

表面摩擦磨损与润滑

类金刚石碳薄膜的高温摩擦学研究进展

崔龙辰¹, 余伟杰^{1a,2}(1.重庆理工大学 a.材料科学与工程学院 b.重庆市高校模具技术重点实验室, 重庆 400054;
2.重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘 要: 现代工业的迅猛发展迫使愈来愈多的机械零部件需要在高温下运转, 因此高温润滑材料的匹配发展至关重要。在摩擦表面沉积固体润滑薄膜是降低高温下机械装备的摩擦与磨损, 提高其使用寿命和可靠性的有效手段。近年来, 类金刚石碳 (Diamond-like carbon, DLC) 薄膜的高温摩擦学得到了广泛研究, 并取得了一些重要的进展。大量研究表明, 通过适当的元素掺杂可以显著提高 DLC 薄膜的高温摩擦学性能。首先分别综述了纯碳 DLC 薄膜、含氢 DLC 薄膜、Si 掺杂 DLC 薄膜、金属元素掺杂 DLC 薄膜、元素共掺杂 DLC 薄膜的高温摩擦学研究进展。通过总结文献中的数据, 绘制了各种 DLC 薄膜的摩擦系数随温度的变化曲线, 进而确定了各种薄膜的有效润滑温域。在此基础上, 提出了几种有望实现宽温域连续润滑的 DLC 薄膜新体系, 并分析了 DLC 薄膜的高温润滑失效机理, 强调了分子/原子的热扩散和薄膜的热应力在 DLC 薄膜高温润滑失效中的作用。最后, 从提高 DLC 薄膜自身的高温摩擦学性能和提高 DLC 薄膜与基材的高温结合性能两个方面, 对今后亟待开展的研究工作进行了展望。

关键词: 类金刚石碳薄膜; 元素掺杂; 高温摩擦学; 固体润滑; 热稳定性; 热应力

中图分类号: TG174.4; TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)12-0150-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.017

Progress on High-temperature Tribology of Diamond-like Carbon Films

CUI Long-chen¹, YU Wei-jie^{1a,2}(1.a.School of Materials Science and Engineering, b.Chongqing Municipal Key Laboratory of Institutions of Higher Education for Mould Technology, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;
2.School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

ABSTRACT: The rapid developing modern industry forces more and more mechanical parts to run at high temperature, hence, the matching development of high-temperature lubricating materials is crucial. Deposition of solid lubricating films on the frictional surfaces of machinery is an effective way to reduce friction and wear, and improve its service life and reliability at high temperature. Recently, the tribology of diamond-like carbon (DLC) films at high temperature has been studied intensively, and some important progress has been achieved. Many studies indicate that the tribological properties of DLC films at high temperature can be significantly improved by proper doping. Herein, the current progress of high-temperature tribology of pure carbon DLC films, hydrogenated DLC films, Si-doped DLC films, metal-doped DLC films, and co-doped DLC films was first

收稿日期: 2019-03-21; 修订日期: 2019-05-11

Received: 2019-03-21; Revised: 2019-05-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51605211); 重庆市基础研究与前沿探索项目 (cstc2018jcyjAX0105); 重庆理工大学科研启动基金项目 (2018ZD06)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51605211), the Basic and Frontier Research Program of Chongqing Municipality (cstc2018jcyjAX0105), and the Start-up Fund of Chongqing University of Technology (2018ZD06)

作者简介: 崔龙辰 (1987—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为表面工程与摩擦学。邮箱: cuilongchen@cqut.edu.cn

Biography: CUI Long-chen (1987—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: surface engineering and tribology. E-mail: cuilongchen@cqut.edu.cn

reviewed. By summarizing the data in the literature, the temperature dependence curves of friction coefficients of various types of DLC films were drawn, and the corresponding effective lubrication temperature ranges were determined. Then several novel doped DLC films expected to achieve continuous lubrication in a wide temperature range were proposed, and failure mechanisms of DLC films at high temperature were analyzed, highlighting the role of molecular/atomic thermal diffusion and thermal stress in high-temperature lubrication failure of DLC films. Finally, the future research work is suggested in terms of improving the high-temperature tribological properties of DLC films and the high-temperature adhesion of DLC films to substrates.

KEY WORDS: diamond-like carbon film; elemental doping; high-temperature tribology; solid lubrication; thermal stability; thermal stress

随着现代工业的迅猛发展,愈来愈多的机械零部件需要在高温下运转,例如内燃机的活塞环/缸套、航空发动机的箔片空气轴承、炼钢炉门转阀中的轴承、枪/炮管、热作模具、切削刀具、热辅助磁记录硬盘的磁头/磁盘等^[1-2]。相应地,高温环境下的摩擦与磨损问题日益受到重视,使得高温摩擦学成为当前摩擦学研究领域的热点^[3-9]。润滑是降低摩擦和磨损的有力措施。根据润滑剂的物理状态不同,润滑技术可分为油润滑、脂润滑和固体润滑。通常,润滑油/脂在高于 200 °C 的温度下就会出现挥发、分解、氧化、甚至燃烧等不良现象^[7-8]。因此,固体润滑材料成为降低高温环境下机械装备的摩擦磨损损耗、提高其使用寿命和可靠性的必然选择^[1-9]。高温固体润滑材料主要有块体的金属/陶瓷基固体润滑复合材料和固体润滑薄膜/涂层材料两类^[1]。前者是通过一些技术将高温固体润滑材料(如 Ag、MoS₂、PbO、CaF₂ 等)分散在高强度的耐热合金或氧化物陶瓷基体中而制成的,可以被直接加工成零件使用^[1,8-9]。但是,固体润滑复合材料必须要在强度和润滑性能之间进行复杂的妥协^[10]。固体润滑薄膜/涂层可以在不影响零件整体强度的前提下提升其摩擦学性能。近年,研究者采用磁控溅射沉积、电弧离子镀、脉冲激光沉积等技术,制备了 YSZ-Ag-Mo^[11]、VN-Ag^[12]、Mo₂N-MoS₂-Ag^[13]、AgTaO₃^[14]等膜层。这些膜层在 600 °C 以上的高温下具有优良的自润滑性能(摩擦系数可低于 0.1),而在室温下的摩擦系数却很高(一般在 0.4 左右)^[11-14]。实际上,许多机械部件的运转并不是始终处于高温状态,如在启动/停止过程中会存在升/降温的过程(如设备的启动和停止)。为避免润滑薄膜在启动/停止阶段的严重损耗,以至造成基材的永久破坏^[4,7],高温润滑薄膜还须要具有宽温域连续润滑的能力^[7-8]。

除直接将高温润滑剂添加在硬质基质中制成复合薄膜外,研发高温固体润滑薄膜的另一个路径是:设法提高常温下具有优良润滑性能的薄膜材料的高温润滑性能。类金刚石碳(Diamond-like carbon, DLC)薄膜因其高硬度、高耐磨性、低摩擦系数等优异性能,作为固体润滑材料而备受关注^[15-17]。然而,在高温下,

通常 DLC 薄膜会因发生石墨化、脱氢、氧化、剥落等而导致润滑快速失效^[5,15-34]。元素掺杂是一种改变 DLC 薄膜的力学、化学和摩擦学性能最有效的技术手段。最近的研究^[35-50]发现,通过适当的元素掺杂可以显著提高 DLC 薄膜的高温摩擦学性能,使 DLC 薄膜可以在 500 °C 的高温下呈现优良的摩擦学性能,为 DLC 薄膜的高温应用提供了可能。因此,文中首先以掺杂元素的种类为依据,综述了不同成分 DLC 薄膜的高温摩擦学研究进展。在此基础上,提出了几种有望实现宽温域连续润滑的 DLC 薄膜新体系,并分析了 DLC 薄膜的高温润滑失效机理。最后,对今后需要开展的研究工作进行了展望。

1 DLC 薄膜的高温摩擦学研究进展

DLC 薄膜是高硬度非晶碳(Amorphous carbon, a-C)薄膜的总称,主要由金刚石结构的 sp³-C 原子和石墨结构的 sp²-C 原子组成。其中,sp³-C 含量较高(70%以上)的 a-C 被称为四面体非晶碳(Tetrahedral amorphous carbon, ta-C)^[16]。若碳的来源为烃类气体,则薄膜中还会含有一定量的氢。含氢 DLC 也被称为含氢非晶碳(a-C:H)。此外,为了改善薄膜性能,还常用其他元素对 DLC(a-C 和 a-C:H)薄膜进行掺杂。在本文中,将元素 X 掺杂的薄膜记作 X-DLC(a-C:X 或 a-C:H:X)。

1.1 纯碳 DLC 薄膜的高温摩擦学研究进展

图 1 给出了文献[18-23,45,51]报道的不同类型的纯碳 DLC 薄膜和超纳米晶金刚石(Ultra-nanocrystalline diamond, UNCD)薄膜在不同温度下的摩擦系数。可以看出,a-C 薄膜的摩擦系数随温度的升高而增大,100 °C 时摩擦系数已升高至 0.3 左右,说明该类薄膜的高温润滑性能很差。ta-C 薄膜的高温摩擦学性能与 a-C 薄膜形成了鲜明对比。随着温度从室温升高,ta-C 薄膜的摩擦系数首先会下降,然后保持相对稳定,当温度升至 400 °C 时,摩擦系数仍在 0.15 甚至 0.05 以下。BHOWMICK 等^[21]、DENG 等^[22]、LEE 等^[23]报道的 ta-C 薄膜在 400 °C 下的磨损率分别为 9.0×10⁻⁷、

7.4×10^{-8} 、 $5.6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 表明 ta-C 薄膜在高温下还具有优良的抗磨损性能。当温度升至 500 °C 或以上时, ta-C 薄膜才会出现快速的润滑失效。类似地, 具有高 $\text{sp}^3\text{-C}$ 含量的 UNCD 薄膜, 在室温至 400 °C 内也具有优良的摩擦学性能, 400 °C 下, UNCD 薄膜的摩擦系数为 0.15, 磨损率为 $2 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ [51]。

相较于 a-C 薄膜, ta-C 薄膜优良的高温摩擦学性能主要源于其高的热稳定性 [21-23, 52]。纯碳 DLC 的热致石墨化包括两个过程: ① $\text{sp}^3\text{-C}$ 原子的有序化和团簇化, ② $\text{sp}^3\text{-C}$ 原子转变为 $\text{sp}^2\text{-C}$ 原子。据 MANGOLINI 等 [53] 测算, 过程 ① 的活化能为 $(0.18 \pm 0.05) \text{ eV}$, 过程 ② 的活化能为 $(3.5 \pm 0.5) \text{ eV}$, 因此前者可以在较低温度下进行, 而后者只有在高温下才能发生。在以 $\text{sp}^2\text{-C}$ 为主的 a-C 中, 仅通过 $\text{sp}^2\text{-C}$ 原子的团聚即可形成大尺寸的石墨化团簇。而在 ta-C 中, 当温度不足以使 $\text{sp}^3\text{-C}$ 直接转变为 $\text{sp}^2\text{-C}$ 时, 仅有少量 $\text{sp}^2\text{-C}$ 可以进行团聚。因此, 所形成的石墨化团簇尺寸较小且被约束在 $\text{sp}^3\text{-C}$ 构成的三维网络框架中。石墨化会导致 DLC 薄膜硬度和抗磨损性能显著下降, 因此 ta-C 比 a-C 具有更高的热稳定性 [52] 和更好的高温摩擦学性能 [21-23]。

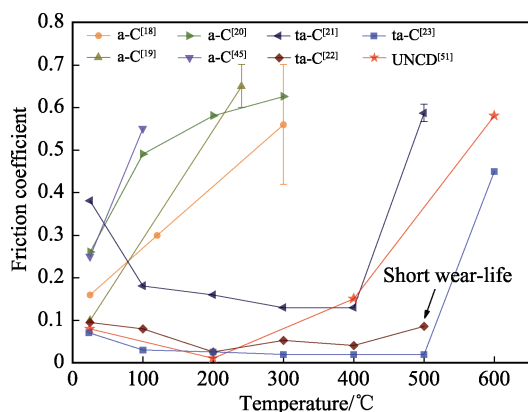


图1 纯碳 DLC 薄膜在不同测试温度下的摩擦系数
Fig.1 Friction coefficient of pure DLC films at different test temperature

除 $\text{sp}^3\text{-C}$ 含量外, 对偶材料对纯碳 DLC 薄膜高温摩擦学性能的影响受到了较多关注。KONCA 等 [18] 研究了在不同温度下, a-C 薄膜与不同对偶材料 (A319 Al、WC、 Al_2O_3) 配副时的摩擦学性能。结果表明, 虽然 A319 Al 的硬度比 WC 和 Al_2O_3 的硬度低得多, 但是在室温至 300 °C 的温域内, 薄膜与 A319 Al 配副时的磨损更严重。这是由于 A319 Al 在摩擦过程中会被氧化形成坚硬的 Al_2O_3 磨粒而使薄膜遭受严重的磨粒磨损, 而高硬度的 WC 和 Al_2O_3 不易被磨损产生磨粒。Ni 等 [19] 发现, A319 Al 球与 a-C 薄膜在 240 °C 下对磨时, 由于 Al 向 a-C 薄膜发生转移而导致润滑失效。WAESCHE 等 [24] 研究了不同温度 (26~250 °C) 下对偶材料对 ta-C 薄膜的微动摩擦学性能的影响。结果显示: 以 100Cr6 钢球和 Al_2O_3 球为对偶时, 薄膜的摩擦系数均随温度的升高而小幅度

增大 (250 °C 下摩擦系数分别为 0.3 和 0.2); 然而, 以 Si_3N_4 球为对偶时, 100 °C 下的摩擦系数高达 0.36。这是因为高温下 Si_3N_4 会发生摩擦氧化而导致在其表面无法形成稳定的转移膜, 而在其他两种对偶表面均形成了稳定的碳质转移膜。WANG 等 [54] 采用紧束缚量子化学分子动力学, 模拟了不同温度下 a-C 与 Al_2O_3 配副的摩擦系数。结果显示, 300~600 K 内, 在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{a-C}$ 界面处没有发生摩擦化学反应, 因此摩擦系数稳定在 0.05 左右。CUI 等 [55] 的第一性原理计算界面分离功的结果也表明, Al_2O_3 与 a-C 之间的化学亲和性很低。700 K 和 800 K 时, 由于 Al_2O_3 与 a-C 的活性增强, 出现跨摩擦界面的 C—O 和 C—Al 键, 摩擦系数分别升至 0.12 和 0.16。然而, 当温度继续升高至 900 K 和 1000 K 时, 由于 a-C 发生显著的石墨化而导致跨界面成键变少, 摩擦系数分别降至 0.12 和 0.08。由于该研究没有将环境气氛纳入摩擦体系, 因此可以看作是在真空环境下的结果。综上所述, 当以化学惰性的 Al_2O_3 为对偶材料时, 纯碳 DLC 薄膜通常表现出相对较好的高温摩擦学性能。

1.2 含氢 DLC 薄膜的高温摩擦学研究进展

图 2 显示的是文献 [19, 26-29, 41, 44, 56] 报道的 a-C:H 薄膜在不同温度下的摩擦系数。由图 2 可见, 当测试温度由室温升至 100~200 °C 时, a-C:H 薄膜的摩擦系数通常会出现一定程度的下降, 这是由于高温下薄膜表面的物理吸附水层发生了脱附 [57]; 200 °C 下, a-C:H 薄膜的摩擦系数大多保持在 0.05 左右; 300 °C 下, 多数薄膜出现快速润滑失效现象。例外的情况由 ZOU 等 [44] 报道, 原因可能是他们在沉积 a-C:H 薄膜时的基底负偏压 (150 V、占空比 80%) 较大, 而导致薄膜 H 含量过低 [58], 从而表现为类似于 a-C 薄膜的高温摩擦学性能。对照图 1 可以看出, a-C:H 的起始失效温度介于 a-C 与 ta-C 之间。与纯碳 DLC 相比, a-C:H 的热致石墨化还包括 $\text{sp}^3\text{C—H}$ 键断裂进而转变为 $\text{sp}^2\text{-C}$ 原子的过程, 而该过程的活化能为

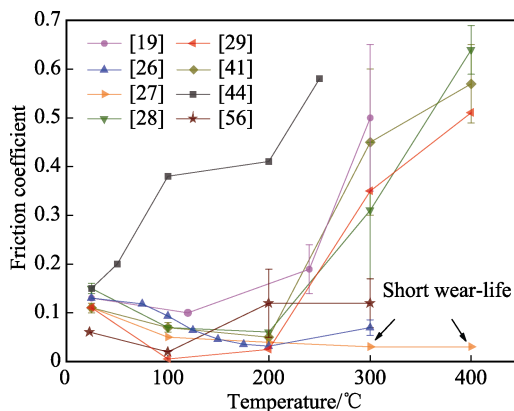


图2 a-C:H 薄膜在不同测试温度下的平均稳态摩擦系数
Fig.2 Average steady friction coefficient of a-C:H-DLC films at different test temperature

(1.7 ± 0.5) eV^[53], 介于纯碳 DLC 石墨化的两个热激活过程的活化能之间, 这就导致 a-C:H 的热稳定性和高温摩擦学性能介于 a-C 与 ta-C 之间。

a-C:H 薄膜的高温摩擦学研究主要集中于对润滑失效机理的探讨。ERDEMIR 等^[25]在 MgO-PSZ (MgO 部分稳定 ZrO₂) 基底上沉积了 a-C:H 薄膜, 并研究了其与 MgO-PSZ 配副在不同温度下的摩擦学性能。结果显示: 在室温至 300 °C 的温域内, 薄膜的摩擦系数均在 0.05~0.1 之间, 而磨损率随温度的升高呈上升趋势; 400 °C 下, 由于薄膜出现自发剥落而未进行摩擦测试。VANHULSEL 等^[26]发现在室温至 200 °C 内, a-C:H 薄膜的摩擦系数随温度的升高而降低, 但磨损率逐渐升高。此外, 室温下, 经 300 °C 退火的样品与未退火样品的硬度和摩擦磨损性能均相近。作者据此提出, 高温下只有 a-C:H 薄膜的表层因发生脱氢和石墨化而软化, 表面软化层可以降低摩擦系数, 但易于磨损; 高温摩擦测试可以看作是退火与摩擦磨损的交替过程, 因此高温下 a-C:H 薄膜的摩擦系数较低而磨损率较高。LIU 等^[27]也以 a-C:H 薄膜的表层石墨化来解释在室温至 400 °C 下, 薄膜的摩擦系数随温度的升高而降低, 而磨损率逐渐升高的现象。他们还在不同温度下对薄膜进行了划痕测试。结果显示, 在室温至 200 °C 下薄膜破坏的临界载荷保持在 360 mN 左右, 300 °C 时下降为 245 mN, 400 °C 时仅为 150 mN^[27]。此外, 通过对磨痕的观察发现, 在室温至 200 °C 下的磨痕浅且光滑, 而 300 °C 和 400 °C 下磨痕粗糙且有许多垂直于滑动方向的裂纹, 表明此时薄膜的破碎和剥落是主要磨损机制^[27]。KRUMPIEGL 等^[30]研究了在高真空和大气下 a-C 和 a-C:H 薄膜在 450 °C 下的摩擦学性能。结果显示: 在高真空高温下, 无论薄膜是否含氢均因被快速磨穿而失效; 而在大气高温下, a-C:H 薄膜的寿命是 a-C 薄膜的 10 倍, 但均比室温下的薄膜寿命显著短。作者认为高温和真空环境均可使薄膜表面的吸附水层蒸发, 而 DLC 薄膜的低摩擦依赖于水的钝化作用, 因此在高温和高真空下, DLC 薄膜易发生润滑失效。VAN DER DONCK 等^[31]发现在 150 °C 下, 氢原子数分数为 29% 的薄膜比氢原子数分数为 25% 和 27% 的薄膜具有更好的抗磨损性能。在 150 °C 下退火后, 氢原子数分数为 25% 和 27% 的薄膜发生明显的石墨化, 而氢原子数分数为 29% 薄膜的结构未变化。因此, 氢原子数分数为 29% 薄膜的最优耐磨性可以归因于其良好的热稳定性。此外, BREMOND 等^[33]将沉积在 100C6 钢基底上的 a-C:H 薄膜在高温 (≥ 300 °C) 下的严重磨损归因于基材的软化。卓会丹等^[34]计算了 Si₃N₄ 基底上 a-C:H 薄膜在不同温度下的热应力, 并将 400 °C 下磨痕边缘薄膜的大片起皱和脱落归因于热应力过大。

1.3 Si 掺杂 DLC 薄膜的高温摩擦学研究进展

图 3 给出了文献[35-39]报道的 Si-DLC 薄膜在不同温度下的摩擦系数。可以看出, Si-DLC 薄膜的起始失效温度多在 400~500 °C, 显著高于 a-C 和 a-C:H 薄膜的起始失效温度, 与 ta-C 薄膜的相近。这主要是因为 Si 掺杂可以提高 DLC 薄膜中 sp³ C—C 键和 sp³ C—Si 键的总量, 进而抑制了薄膜的石墨化进程, 提高了薄膜的热稳定性^[35,36,56]。此外, 若在薄膜表面形成连续致密的 SiO_x 层还可以保护薄膜避免其被进一步氧化^[36]。

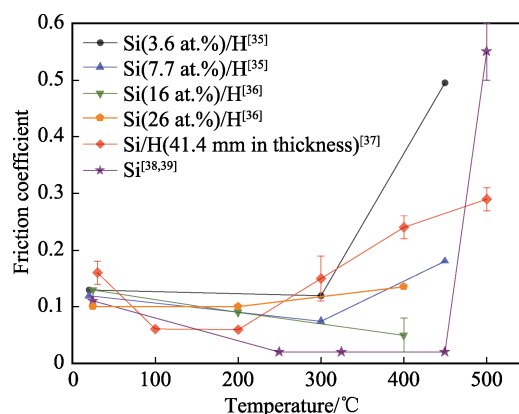


图 3 Si-DLC 薄膜在不同测试温度下的摩擦系数

Fig.3 Friction coefficient of Si-DLC films at different test temperature

ZHANG 等^[35]研究了少量 Si 掺杂对 a-C:H 薄膜的热稳定性和高温摩擦学性能的影响。结果显示: 薄膜的热稳定性和高温摩擦学性能均随着 Si 含量的增加而升高。a-C:H 薄膜和 [Si]=3.6% 的 a-C:H:Si 薄膜分别在 300 °C 和 450 °C 下发生快速的润滑失效, 且在磨痕边缘发现有薄膜剥落的现象, 而 [Si]=7.7% 的薄膜在 450 °C 下的摩擦系数保持在 0.15 左右。YANG 等^[36]研究了高 Si 含量的 a-C:H:Si 薄膜的热稳定性和高温摩擦学性能。结果表明: 与 [Si]=16% 的薄膜相比, [Si]=26% 的薄膜具有更好的热稳定性; 400 °C 下, 虽然 [Si]=16% 的薄膜的平均摩擦系数更低, 但 [Si]=26% 的薄膜的摩擦系数更平稳。WANG 等^[37]通过改变周期数 n , 制备了不同厚度的 (a-C:H:Si_x/a-C:H:Si_y)_n 多层膜 (x 、 y 表示掺杂量分别为 7.3% 和 11%)。高温摩擦测试结果表明: 膜厚越大, 则起始失效温度就越高; 其中, 厚度为 41.4 μm 的超厚膜在 500 °C 下的摩擦系数在 0.29 左右, 磨损率为 2.8×10^{-5} mm³/(N·m), 显示了优良的高温润滑性能。有限元模拟结果表明: 相较于薄膜, 超厚膜在加载后的膜/基界面处应力更小。因此, 超厚膜在高温摩擦过程中不易发生剥落。JANTSCHNER 等^[38-39]研究少量 Si 掺杂 ([Si] ≤ 5%) a-C 薄膜的高温摩擦学性能。出乎意料的是, a-C:Si 薄膜在 250~450 °C 下的摩擦系数低至 0.02 以下 (接近超润滑)。通过对环境气氛的调控, 发现 O₂ 是高温

下 a-C:Si 薄膜低摩擦的关键气体, 而 H_2O 仅起辅助作用。经实验表征和模拟计算, 作者提出在 a-C:Si 薄膜表面形成 C—O—Si 键是其低摩擦的原因。形成稳定的 C—O—Si 键要求: ①薄膜不含氢; ②Si 的掺杂量要低, 过高则易生成 SiO_2 ; ③温度适中, 温度太低则表面 C—Si 键不能被氧化, 温度太高(如 500 °C)则薄膜被严重氧化而形成 CO_2 和 SiO_2 。此外, 500 °C 下 a-C:Si 薄膜的摩擦系数高达 0.55 ± 0.05 , 表明当 a-C:Si 的碳骨架发生氧化分解时, 作为分解产物的 SiO_2 不起降低摩擦的作用。DENG 等^[56]发现, 虽然 Si 掺杂可以提高 a-C:H 薄膜的热稳定性, 但是却降低了薄膜与 Si_3N_4 配副时的高温摩擦学性能。他们认为这是由于高温下薄膜中的 Si 会与 Si_3N_4 中 Si 形成 Si—Si 键而产生了粘着摩擦磨损。

1.4 金属元素掺杂 DLC 薄膜的高温摩擦学研究进展

图 4 给出了文献[39-46]中报道的金属元素掺杂 DLC 薄膜在不同测试温度下的摩擦系数。金属 W 掺杂除了可以在 DLC 中能形成金属碳化物纳米晶而起到抗磨损作用外, 在高温下还能生成具有润滑性能的 WO_3 相, 因此 W-DLC 薄膜的高温摩擦学性能受到了较多关注^[40-43]。GHARAM 等^[40]研究了不同温度下 a-C:W 薄膜与 319Al 配副时的摩擦学性能。结果显示: 在室温和 50 °C 下的摩擦系数分别为 0.2 和 0.1; 在 80~360 °C 下, 摩擦系数高达 0.4~0.6; 而当温度升至 400 °C 时, 摩擦系数降为 0.18; 500 °C 时, 摩擦系数继续降至 0.12。磨损率随温度的变化也呈现相似的现象。与 a-C 薄膜的不同之处在于, a-C:W 薄膜可以在 400 °C 和 500 °C 的高温下表现出优良的摩擦学性能。通过透射电镜和 Raman 光谱检测发现, 高温下在摩擦表面形成了 20~30 nm 厚的 WO_3 层。因此, 可以将 a-C:W 薄膜的高温润滑性能归因于 WO_3 相的形成。随后, BANERJI 等^[41]和许伟等^[43]分别研究了 a-C:W/

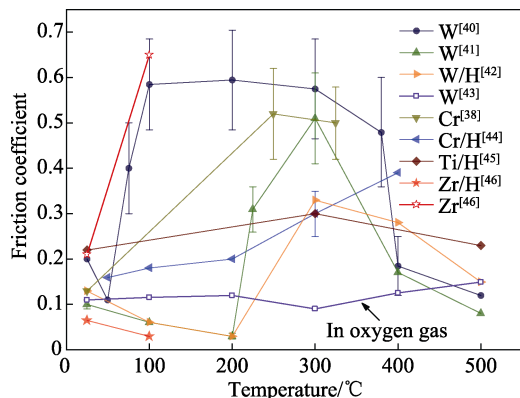


图 4 金属元素掺杂 DLC 薄膜在不同测试温度下的摩擦系数

Fig.4 Friction coefficient of metal-doped DLC films at different test temperature

Ti6Al4V 配副和 a-C:H:W/ Si_3N_4 配副在不同温度下的摩擦学性能。这些研究均发现: 当温度低于 400 °C 时, W-DLC 薄膜表现出类似 a-C 或 a-C:H 的摩擦学性能; 而当温度达到或高于 400 °C 时, 可以表现出优异的减摩效果, 并且在摩擦表面都检测到了 WO_3 。在此基础上, BHOWMICK 等^[43]发现在干燥 O_2 中, a-C:W 薄膜与 319 Al 配副在室温至 500 °C 的温域内的摩擦系数均在 0.12 左右。这是因为提高 O_2 分压, 降低了 WO_3 的生成温度, 因此在中等温度下也能形成 WO_3 层而起润滑作用。

除 W-DLC 外, 也有关于 Cr、Ti、Zr 掺杂 DLC 薄膜高温摩擦学的研究报道。ZOU 等^[44]研究了 Cr 掺杂对 a-C:H 薄膜高温摩擦学性能的影响。无掺杂的 a-C:H 薄膜在 300 °C 下的摩擦系数高达 0.5, 滑动距离至 90 m 时, 薄膜被磨穿, 而 [Cr]=4.8% 的薄膜在 300 °C 下的摩擦系数在 0.35 左右, 并且滑动距离达到 180 m 时, 薄膜未失效, 这表明少量 Cr 掺杂提高了 a-C:H 薄膜的高温摩擦性能。然而, 据 JANTSCHNER 等^[39]报道, Cr 掺杂会降低 a-C 薄膜的高温摩擦学性能。在 250 °C 和 325 °C 下, 无掺杂 a-C 薄膜的摩擦系数均在 0.2 左右, 且 1000 转后薄膜未被磨穿, 而 Cr 掺杂 a-C 薄膜的寿命分别只有 300 转和 100 转。SOUČEK 等^[45]采用反应磁控溅射技术沉积 a-C:H:Ti 薄膜, 并研究了磁场布局(平衡磁场与非平衡磁场)和 C/Ti 比对薄膜高温摩擦学性能的影响。结果显示, 平衡磁控溅射沉积的 C/Ti 比为 1.79 的薄膜具有最优的高温摩擦学性能。在 300 °C 下, 摩擦系数为 0.3, 磨损率为 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 寿命大于 10 000 转; 在 500 °C 下, 摩擦系数为 0.23, 磨损率为 $1.6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 但在 5000 转后, 薄膜突然失效。作者将薄膜在 500 °C 下失效主要归因于薄膜与 Ti 过渡层以及过渡层与 M2 钢基材之间的结合性能不足而导致的薄膜剥落。VITU 等^[46]研究了少量(5%) Zr 掺杂对 a-C 和 a-C:H 薄膜在 100 °C 下摩擦学性能的影响。结果显示: Zr 掺杂提高了 a-C:H 薄膜在 100 °C 下的摩擦学性能, 但未提高 a-C 薄膜的性能。Zr 掺杂将 a-C:H 薄膜的摩擦系数由 0.2 降至 0.03, 磨损率由 $3.0 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 降至 $1.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 而 a-C 薄膜和 Zr 掺杂 a-C 薄膜在 100 °C 下的摩擦系数均在 0.6 左右(薄膜均未被磨穿)。他们将 Zr 掺杂提高 a-C:H 薄膜的高温摩擦学性能总结为: ①Zr 掺杂降低了薄膜表面能; ②增加了在 100Cr6 钢对偶表面形成稳定转移膜的能力, 进而避免了对偶被氧化而产生铁的氧化物磨屑颗粒。

1.5 元素共掺杂 DLC 薄膜的高温摩擦学研究进展

图 5 总结了文献[47-50]报道的元素共掺杂 DLC 薄膜在不同温度下的摩擦系数。JONGWANNASIRI

等^[47]采用 Raman 光谱、热重、差热分析等方法, 研究了 a-C:H、a-C:H:Si:O 和 a-C:H:Si:N 薄膜的热稳定性, 结果表明, Si/O 和 Si/N 共掺杂均可以显著提高 a-C:H 薄膜的热稳定性。此外, [Si]=23%、[N]=8% 的 a-C:H:Si:N 薄膜在 500 °C 下的摩擦系数低至 0.02, 并且在共计 10 000 转的摩擦测试中, 薄膜未发生失效。BHOWMICK 等^[48]研究了 a-C:H/a-Si:O 双层薄膜 (外层是 1.25 μm 厚的 a-C:H, 内层是 0.55 μm 厚的 a-Si:O) 与 319Al 配副在不同温度下的摩擦学性能。结果显示: a-C:H/a-Si:O 薄膜在室温至 400 °C 的温域内具有良好的摩擦学性能, 400 °C 下的摩擦系数和磨损率分别为 0.11 和 $1.6 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 而单层 a-C:H 薄膜在 300 °C 下已发生失效。这是因为高温下, 内层的 Si、O 扩散至外层的 a-C:H 形成了 a-C:H:Si:O, 这不仅提高了 a-C:H 的热稳定性, 还为摩擦界面提供了具有钝化作用的—OH 基团。另外, 据 ZOU 等^[49]报道, N 原子数分数为 8.0% 和 10.3% 的 a-C:H:Cr:N ([Cr]=3.4%) 薄膜, 在 500 °C 下的摩擦系数均在 0.2 左右, 磨损率分别为 3.2×10^{-6} 、 $5.7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。而 a-C:H 和 a-C:H:Cr 薄膜在 500 °C 下则迅速被磨穿, 表明 Cr/N 共掺杂显著提高了 a-C:H 薄膜的高温摩擦学性能。STAIA 等^[50]沉积的 a-C:Si:Cr 薄膜 (少量掺杂, 具体量未知), 在 450 °C 下的摩擦系数和磨损率分别为 0.01 和 $4.2 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 显示了优异的高温摩擦学性能。综上所述可以看出, 与单元素掺杂 DLC 薄膜相比, 元素共掺杂薄膜通常具有更好的高温摩擦学性能。但是, 目前掺杂元素的种类还局限于两种, 尚未见到两种以上元素共掺杂 DLC 薄膜的高温摩擦学研究报道。

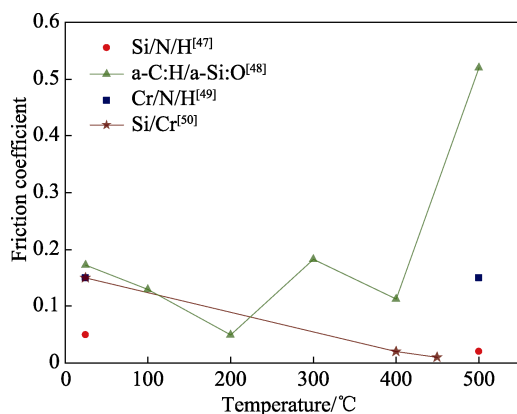


图 5 元素共掺杂 DLC 薄膜在不同测试温度下的摩擦系数
Fig.5 Friction coefficient of co-doped DLC films at different test temperature

2 宽温域连续润滑 DLC 薄膜新体系

图 6 给出了不同类型 DLC 薄膜可以有效润滑的大体温度范围 (室温以上)。由于缺少 500 °C 以上 W-DLC 和元素共掺杂 DLC 的实验结果, 因此它们可

能在更高的温度下具有润滑性能。基于以上总结, 提出如下几个有望具有宽温域连续润滑性能的 DLC 薄膜新体系供参考:

(1) ta-C:W 薄膜。ta-C 薄膜在室温至 400 °C 下具有良好的摩擦学性能, 而掺 W 薄膜在高于 400 °C 的温度下可以生成具有润滑作用的 WO_3 。此外, W 的催化作用较弱, 因此 W 掺杂不会造成薄膜的 $\text{sp}^3\text{-C}$ 含量显著降低^[59]。

(2) a-C:Si:W 薄膜。a-C:Si 薄膜具有与 ta-C 薄膜相近的高温摩擦学性能, 通过 W 掺杂有望进一步提高其润滑温度。

(3) 含 Ag 膜系, 如 a-C:Si:W:Ag 等。金属 Ag 具有优异的高温润滑性能, Ag 掺杂有望使薄膜在高于 600 °C 温度下保持润滑性能^[6,11-14]。

(4) DLN 及其掺杂衍生薄膜。DLN (Diamond-like nanocomposite) 薄膜即 a-C:H:Si:O 薄膜, 具有 a-C:H 和 a-Si:O 双网络结构。虽然 DLN 薄膜具有高的热稳定性^[47], 且 a-C:H/a-Si:O 双层薄膜在高温下因 Si 和 O 的外扩散而呈现良好的高温摩擦学性能^[48], 但是真正的 DLN 薄膜的高温摩擦学性能还尚未被报道。因此, DLN 及其掺杂衍生薄膜也有望成为新的宽温域连续润滑薄膜体系。

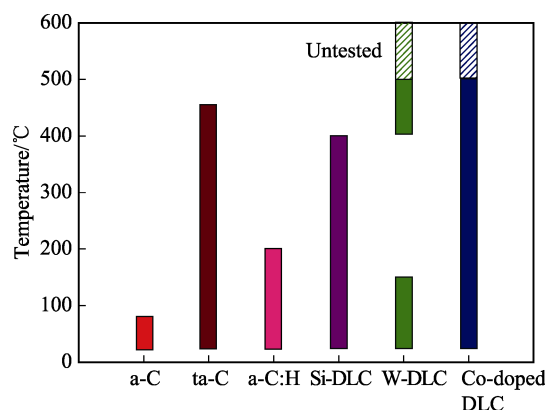


图 6 不同类型 DLC 薄膜的有效润滑温域示意
Fig.6 Schematic diagram of the effective lubrication temperature ranges of different DLC films

3 DLC 薄膜的高温润滑失效机理分析

图 7 总结了 DLC 薄膜的高温润滑失效机理。造成 DLC 薄膜高温润滑失效的原因可以分为: ①DLC 薄膜自身的高温摩擦学性能差; ②在高温摩擦过程中, 薄膜从基底表面剥落。高温下, DLC 薄膜会发生石墨化、脱氢、氧化等现象, 而导致其摩擦学性能变差。通过提高 $\text{sp}^3\text{-C}$ —C 键含量^[21-23]和掺杂 Si^[35-39]、W^[40-42]等元素, 可以提高 DLC 薄膜的石墨化转变温度^[21-23,35-36,47,52], 在高温下生成阻挡氧扩散的 SiO_x 表层^[36], 生成具有减摩作用的表面 C—O—Si 键^[38-39]和 WO_3 相^[40-42], 从而提高了 DLC 薄膜的高温摩擦学性

能。这方面的研究已取得了一些重要进展。据报道, a-C:Si^[38-39]和 a-C:Si:Cr^[50]薄膜在 450 °C 下, ta-C^[23]、W-DLC^[40-42]、a-C:H:Si:N^[47]薄膜在 500 °C 下, 可以表现出优良的摩擦学性能。

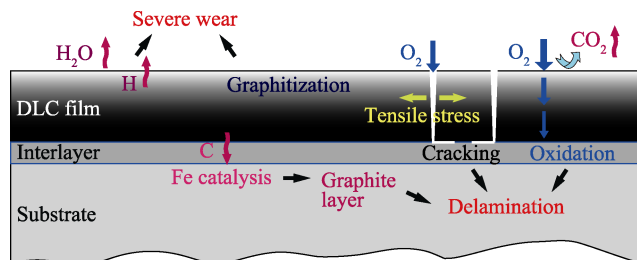


图7 DLC薄膜高温润滑失效机理示意

Fig.7 Schematic diagram of the high-temperature lubrication failure mechanisms of DLC films

DLC 薄膜附着在基底表面不剥落是其发挥减摩擦抗磨性能的前提。但是, 在室温下具有良好摩擦学性能的 DLC 薄膜, 在高温摩擦过程中存在发生剥落的风险^[22,25,27,34,45]。高温造成 DLC 薄膜剥落的机制有 3 种: ①氧分子/原子扩散至 DLC 薄膜与过渡层(多为 Si、Cr 等^[29,37,40-42])之间而导致薄膜的结合性能下降^[60]; ②碳原子扩散至过渡层与基底(由于面向高温应用, 基底材料通常选用各种耐热钢^[29,37,40-42])的界面处, 在 Fe 的催化作用下形成石墨层而导致薄膜结合性能下降^[61]; ③温度升高导致 DLC 薄膜的残余压应力降低或转变为张应力, 进而导致薄膜在摩擦过程中产生大量裂纹而易发生剥落, 并且裂纹会加速薄膜和过渡层的氧化。DLC 薄膜的残余应力约为本征应力与热应力之和^[15]。本征应力主要源于各种非平衡的结构缺陷, 因此在高温下本征应力会降低^[15]。热应力 σ_{th} 可以由公式 1 计算^[15]:

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E_f}{1-\nu_f} \right) (\alpha_s - \alpha_f)(T - T_d) \quad (1)$$

式中: E_f 是薄膜的弹性模量; ν_f 是薄膜的泊松比; α_s 和 α_f 分别是基底和薄膜的热膨胀系数; T 和 T_d 分别是环境温度和沉积温度。耐热钢的热膨胀系数比 DLC 的大, 故在室温下 (T_d 一般高于室温) 的热应力类型为压应力(负值表示压应力), 而在高温下 ($T > T_d$) DLC 薄膜的热应力类型为张应力。假设 $\alpha_f = 3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[62], $\alpha_s = 1.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $T_d = 200 \text{ °C}$, $E_f/(1-\nu_f) = 200 \text{ GPa}$, 则在常温和 500 °C 下, 薄膜所受的热应力分别为 -0.35 GPa 和 0.6 GPa。假设常温下 DLC 薄膜的残余应力为 -1 GPa, 则本征应力为 -0.65 GPa。以上假设的数值均为典型值。若 500 °C 下 DLC 的本征应力仍为 -0.65 GPa, 则此时薄膜的残余应力为 -0.05 GPa。实际上, 高温下 DLC 的本征压应力会明显降低。因此, 高温下 DLC 薄膜的残余应力很可能转变为张应力。压应力可以抑制裂纹的产生和扩展, 而张应力起相反的作用^[63], 故高温下 DLC 薄膜易产

生裂纹(表现为韧性下降^[22])。

4 总结与展望

综述了纯碳 DLC 薄膜、含氢 DLC 薄膜、Si 掺杂 DLC 薄膜、金属元素掺杂 DLC 薄膜、元素共掺杂 DLC 薄膜的高温摩擦学研究进展, 提出了几种有望实现宽温域连续润滑的 DLC 薄膜新体系, 分析了 DLC 薄膜的高温润滑失效机理。当前, DLC 薄膜的最高耐受温度(或测试温度)还大多停留在 500 °C, 而高温部件的实际工作温度大多在 600~1000 °C 之间^[9]; 并且, DLC 薄膜在 500 °C 下的摩擦系数和磨损率还均较高, 摩擦系数低于 0.1 且磨损率低于 $10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 的报道还很少。此外, 在高温摩擦过程中还存在因 DLC 薄膜发生剥落而导致润滑失效的可能。为了尽早在更宽温域内实现连续的低摩擦(甚至超润滑)、低磨损、长寿命与高可靠, 推动 DLC 薄膜在高温润滑领域的应用, 今后可从以下两个方面开展研究:

1) 提高 DLC 薄膜自身的高温摩擦学性能。元素掺杂是提高 DLC 薄膜高温摩擦学性能的有效手段, 并且共掺杂比单掺杂更具优势。但是, 目前掺杂元素还限于 Si、W、Cr、N 等, 亟待开展其他元素如 V^[3]、Ag^[6]、Mo^[6,11] 等单掺杂和多元共掺杂 DLC 薄膜的高温摩擦学研究, 以发现更多的高温润滑体系。此外, ta-C 比 a-C 和 a-C:H 具有更高的热稳定性, 基于 ta-C 的掺杂薄膜的高温摩擦学研究也亟待开展。

2) 提高 DLC 薄膜与基材的高温结合性能。对于高温摩擦来说, 除了要求 DLC 薄膜自身具有良好的高温摩擦学性能外, 还要保证在高温下中薄膜与基底附着良好。这就需要对包括 DLC 薄膜、过渡层、基材在内的整个薄膜系统进行整体设计。基底应选用热强度高, 且与 DLC 具有相近热膨胀系数的材料以减小热应力。在薄膜和基材确定的情况下, 过渡层的成分与结构就直接决定了高温下的膜/基结合性能。亟待开展过渡层对 DLC 薄膜高温摩擦学性能影响的研究, 以提出高温强结合过渡层的设计准则。

参考文献:

- [1] 熊党生, 李建亮. 高温摩擦磨损与润滑[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2013.
XIONG Dang-sheng, LI Jian-liang. Friction, wear, and lubrication at high temperature[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2013.
- [2] KIEF M T, VICTORA R H. Materials for heat-assisted magnetic recording[J]. MRS bulletin, 2018, 43: 87-92.
- [3] FRANZ R, MITTERER C. Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review[J]. Surface and coatings technology,

- 2013, 228: 1-13.
- [4] AOUADI S M, GAO H, MARTINI A, et al. Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: A review[J]. *Surface and coatings technology*, 2014, 257: 266-277.
- [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 Qun-feng, LIU Guan, DONG Guang-neng, et al. 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.
- [6] 何鹏飞, 王海斗, 马国政, 等. 含银硬质涂层高温摩擦学性能的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(11): 2962-2974.
- HE Peng-fei, WANG Hai-dou, MA Guo-zheng, et al. Research progress of high-temperature tribological properties of silver-containing hard coatings[J]. *The Chinese journal of nonferrous metals*, 2015, 25(11): 2962-2974.
- [7] 陈建敏, 卢小伟, 李红轩, 等. 宽温域固体自润滑涂/覆层材料的研究进展[J]. *摩擦学学报*, 2014, 34(5): 592-600.
- CHEN Jian-min, LU Xiao-Wei, LI Hong-xuan, et al. Progress of solid self-lubricating coating over a wide range of temperature[J]. *Tribology*, 2014, 34(5): 592-600.
- [8] 刘二勇, 贾均红, 高义民, 等. 宽温域连续润滑材料的研究进展[J]. *中国表面工程*, 2015, 28(4): 1-13.
- LIU Er-yong, JIA Jun-hong, GAO Yi-min, et al. Progress of continuous lubricating materials over a wide temperature range[J]. *China surface engineering*, 2015, 28(4): 1-13.
- [9] ZHU S, CHENG J, QIAO Z, et al. High temperature solid-lubricating materials: a review[J]. *Tribology international*, 2019, 133: 206-223.
- [10] 薛群基, 吕晋军. 高温固体润滑研究的现状及发展趋势[J]. *摩擦学学报*, 1999, 19(1): 91-96.
- XUE Qun-ji, LV Jin-jun. Research status and developing trend of solid lubrication at high temperatures[J]. *Tribology*, 1999, 19(1): 91-96.
- [11] HU J J, MURATORE C, VOEVODIN A A. Silver diffusion and high-temperature lubrication mechanisms of YSZ-Ag-Mo based nanocomposite coatings[J]. *Composites science and technology*, 2007, 67(3/4): 336-347.
- [12] AOUADI S M, SINGH D P, STONE D S, et al. Adaptive VN/Ag nanocomposite coatings with lubricious behavior from 25 to 1000 °C[J]. *Acta materialia*, 2010, 58(16): 5326-5331.
- [13] AOUADI S M, PAUDEL Y, SIMONSON W J, et al. Tribological investigation of adaptive Mo₂N/MoS₂/Ag coatings with high sulfur content[J]. *Surface and coatings technology*, 2009, 203(10/11): 1304-1309.
- [14] STONE D S, HARBIN S, MOHSENI H, et al. Lubricious silver tantalate films for extreme temperature applications[J]. *Surface and coatings technology*, 2013, 217: 140-146.
- [15] DONNET C, ERDEMIR A. *Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications*[M]. New York: Springer, 2008.
- [16] 薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- XUE Qun-ji, WANG Li-ping. *Diamond-like carbon-based thin-film materials*[M]. Beijing: Science Press, 2012.
- [17] 雍青松, 王海斗, 徐滨士, 等. 类金刚石薄膜摩擦机理及其摩擦学性能影响因素的研究现状[J]. *机械工程学报*, 2016, 52(11): 95-107.
- YONG Qing-song, WANG Hai-dou, XU Bin-shi, et al. Research status of the tribological property of diamond-like carbon films[J]. *Journal of mechanical engineering*, 2016, 52(11): 95-107.
- [18] KONCA E, CHENG Y T, WEINER A M, et al. Elevated temperature tribological behavior of non-hydrogenated diamond-like carbon coatings against 319 aluminum alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2006, 200(12/13): 3996-4005.
- [19] NI W, CHENG Y T, WEINER A M, et al. Tribological behavior of diamond-like-carbon (DLC) coatings against aluminum alloys at elevated temperatures[J]. *Surface and coatings technology*, 2006, 201(6): 3229-3234.
- [20] BHOWMICK S, KHAN M Z U, BANERJI A, et al. Low friction and wear behaviour of non-hydrogenated DLC (a-C) sliding against fluorinated tetrahedral amorphous carbon (ta-C-F) at elevated temperatures[J]. *Applied surface science*, 2018, 450: 274-283.
- [21] BHOWMICK S, BANERJI A, KHAN M Z U, et al. High temperature tribological behavior of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) and fluorinated ta-C coatings against aluminum alloys[J]. *Surface and coatings technology*, 2015, 284: 14-25.
- [22] 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: 98-103.
- [23] LEE W Y, TOKOROYAMA T, JANG Y J, et al. Effect of substrate bias and temperature on friction and wear properties for ta-C coating prepared under different substrate bias voltages with filtered cathodic vacuum arc deposition[J]. *Tribology online*, 2018, 13(5): 241-247.
- [24] WAESCHE R, HARTELT M, WEIHNACHT V. Influence of counterbody material on wear of ta-C coatings under fretting conditions at elevated temperatures[J]. *Wear*, 2009, 267: 2208-2215.
- [25] ERDEMIR A, BINDAL C, FENSKE G R, et al. Tribological properties of hard carbon films on zirconia ceramics[J]. *Tribology transactions*, 1996, 39(3): 735-744.
- [26] VANHULSEL A, BLANPAIN B, CELIS J P, et al. Study of the wear behaviour of diamond-like coatings at elevated temperatures[J]. *Surface and coatings technology*, 1998,

- 98(1-3): 1047-1052.
- [27] LIU H, TANAKA A, UMEDA K. The tribological characteristics of diamond-like carbon films at elevated temperatures[J]. *Thin solid films*, 1999, 346(1/2): 162-168.
- [28] GHARAM A A, LUKITSCH M J, BALOGH M P, et al. High temperature tribological behaviour of carbon based (B₄C and DLC) coatings in sliding contact with aluminum[J]. *Thin solid films*, 2010, 519(5): 1611-1617.
- [29] 曾群锋, 董光能, 罗莉. 类金刚石膜的高温摩擦特性及热力学分析[J]. *材料热处理学报*, 2014(9): 151-155.
ZENG Qun-feng, DONG Guang-neng, LUO Li. Friction behavior of DLC films under high temperature and analysis of thermodynamics[J]. *Transactions of materials and heat treatment*, 2014(9): 151-155.
- [30] KRUMPIEGL T, MEERKAMM H, FRUTH W, et al. Amorphous carbon coatings and their tribological behaviour at high temperatures and in high vacuum[J]. *Surface and coatings technology*, 1999, 120: 555-560.
- [31] VAN D D T, MUCHLADO M, EDDINE W Z, et al. Effect of hydrogen content in a-C:H coatings on their tribological behaviour at room temperature up to 150 °C [J]. *Surface and coatings technology*, 2009, 203(22): 3472-3479.
- [32] ZHANG Y, POLYCHRONOPOULOU K, HUMOOD M, et al. High temperature nanotribology of ultra-thin hydrogenated amorphous carbon coatings[J]. *Carbon*, 2017, 123: 112-121.
- [33] BREMOND F, FOURNIER P, PLATON F. Test temperature effect on the tribological behavior of DLC-coated 100C6-steel couples in dry friction[J]. *Wear*, 2003, 254(7/8): 774-783.
- [34] 卓会丹, 宋宝玉, 古乐. 氮化硅陶瓷表面 DLC 膜的高温摩擦学性能[J]. *中国表面工程*, 2011, 24(4): 47-50.
ZHUO Hui-dan, SONG Bao-yu, GU Le. Friction characteristics of DLC films on the silicon nitride ceramic surfaces at high temperature conditions[J]. *China surface engineering*, 2011, 24(4): 47-50.
- [35] ZHANG T F, WAN Z X, DING J C, et al. Microstructure and high-temperature tribological properties of Si-doped hydrogenated diamond-like carbon films[J]. *Applied surface science*, 2018, 435: 963-973.
- [36] YANG B, ZHENG Y, ZHANG B, et al. The high-temperature tribological properties of Si-DLC films[J]. *Surface and interface analysis*, 2012, 44(13): 1601-1605.
- [37] WANG J, PU J, ZHANG G, et al. Architecture of super-thick diamond-like carbon films with excellent high temperature wear resistance[J]. *Tribology international*, 2015, 81: 129-138.
- [38] 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.
- [39] JANTSCHNER O, FIELD S K, MUSIC D, et al. Sputtered Si-containing low-friction carbon coatings for elevated temperatures[J]. *Tribology international*, 2014, 77: 15-23.
- [40] GHARAM A A, LUKITSCH M J, BALOGH M P, et al. High temperature tribological behavior of W-DLC against aluminum[J]. *Surface and coatings technology*, 2011, 206(7): 1905-1912.
- [41] BANERJI A, BHOWMICK S, ALPAS A T. High temperature tribological behavior of W containing diamond-like carbon (DLC) coating against titanium alloys[J]. *Surface and coatings technology*, 2014, 241: 93-104.
- [42] 许伟, 代明江, 林松盛, 等. 掺 W 类金刚石薄膜的高温摩擦学行为[J]. *摩擦学学报*, 2017, 37(3): 379-386.
XU Wei, DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng, et al. High temperature tribological behavior of W-doped diamond-like carbon films[J]. *Tribology*, 2017, 37(3): 379-386.
- [43] BHOWMICK S, LOU M, KHAN M Z U, et al. Role of an oxygen atmosphere in high temperature sliding behaviour of W containing diamond-like carbon (W-DLC)[J]. *Surface and coatings technology*, 2017, 332: 399-407.
- [44] ZOU C W, WANG H J, FENG L, et al. Effects of Cr concentrations on the microstructure, hardness, and temperature-dependent tribological properties of Cr-DLC coatings[J]. *Applied surface science*, 2013, 286: 137-141.
- [45] SOUČEK P, SCHMIDTOVÁ T, BURŠÍKOVÁ V, et al. Tribological properties of nc-TiC/a-C:H coatings prepared by magnetron sputtering at low and high ion bombardment of the growing film[J]. *Surface and coatings technology*, 2014, 241: 64-73.
- [46] VITU T, ESCUDEIRO A, POLCAR T, et al. Sliding properties of Zr-DLC coatings: The effect of tribolayer formation[J]. *Surface and coatings technology*, 2014, 258: 734-745.
- [47] JONGWANNASIRI C, LI X, WATANABE S. Improvement of thermal stability and tribological performance of diamond-like carbon composite thin films[J]. *Materials sciences and applications*, 2013, 4(10): 630-636.
- [48] BHOWMICK S, BANERJI A, LUKITSCH M J, 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: 261-271.
- [49] ZOU C, XIE W, TANG X. Further improvement of mechanical and tribological properties of Cr-doped diamond-like carbon nanocomposite coatings by N codoping[J]. *Japanese journal of applied physics*, 2016, 55(11): 115501.
- [50] STAI A M H, DUBAR L, DUBAR M, et al. Mechanical characterization of a prototype a-C:Cr, Si and its tribological behavior at high temperature[J]. *Tribology international*, 2016, 100: 242-254.
- [51] RAMADOSS R, KUMAR N, SANKARAN K J, et al. Temperature dependent tribological studies and phase transformation in ultra-nanocrystalline diamond films[J].

- Science of advanced materials, 2014, 6(4): 751-759.
- [52] ROUHANI M, HONG F C N, JENG Y R. In-situ thermal stability analysis of amorphous carbon films with different sp^3 content[J]. Carbon, 2018, 130: 401-409.
- [53] MANGOLINI F, ROSE F, HILBERT J, et al. Thermally induced evolution of hydrogenated amorphous carbon[J]. Applied physics letters, 2013, 103(16): 161605.
- [54] WANG Y, XU J, ZHANG J, et al. Tribochemical reactions and graphitization of diamond-like carbon against alumina give volcano-type temperature dependence of friction coefficients: A tight-binding quantum chemical molecular dynamics simulation[J]. Carbon, 2018, 133: 350-357.
- [55] CUI L, LU Z, WANG L. Toward low friction in high vacuum for hydrogenated diamondlike carbon by tailoring sliding interface[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 13(5): 5889-5893.
- [56] DENG X, KOUSAKA H, TOKOROYAMA T, et al. Thermal stability and high-temperature tribological properties of a-C:H and Si-DLC deposited by microwave sheath voltage combination plasma[J]. Tribology online, 2013, 8(4): 257-264.
- [57] DICKRELL P L, ARGIBAY N, ERYILMAZ O L, et al. Temperature and water vapor pressure effects on the friction coefficient of hydrogenated diamondlike carbon films[J]. Journal of tribology, 2009, 131(3): 032102.
- [58] CUI L, ZHOU H, ZHANG K, et al. Bias voltage dependence of superlubricity lifetime of hydrogenated amorphous carbon films in high vacuum[J]. Tribology international, 2018, 117: 107-111.
- [59] ADELHELM C, BALDEN M, RINKE M, et al. Influence of doping (Ti,V,Zr,W) and annealing on the sp^2 carbon structure of amorphous carbon films[J]. Journal of applied physics, 2009, 105: 033522.
- [60] NEUVILLE S, MATTHEWS A. A perspective on the optimisation of hard carbon and related coatings for engineering applications[J]. Thin solid films, 2007, 515(17): 6619-6653.
- [61] LI X J, HE L L, LI Y S, et al. Direct coating adherent diamond films on Fe-based alloy substrate: the roles of Al, Cr in enhancing interfacial adhesion and promoting diamond growth[J]. ACS applied materials & interfaces, 2013, 15(5): 7370-7378.
- [62] CHAMPI A, LACERDA R G, VIANA G A, et al. Thermal expansion dependence on the sp^2 concentration of amorphous carbon and carbon nitride[J]. Journal of non-crystalline solids, 2004, 338: 499-502.
- [63] 王如转, 罗春希, 李定玉, 等. 可计及温度与层状结构影响的超高温陶瓷基复合材料涂层残余热应力理论表征模型[J]. 表面技术, 2019,48(1): 43-48.
- WANG Ru-zhuan, LUO Chun-xi, LI Ding-yu, et al. Theoretical characterization model for the residual thermal stress in ultra-high temperature ceramic matrix composite coatings under effects of temperature and laminated structures[J]. Surface technology, 2019, 48(1): 43-48.

(上接第 149 页)

- [46] XU W, SONG J, SUN J, et al. Rapid fabrication of large-Area, corrosion-resistant superhydrophobic Mg alloy surfaces[J]. ACS applied materials & interfaces, 2011, 3(11): 4404-4414.
- [47] LIU Q, CHEN D X, KANG Z X. One-step electrodeposition process to fabricate corrosion resistant superhydrophobic surface on magnesium alloy[J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(3): 1859-1867.
- [48] FENG L, ZHANG H, WANG H, et al. Superhydrophobic aluminumalloy surface: fabrication, structure, and corrosion superhydrophobic aluminumalloy surface: Fabrication, structure, and corrosion resistance[J]. Colloids surf, 2014, 441: 319-325.
- [49] SALEEMA N, SARKAR D K, GALLANT D, et al. Chemical nature of superhydrophobic aluminum alloy surfaces produced via a one-step process using fluoroalkylsilane in a base medium[J]. ACS applied materials & interfaces, 2011, 3(12): 4775-4781.
- [50] FOROOSHANI H M, ALIOFKHAZRAELI M, ROUH-AGHDAM A S. Superhydrophobic aluminum surfaces by mechanical/chemical combined method and its corrosion behavior[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 72: 220-235.
- [51] JUNG Y C, BHUSHAN B. Mechanically durable carbon nanotube-composite hierarchical structures with superhydrophobicity, self-cleaning, and low-drag[J]. ACS Nano, 2009, 3(12): 4155.
- [52] ZIMMERMANN J, REIFLER F A, FORTUNATO G, et al. A simple, one-step approach to durable and robust superhydrophobic textiles[J]. Advanced functional materials, 2008, 18(22): 3662-3669.
- [53] LI W, KANG Z. Fabrication of corrosion resistant superhydrophobic surface with self-cleaning property on magnesium alloy and its mechanical stability[J]. Surface and coatings technology, 2014, 253: 205-213.
- [54] VARSHNEY P, MOHAPRTOA S S. Durable and regenerable superhydrophobic coatings for brass surfaces with excellent self-cleaning and anti-fogging properties prepared by immersion technique[J]. Tribology international, 2018, 123: 17-25.