率, 仅为 5、30 mL/min 的薄膜的 1/4, 表现出优异的耐磨损性能。通过对不同氮气流量制备的薄膜的硬度、弹性恢复系数和磨损率的分析发现, 薄膜的硬度和弹性恢复系数越高, 磨损率越低, 耐磨性能越好。

氮气流量为 10 mL/min 制备的薄膜具有最小的磨损率可归因于以下原因: 一是薄膜具有较高的硬度和弹性恢复系数, 使其具有较好的承载能力和塑性变形能力; 二是薄膜含有更多的类富勒烯微结构, 因此提高了其耐磨损能力。随着氮气流量的增加, 薄膜的耐磨损性能降低, 这主要是由于薄膜中类富勒烯结构含量减少, 薄膜的硬度和弹性恢复系数降低。通过以

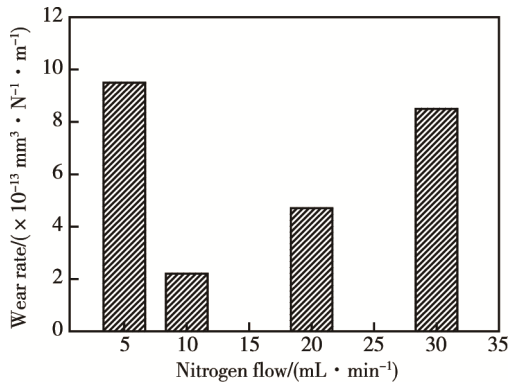


图 10 不同氮气流量条件下制备的薄膜的比磨损率

Fig.10 Specific wear rate of CN<sub>x</sub> films prepared at different N<sub>2</sub> flow rate

上分析可知,对类富勒烯碳氮薄膜而言,氮含量是影响其微观结构的关键因素,过多的氮含量会降低薄膜的机械性能。

### 3 结论

1) 类富勒烯结构碳氮薄膜中含有  $sp^2$  C—C、 $sp^2$  N—C 和  $sp^3$  C—N 化学键,且类富勒烯碳氮薄膜具有较高的  $I_D/I_G$  比值。

2) 氮气流量为 10 mL/min 时制备的类富勒烯碳氮薄膜具有最高的硬度和弹性恢复系数,分别达到了 14.2 GPa 和 93%。随着氮气流量的继续增加,薄膜的机械性能逐渐下降。

3) 氮气流量为 10 mL/min 制备的类富勒烯碳氮薄膜具有最低的摩擦系数和磨损率,分别为 0.10 和  $2.2 \times 10^{-13}$  mm<sup>3</sup>/(N·m),磨损率是氮气流量为 5、30 mL/min 时的碳氮薄膜的 1/4,表现出优异的耐磨损性能。

### 参考文献:

- [1] WANG Y J, SONG R B, LI Y P. Plastic Deformation Behavior of Functionally Graded 9Cr18 Steel after Thixforging and Heat Treatment[J]. Materials Science Engineering A, 2016, 674: 117-124.
- [2] 刘峰斌, 李景林, 金杰, 等. 氮离子注入 9Cr18Mo 不锈钢的表面结构与力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(9): 1838-1843.  
LIU F B, LI J L, JIN J, et al. Surface Structure and Mechanical Properties of 9Cr18Mo Stainless Steels Implanted with Nitrogen Ions[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(9): 1838-1843.
- [3] HUANG K T, CHANG S H, HSIEH P C. Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Behavior of NbC Modified AISI 440C Stainless Steel by Vacuum Sintering and Heat Treatments[J]. Journal of Alloys Compound, 2017, 712: 760-767.
- [4] 曾照明, 汤宝寅, 王松雁, 等. 金属等离子体浸没离

子注入改善 9Cr18 轴承钢表面耐磨性的研究[J]. 真空科学与技术, 2000, 20(2): 77-80.

ZENG Z M, TANG B Y, WANG S Y, et al. Improvement of Tribological Properties of 9Cr18 Steel by Metal Plasma Immersion Ion Implantation[J]. Vacuum Science and Technology, 2000, 20(2): 77-80.

- [5] 林小东, 宋绪丁, 傅高升. 复合工艺制备 TiAlN 薄膜及其高温抗氧化性能研究[J]. 表面技术, 2010(6): 22-25.

LIN X D, SONG X D, FU G S. Study on TiAlN Films Deposited by Composite Technology and Its Internal Anti-oxidation Property[J]. Surface Technology, 2010 (6): 22-25.

- [6] 付英英, 李红轩, 吉利, 等. CrN 和 CrAlN 薄膜的微观结构及在不同介质中的摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2012, 25(6): 34-41.

FU Y Y, LI H X, JI L, et al. Microstructure and Tribological Properties of CrN and CrAlN Films under Different Contact Conditions [J]. China Surface Engineer, 2012, 25(6): 34-41.

- [7] 卓国海, 柯培玲, 李晓伟, 等. 不同过渡层对 DLC 薄膜力学性能和摩擦学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2015, 28(6): 39-47.

ZHUO G H, KE P L, LI X W, et al. Influence of Different Underlayers on Mechanical and Tribological Properties of DLC Films[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(6): 39-47.

- [8] FERNANDEZ P J, ARCE G I, BULL S J. Indentation Response of Fullerene-like CN<sub>x</sub>[J]. Tribology International, 2004, 37: 929-940.

- [9] BROITMAN E, PUSHKAREV V V, GELLMAN A J, et al. Water Adsorption on Lubricated Fullerene-like CN<sub>x</sub> Film[J]. Thin Solid Films, 2006, 515: 979-983.

- [10] FLORES-RUIZ F J, ENRIQUEZ-FLORES I C I, CHIÑAS-CASTILLO F, et al. Nanotribological Performance of Fullerene-like Carbon Nitride Films[J]. Applied Surface Science, 2014, 314: 193-198.

- [11] GUO J M, WANG Y F, LIANG H Y, et al. Mechanical Properties and Tribological Behavior of Fullerene-like Hydrogenated Carbon Films Prepared by Changing the Flow Rates of Argon Gas[J]. Applied Surface Science, 2016, 364: 288-293.

- [12] 王霞, 王鹏, 张斌, 等. 一种类富勒烯碳膜与不同偶件对摩时的摩擦学行为及其机制研究[J]. 摩擦学报, 2008, 28(4): 304-310.

WANG X, WANG P, ZHANG B, et al. Study on Tribological Behavior and Mechanical of Fullerene-like Hydrogenated Carbon Film Sliding against Different Counterparts[J]. Tribology, 2008, 28(4): 304-310.

- [13] 冯兴国, 孙明仁, 马欣新, 等. 空气等离子体基注入 Ti6Al4V 合金摩擦学性能研究[J]. 中国表面工程, 2010, 23(2): 50-55.

FENG X G, SUN M R, MA X X, et al. Study on Tribological Performance of Ti6Al4V Alloy by Air Plasma Based Ion Implantation[J]. China Surface Engineer,

- 2010, 23(2): 50-55.
- [14] SCHARF T W, OTT R D, YANG D, et al. Structure and Tribological Characterization of Protective Amorphous Diamond-like Carbon and Amorphous  $\text{CN}_x$  Overcoats for Next Generation Hard Disks[J]. Journal Applied Physics, 1999, 85: 3142-3154.
- [15] WANG P, TAKENO T, ADACHI K, et al. Preparation and Tribological Characterization of Amorphous Carbon Nitride Coating in a RF PECVD-DC Hybrid Coating Process[J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 6576-6582.
- [16] RIASCOS H, PRIETO P, ARROYAVE M, et al. Correlation between Plasma Characterization and Growth of Fullerene-like  $\text{CN}_x$  Thin Films Deposited by Pulsed Laser Ablation[J]. Surface Coatings Technology, 2004, 188(1): 617-622.
- [17] LIU D G, TU T P, GU C D, et al. Synthesis, Structure and Mechanical Properties of Fullerene-like Carbon Nitride Deposited by DC Magnetron Sputtering[J]. Surface Coatings Technology, 2010, 205: 2474-2482.
- [18] VOEVODIN A A, JONES J G, ZABINSKI J S, et al. Hultman: Growth and Structure of Fullerene-like  $\text{CN}_x$  Thin Films Produced by Pulsed Laser Ablation of Graphite in Nitrogen[J]. Journal Applied Physics, 2002, 92: 4980-4988.
- [19] 郭俊猛. 类富勒烯含氢碳薄膜的直流制备及摩擦学性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2015.
- GUO J M. Study on Tribological Performance of Fullerene-like Hydrogenated Carbon Films Prepared by Direct Current Method[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2015.
- [20] NEIDHARDT J, HULTMAN L. Beyond  $\text{C}_3\text{N}_4$ -Fullerene-like Carbon Nitride: A Promising Coating Material [J]. Journal Vacuum Science Technology A, 2007, 25: 633-644.