

高温对含氢 DLC 涂层的微观结构及力学性能的影响

贾伟飞¹, 梁灿棉², 胡锋^{1,2*}

(1. 武汉科技大学 高性能钢铁材料及其应用省部共建协同创新中心, 武汉 430081;

2. 广东星联精密机械有限公司, 广东 佛山 528251)

摘要: **目的** 针对含氢 DLC 涂层热稳定性很差的问题, 探究高温下含氢 DLC 涂层的微观组织变化特征, 以及高温对其力学性能的影响。**方法** 采用等离子体强化化学气相沉积 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) 在 S136 模具不锈钢表面沉积以 Si 为过渡层的含氢 DLC 复合涂层, 利用光学显微镜、扫描电镜、拉曼光谱、X 射线电子衍射仪、三维轮廓仪研究 DLC 涂层的微观结构, 采用划痕测试仪、往复摩擦磨损试验机、纳米压痕仪研究 DLC 涂层的力学性能, 并通过 LAMMPS 软件, 利用液相淬火法建立含氢 DLC 模型, 模拟分析经高温处理后涂层的组织变化特征和纳米压痕行为。**结果** 在 400 °C、2 h 的退火条件下, 拉曼谱峰强度 I_D/I_G 由未退火的 0.7 增至 1.5, 涂层发生了石墨化转变, 同时基线斜率下降, H 元素析出; XPS 结果表明, 在此条件下涂层中 sp^2 杂化组织相对增加, 氧元素增多, 涂层粗糙度增大; 在 600 °C、2 h 退火条件下, DLC 发生了严重氧化, LAMMPS 模拟结果表明, 在 400 °C 高温下涂层的分子键长变短, 表明 sp^3 杂化组织在高温下吸收能量, 并向 sp^2 杂化转变。纳米压痕模拟结果显示, 在 400 °C 下退火后, 涂层的硬度下降。**结论** 在 400 °C 下退火处理后, 涂层中的 H 元素释放, 涂层内应力减小, 保证了涂层的强度; 在 600 °C 退火条件下, 过渡层的 Si 和 DLC 在高温下形成了 C—Si 键, 使得 DLC 薄膜部分被保留; LAMMPS 模拟结果表明, 在高温下涂层发生了石墨化转变, 涂层的硬度减小。

关键词: 含氢 DLC 涂层; 退火处理; 微观组织; 力学性能; LAMMPS 模拟

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)05-0174-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.05.018

Effect of High-temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Hydrogen-containing DLC Coating

JIA Weifei¹, LIANG Canmian², HU Feng^{1,2*}

(1. Collaborative Innovation Center for Advanced Steels, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Guangdong Xinglian Precision Machinery Co., Ltd., Guangdong Foshan 528251, China)

ABSTRACT: The thermal stability of hydrogen-containing DLC coating is poor, and the work aims to explore the microstructure changes of hydrogen-containing DLC coating at high temperature and their impact on mechanical properties. The

收稿日期: 2023-01-09; 修订日期: 2023-05-18

Received: 2023-01-09; Revised: 2023-05-18

基金项目: 中国博士后科学基金 (2021M700875)

Fund: China Postdoctoral Science Foundation (2021M700875)

引文格式: 贾伟飞, 梁灿棉, 胡锋. 高温对含氢 DLC 涂层的微观结构及力学性能的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(5): 174-183.

JIA Weifei, LIANG Canmian, HU Feng. Effect of High-temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Hydrogen-containing DLC Coating[J]. Surface Technology, 2024, 53(5): 174-183.

*通信作者 (Corresponding author)

hydrogen-containing DLC composite coating with Si as the transitional layer was deposited on the surface of S136 stainless steel by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The microstructure of DLC coating was investigated by optical/scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) and three-dimensional profiler, the mechanical properties of DLC coating were studied by scratch, reciprocating friction wear and nano-indentation experiment, and the nano-indentation experiment behavior of DLC coating was simulated by LAMMPS to analyze the microstructure characteristics in annealing. The coating was subject to annealing conditions of 400 °C for 2 hours and 600 °C for 2 hours. Under the former condition, Raman spectroscopy showed an increase in the intensity ratio of the I_D/I_G peaks from 0.7 to 1.5, indicating graphitization transition, accompanied by a decrease in baseline slope and H element segregation. XPS analysis revealed an increase in sp^2 hybridization and oxygen content in the coating under this condition, as well as an increase in surface roughness. At 600 °C, severe oxidation of the DLC coating was observed. Under that condition, the matrix stainless steel was also oxidized. Molecular dynamics simulations using LAMMPS suggested a decrease in molecular bond length at 400 °C high temperature. The three-dimensional profile test showed that the roughness under the unannealed condition was mainly from the large particles produced during deposition. At 400 °C for 2 h, the coating had the minimum surface roughness. At this time, some large particles in the coating structure fell off, and the coating was basically completely damaged at 600 °C for 2 h. The roughness was mainly from the original stainless steel roughness. The scratch test showed that under the condition of 400 °C for 2 h, due to the release of the internal stress of the coating and the tighter bonding of the transition layer, the coating had the best bonding effect with the substrate and was the least likely to fall off. The statistical results of LAMMPS simulation showed that the chemical bonds of the original DLC model tended to become shorter after annealing at high temperature. Relative to the unannealed DLC coating, the mechanical properties of DLC coating were best under 400 °C for 2 h. Under this condition, the precipitation of mixed H elements in the coating led to the transformation of the original C—H sp^3 structure, which occupied a large space to the smaller C—C sp^3 and C—C sp^2 structure, releasing internal stress in the coating, while ensuring the strength. The nano-indentation experiments showed that the elastic recovery and hardness of the coating were the highest at 400 °C for 2 h, compared with that at other annealing temperature. The structure of the DLC coating containing hydrogen changed due to the precipitation of H element at 400 °C. On the one hand, the coating structure changed from sp^3 to sp^2 due to high temperature, and on the other hand, the precipitation of H element changed the original C—H sp^3 to C—C sp^3 , reducing the internal stress of the coating and improving the mechanical properties. The coating is basically damaged at 600 °C for 2 h, but the substrate still retains part of the coating. This is because the transition layer Si reacts with the coating to improve the heat resistance of the remaining coating. Molecular dynamics simulations using LAMMPS showed that the coating undergoes a graphitization transition at high temperature, leading to a reduction in its hardness.

KEY WORDS: hydrogen-containing DLC coating; annealing treatment; microstructure; mechanical properties; LAMMPS simulation

DLC (Diamond-Like Carbon, 类金刚石碳, 简称 DLC) 涂层材料具有超高硬度、低摩擦因数、优良化学稳定性等特点, 广泛应用于机械、电子、生物医学等领域^[1-3]。DLC 涂层主要由 sp^2 、 sp^3 杂化键相互混杂连接的三维网格构成。其中, sp^3 杂化组织结构与金刚石结构类似, 形成了四面体配位, 决定了涂层的力学性能; sp^2 杂化组织结构与石墨结构相似, sp^2 杂化会形成弱 π 键, 决定了涂层的光学和电学性能。当 sp^3 杂化键增多时, 涂层的强度显著提升, 但会降低涂层内部分子间自由度, 导致内应力上升。DLC 涂层具有很大的发展潜力, 但其热稳定性较差, 在不加入其他掺杂元素的情况下, DLC 涂层在 400~500 °C 高温下其微观结构会发生明显变化, 并氧化^[4-7], 其中含氢 DLC 碳基涂层在高温下会发生脱氢效应^[8-9]。此外, 含氢 DLC 涂层的硬度一般会随着退火温度的

升高呈先增加后下降的趋势^[10]。

针对 DLC 涂层的分子动力学模拟研究大多集中于涂层的沉积过程^[11-13], 对于含氢 DLC 涂层在高温下的微观组织变化特性, 以及高温处理后的纳米压痕行为的研究较少。为了探究高温对 DLC 涂层微观组织转变及力学性能变化的影响, 实验选用含氢 DLC 涂层为研究对象, 基体为 S136 不锈钢模具钢, 以 Si 为过渡层, 研究含氢 DLC 涂层在高温状态下的稳定性, 采用在薄膜与基体间加入过渡层的方式^[14], 减小 DLC 涂层与基体间因膨胀系数不同所产生的内应力, 增强其膜基结合力。同时, 为了减小表面摩擦力, 先对基体表面进行线形织构化处理^[15-17], 再进行 DLC 涂层沉积, 使表面保留织构效应。由于 DLC 涂层本身为非晶态结构, 在生长时不具有方向性, 因此这些织构不会影响涂层的生长方式, 最终涂层的形貌及粗

糙度与基体相近^[18]。对 DLC 涂层进行退火处理,通过观察退火后的组织结构变化,并对力学性能进行测试,研究 DLC 涂层性能的变化规律。利用 LAMMPS 和 ATOMSK 软件对 DLC 涂层进行分子层面建模,模拟不同退火温度下其组织的变化,以及组织变化对纳米压痕行为的影响。

1 实验

采用多功能镀膜机制备 DLC 涂层,基体为 S136 不锈钢模具钢,其制备工艺:采用 S136 不锈钢基底刻蚀,背底的真空度为 5 mPa,偏压为 200 V,氩气的流量为 $4.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$,时间为 90 min;沉积 Si 过渡层,以 Ar 和 SiH_4 为前驱气体,沉积气压为 10 Pa,基底脉冲偏压为 5 kV, SiH_4 流量为 $4.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$,加热温度为 150 °C,沉积时间为 20 min;沉积 DLC 涂层,以 Ar、 C_2H_2 为反应气源,沉积气压为 4.2 Pa,基底脉冲偏压为 0.8 kV, C_2H_2 流量为 $4.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$,加热温度为 150 °C,沉积时间为 60 min。将沉积后的 DLC 涂层试样用箱式炉分别在温度 400、600 °C 下退火 2 h。

使用光学显微镜 (OM, Olympus BM51) 和场发射扫描电子显微镜 (SEM, Thermo Fisher Apreo S HiVac) 观察试样的表面形貌及截面能谱分布。采用显微共聚焦拉曼光谱仪 (Laser Confocal Micro Raman Spectrometer, Renishaw/inViaQontor) 进行 DLC 涂层相结构表征,采用波长为 532 nm、功率为 0.25 mW 的激光,分析 sp^2 和 sp^3 杂化组织的含量变化情况。采用 X 射线电子衍射仪 (X-ray Photoelectron Spectrometer, AXIS SUPRA⁺) 对不同退火工艺下的 DLC 涂层进行表面测试,分析涂层表层原子价态。利用美国 Bruker 公司的三维轮廓仪对 DLC 涂层的粗糙度进行分析。

采用划痕试验仪 (OPTIPLEX-XE2) 评定膜基结合力,测试时选用半径为 200 μm 的金刚石针尖,从 1 N 匀速加载至 30 N,划痕长度为 5 mm,观察加载后的划痕形貌,并结合声信号估算膜基结合力,分析经退火处理后 DLC 涂层的强度及基体结合强度。利用往复摩擦磨损试验机 (CSMTRN) 测量摩擦磨损性能,在压力为 10 N、频率为 5 Hz 的条件下测试,划痕长度为 5 mm,测试 DLC 涂层在摩擦过程中摩擦因数的变化情况。使用纳米压痕仪 (TTX-NHT2) 测试分析纳米硬度和弹性模量,将最大加压载荷设置为 5 mN,保证压痕深度小于涂层厚度的 10%,保压时间为 5 s,选取平整的、无缺陷的测试点,去除误差较大的点,分析 DLC 涂层的硬度和弹性。利用 Origin 2019 软件对实验所得的所有曲线进行拟合分析。

利用 ATOMSK 软件建模,导入 LAMMPS 进行分子动力学计算。利用 Ovito 进行可视化分析,建模

方式采用液相淬火法,将建立的 DLC 涂层模型加热至液态再进行快冷,得到非晶 DLC 结构。模型构建过程:先建立 5 nm×5 nm×16 nm 的模拟区域,根据涂层实际密度和 C、H 元素的比例,向模拟盒的随机位置添加 19 444 个 C 原子和 3 220 个 H 原子,保证碳氢比为 85:15,设置 x 、 y 方向为周期性边界条件,将 z 方向设为缩放边界条件,在盒子顶部和下部设置反射墙,计算步长设置为 0.01 ps,采用 Rebo 势函数、NVT 系综,设置初始温度为 5 727 °C,保温时间为 25 ps,让模型充分弛豫混合,然后在 0.1 ps 的时间内快速降温至常温 (27 °C),在 27 °C 下弛豫 10 ps,待模型结构稳定后,得到非晶碳氢膜的模型。利用此模型进一步模拟退火行为和纳米压痕行为,分析 DLC 退火后的组织及力学性能变化情况。

2 结果与分析

2.1 成分和形貌

2.1.1 显微形貌及能谱

DLC 涂层试样的截面形貌显微组织和元素能谱分别如图 1~2 所示,通过观察截面,以及截面元素能谱分布,确定样品截面由 DLC 涂层、Si 过渡层、Fe 基体组成。在 400 °C、2 h 下退火后,涂层元素分布符合以 Si 为过渡层的 DLC 涂层特征。经过 600 °C、2 h 退火后,能谱信号重合,过渡层的 Si 元素信号变弱,表明在高温下过渡层 Si、DLC 涂层及基体互相发生了扩散。

DLC 涂层试样的表面光学显微组织如图 3 所示。将涂层沉积在加工织构的基体表面,在制备完成后仍然保持其织构特性。随着退火温度的升高,涂层的氧化现象逐渐严重。在 400 °C、2 h 条件下退火后,薄膜小部分发生氧化,主要集中在较薄区域。在 600 °C、2 h 条件下退火后,铁基体发生氧化,导致涂层的颜色发生改变。

2.1.2 Raman 光谱

DLC 涂层试样的 Raman 表征及高斯拟合结果如图 4 所示,由实验得出波数为 1 100~1 700 cm^{-1} 的主要峰型,这个结果符合 DLC 涂层的 Raman 检测表征结果。经高斯拟合分峰后,主要分为 2 个峰,分别是在 1 300~1 400 cm^{-1} 波数范围的 D 峰和位于 1 500~1 600 cm^{-1} 波数范围的 G 峰。 I_D/I_G 通常可以用作评估 sp^2 杂化组织的数量及石墨化程度,该比值越高,则 sp^2 杂化组织含量越多,涂层石墨化越严重。

Raman 表征 DLC 涂层的 I_D/I_G 强度比及拟合后的基线斜率如表 1 所示。在含氢 DLC 涂层中,H 元素含量与拉曼光谱基线斜率有关,斜率越大,则 H 元素的含量越高^[19-21]。在 400 °C、2 h 条件下退火后,基线斜率减小,此时涂层内的 H 元素释放,涂层内

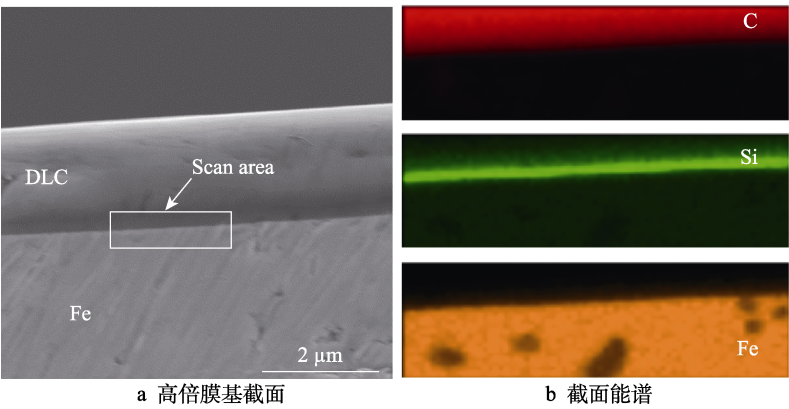


图 1 DLC 涂层截面的 SEM 组织图片
Fig.1 SEM micrographs of DLC coating cross section: a) high power coating substrate cross section; b) cross-sectional energy spectrum

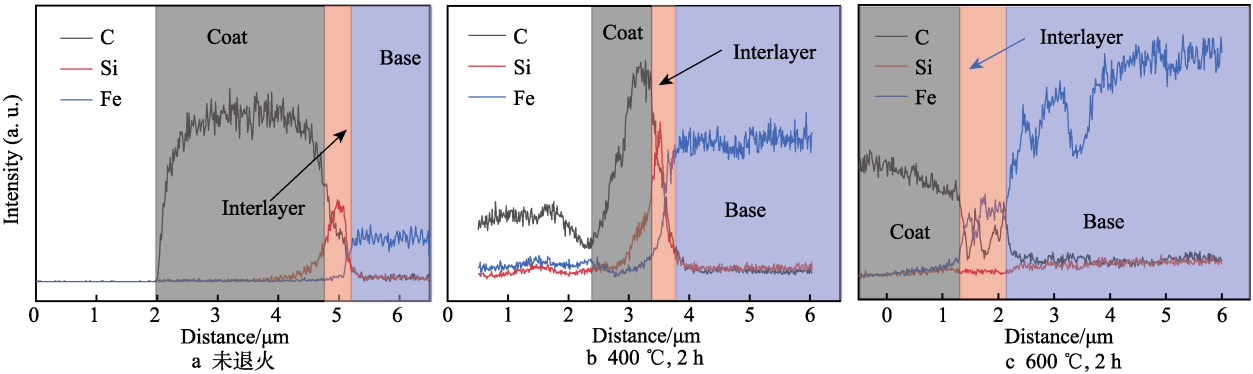


图 2 DLC 涂层过渡层元素分布
Fig.2 Element distribution of transition layer of DLC coating: a) unannealed; b) 400 °C, 2 h; c) 600 °C, 2 h

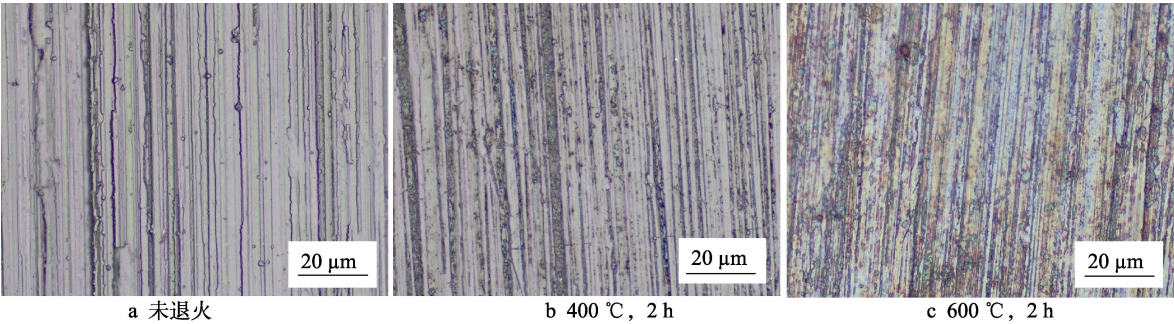


图 3 DLC 涂层表面的 SEM 组织图片
Fig.3 OM micrographs of DLC coating surface: a) unannealed; b) 400 °C, 2 h; c) 600 °C, 2 h

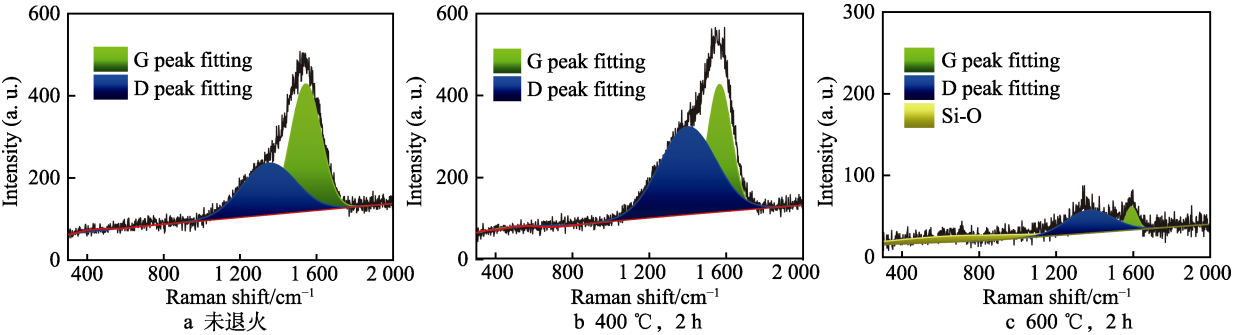


图 4 DLC 涂层的 Raman 图
Fig.4 Raman diagram of DLC coating: a) unannealed; b) 400 °C, 2 h; c) 600 °C, 2 h

表 1 XPS 测试 sp^3/sp^2 比值、 R_a 、Raman 拟合基线斜率、 I_D/I_G 比值
Tab.1 sp^3/sp^2 ratio, R_a data, Raman fitting baseline slope and I_D/I_G ratio of XPS test

Sample	sp^3/sp^2 ratio	$R_a/\mu\text{m}$	I_D/I_G	基线斜率
Unanneal	1.89	0.216	0.65	0.045
400 °C, 2 h	1.16	0.478	1.56	0.038
600 °C, 2 h	1.15	0.513	3.36	0.014

部的 C—H 键断裂后,重新组合成 C—C 键。在 600 °C、2 h 条件下退火后,D 峰开始明显出现,表明此时 DLC 涂层发生了石墨化转变。在波数 600~700 cm^{-1} 之间还存在一个峰,该峰属于 Si—O 峰型,此时涂层损坏严重,过渡层 Si 暴露并与空气中的氧发生反应。相较于未退火样品,在 400 °C、2 h 条件下退火处理后涂层的 I_D/I_G 由 0.7 增至 1.5。这是由于高温退火后 DLC 涂层石墨化,其 sp^2 杂化组织增加。在 600 °C、2 h 条件下退火后拉曼光谱强度大幅减小,此时 C 发生氧化并脱离基体, Si 过渡层发生氧化,形成了 SiO_2 组分。

2.1.3 XPS 物相分析

DLC 涂层试样的 XPS 表征结果如图 5 所示。其中,全谱分析和氧元素价态分析如图 5a 所示,在测试过程中入射 X 光强度相同,在全谱峰中 O 1s 和

OKLL 峰随着退火温度的升高而变大,表明 DLC 涂层中的氧元素随着退火温度的升高逐渐增加;C 元素谱峰强度逐渐减小,表明 C 元素随着退火温度的升高逐渐减少。如图 5b 所示,对 O 峰进行拟合,分为结合能为 529.9 eV 的 Fe_2O_3 峰^[22],以及结合能在 531.4、532.8 eV 的 C=O 和 C—O 峰^[23], Fe_2O_3 、C=O、C—O 峰面积的比值基本保持不变。根据 XPS 测试结果,得到 sp^3 杂化组织和 sp^2 杂化组织含量的比值,如表 1 所示。

DLC 涂层试样的 C 1s 的表征结果如图 6 所示,C 1s 可以拟合为结合能为 284.8、286.3、288.0 eV 的 3 个峰,结合能为 284.8 eV 对应涂层中的 C—C 或 C—H 峰,286.3 eV 对应 C—O 峰,在 288.0 eV 附近对应 C=O 峰^[23]。在 400 °C、2 h 条件下退火后,整体峰形与未退火时相近,在 600 °C、2 h 条件下退火后结合能在 288.0 eV 附近有小峰。

XPS 测试结果表明,在 400 °C、2 h 条件下退火处理后,涂层中 sp^2 杂化组织相对增加,这与 H 释放后碳原子彼此连接有关;在 600 °C、2 h 条件下退火后,涂层氧化减薄,过渡层的 Si 元素在表面出现。C 1s 峰位图显示,此时氧气与涂层发生了反应,氧化严重,并形成了 C—O 键。退火后含氢 DLC 内应力减小原因示意图如图 7 所示,含氢 DLC 涂层由于 H

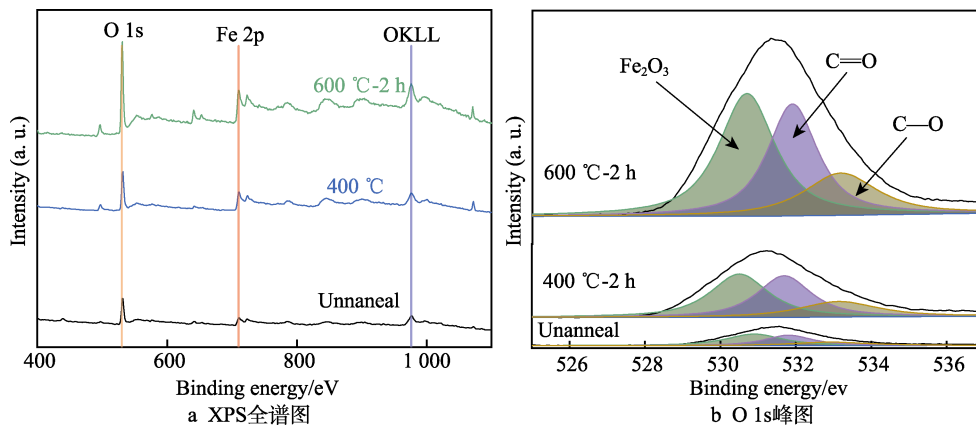


图 5 DLC 涂层的 XPS 全谱图
Fig.5 Full spectrum of XPS of DLC coating: a) full spectrum of XPS; b) peak of O 1s

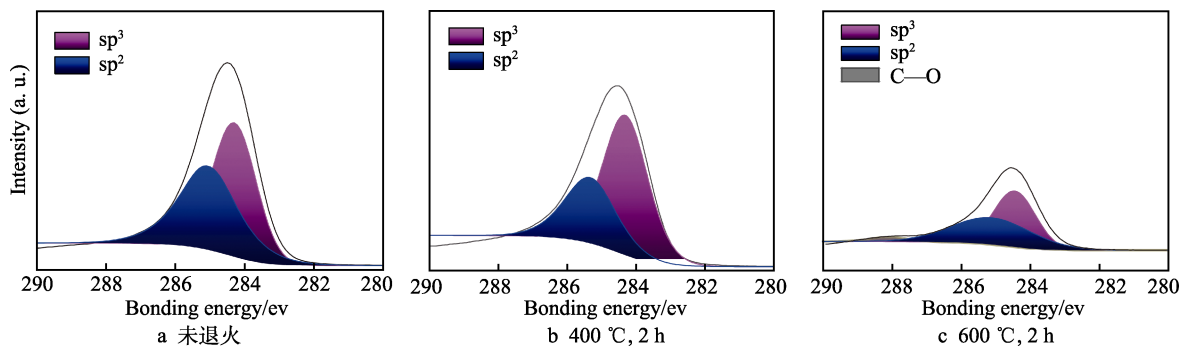


图 6 DLC 涂层的 XPS 中 C 1s 峰图
Fig.6 Peak of C 1s in XPS of DLC coating: a) unannealed; b) 400 °C, 2 h; c) 600 °C, 2 h

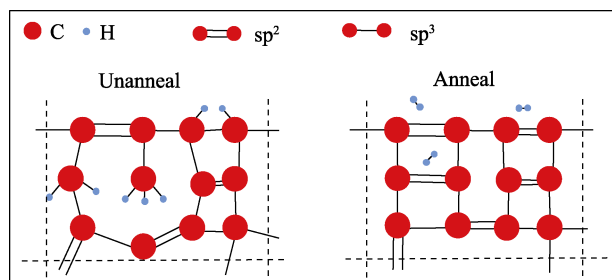


图 7 退火后含氢涂层内应力减小原因示意图
Fig.7 Schematic diagram of annealing of hydrogen-containing coating to reduce internal stress

的存在,与基体中的 C 连接形成了 sp^3 杂化,减少了涂层内链状或环状结构的纠缠,从而减小了内应力。所形成的 sp^3 杂化键连接不稳定,在高温下会发生断裂,导致 H 释放,相邻碳原子在高温下以 sp^2 杂化方式成键。同时,Raman 光谱表明,剩余的结构会向石墨类结构转变。

2.1.4 表面粗糙度

DLC 涂层试样的三维轮廓图如图 8 所示。不同温度下涂层的粗糙度如表 1 所示。经过不同温度退火处理后试样表面呈现出不同的粗糙度,DLC 涂层表面粗糙度随着退火温度的升高而增大。含氢 DLC 涂层的粗糙度主要包括两方面,一方面是基底原本的粗糙度,另一方面经退火处理后,涂层组织随着退火温度的变化不同,对粗糙度的影响也不同。经过高温退火后, sp^3 杂化组织被破坏,DLC 涂层的强度下降, sp^2 杂化组织增多,类石墨相增多,局部粗糙度减小。由于涂层内 sp^2 、 sp^3 杂化组织分布不均匀,以及涂层在沉积时表面吸附的颗粒不均匀,因此经过高温退火后薄膜与空气反应,硬质颗粒开始显现,DLC 涂层出现不均匀缺陷,表现为表面粗糙度增大。

2.2 力学性能

2.2.1 膜基结合力

DLC 涂层试样在结合力测试过程中的二维形貌及摩擦力大小、摩擦力变化原因的示意图如图 9 所示。在 DLC 涂层表面进行划痕测试,可以快速比较薄膜与基体结合力的大小^[24]。对不同试样进行划痕测试,观察 DLC 涂层开始出现剥落的点,计算对应的

结合力。将涂层开始脱落点标记为绿线,在标记点后,DLC 涂层开始出现大面积脱落,伴随着划痕压力的增大。DLC 涂层下的铁基体组织发生了塑性变形,导致涂层表面出现应力集中,涂层出现脱落现象。

结合声信号强度变化情况以及划痕表面形貌可知,在未退火处理时涂层表面很粗糙,可能是由沉积过程中一些大颗粒附着所致。在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 2 h 条件下退火后,涂层表面整体变得光滑,但是表面仍然存在一些硬质颗粒物。这是因为高温退火导致涂层 H 元素释放,原有的 $-\text{CH}_3$ 类 sp^3 杂化组织在高温下转变为 sp^2 杂化,在高温下脱 H 后^[8]涂层表面也会形成空穴等缺陷,原本吸附的大颗粒发生脱落。在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 2 h 条件下退火后,表面大颗粒基本消失,同时涂层自身也因高温与空气发生反应而损耗。由 XPS 分析得知,此时 Si 元素和 C 元素同时在表面出现,涂层成分发生混合, Si 元素起到了保护残余涂层的作用。

2.2.2 摩擦因数

DLC 涂层试样经过对磨实验后的摩擦力变化情况如图 10 所示。在摩擦 50 次内, $600\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ 和 $400\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ 退火样品的摩擦因数基本相同,在摩擦初期,涂层表面存在的小颗粒逐渐被消耗,摩擦力先增大后减小; $400\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ 样品表面的小颗粒被消耗,进入平稳摩擦阶段, $600\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ 样品表面涂层氧化严重,导致压头与 Fe 基体接触,摩擦力发生突变,摩擦进程终止。 $400\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ 样品的摩擦因数曲线在 11 000 次左右出现拐点,之后摩擦因数曲线保持平滑。表明在 11 000 次摩擦后,DLC 涂层质量有所下降,摩擦因数升高,但是涂层此时并未完全被破坏,其表面摩擦力仍较低。

由转移膜理论^[25]可知,在对偶摩擦时,当对偶材料的硬度大于涂层材料的硬度时,DLC 涂层材料会在表面发生组织转变,形成非晶材料,并转移至对偶材料表面。由于在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 2 h 退火条件下,涂层自身的 sp^2 杂化组织含量略微升高,涂层在 1 000~10 000 转之间具有较小的摩擦因数,经过 11 000 转后,摩擦因数出现拐点,并逐渐增大。在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 2 h 条件下退火时,在实验进行不久后摩擦因数发生突变,表面经过热处理后剩余的少量涂层材料在摩擦中被损耗,只剩下基体钢材和小球,摩擦因数增大。

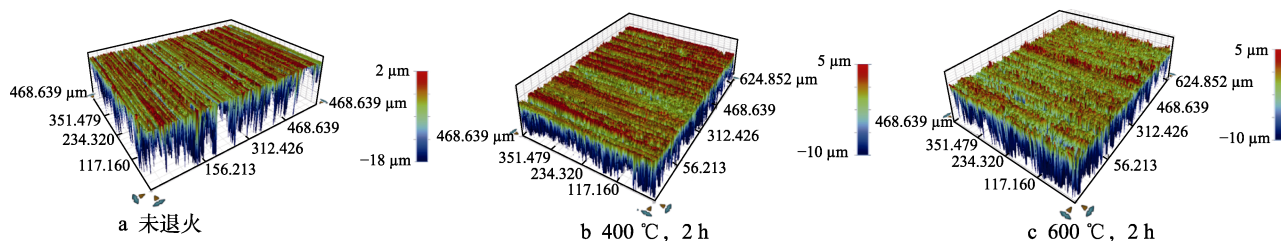


图 8 DLC 涂层的三维轮廓

Fig.8 Three-dimensional contour of DLC coating: a) unannealed; b) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h ; c) $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 h

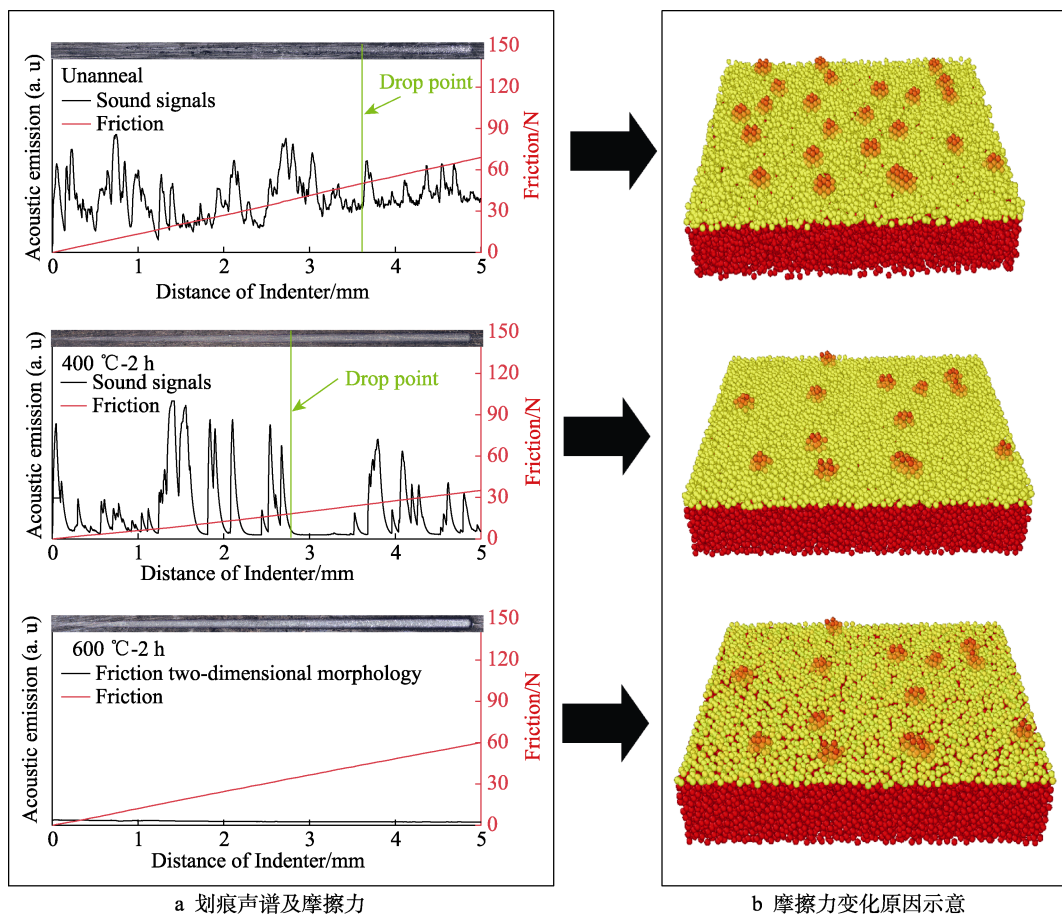


图 9 DLC 涂层结合力测试划痕二维形貌及摩擦力大小、摩擦力变化原因示意图
Fig.9 Two-dimensional morphology of scratch and size of friction and cause of friction change in DLC coating adhesion test: a) scratch sound spectrum and friction; b) schematic diagram of the reason for the change in friction

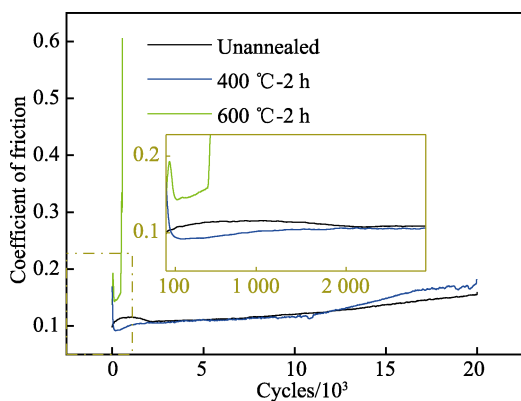


图 10 DLC 涂层的摩擦因数
Fig.10 Coefficient of friction of DLC coating

2.2.3 纳米硬度及 LAMMPS 模拟

DLC 涂层自身具有很高的硬度，其结构为 C-sp² 和 C-sp³ 杂化混合。为了探究不同温度下 DLC 涂层硬度的变化规律，使用纳米压痕仪测试薄膜的纳米硬度和弹性模量，结果如图 11a 和表 2 所示。在 400 °C、2 h 条件下退火后，涂层的纳米硬度略微变大，弹性回复率略微升高。经过高温退火后，涂层内部释放出 H 元素，原本 H 与 C 形成的 sp³ 杂化，部分转变为 C

与 C 的 sp² 杂化^[23]。在 600 °C、2 h 条件下退火后，涂层的纳米硬度大幅减小。此时涂层变为软化的石墨相，涂层不再起保护基体的作用，保持较高的弹性回复率。

含氢 DLC 涂层的理想模型如图 12 所示。利用 LAMMPS 软件对此类非晶碳氢膜进行稳定性分析及纳米压痕行为模拟。非晶类碳氢涂层属于非晶材料，其内部结构无周期性。此次实验建模采用高温熔化碳氢基体，通过快速冷却方法获得所需的非晶结构^[26]，然后升温至不同温度进行弛豫并降温，模拟退火过程。在实际情况下，涂层在 600 °C、2 h 退火条件下会与空气发生氧化反应。此次模拟实验主要通过 LAMMPS 软件对 DLC 涂层进行分子动力学分析，计算 DLC 在高温下可能发生的杂化类型转变。在实验中，DLC 涂层通常会在温度 450 °C 以上的环境中发生氧化。此次模拟选用 400 °C 退火，为了简化计算模型，设置为真空密封模拟环境。在模拟 600 °C 下退火后，涂层的硬度反而升高，这是因为在模拟 600 °C 下退火过程中，未考虑 H 元素的析出，导致在模拟 600 °C 高温条件下，DLC 模型可能发生了区域原子移动，形成了更大或更加倾向于金刚石结构的组织。模拟

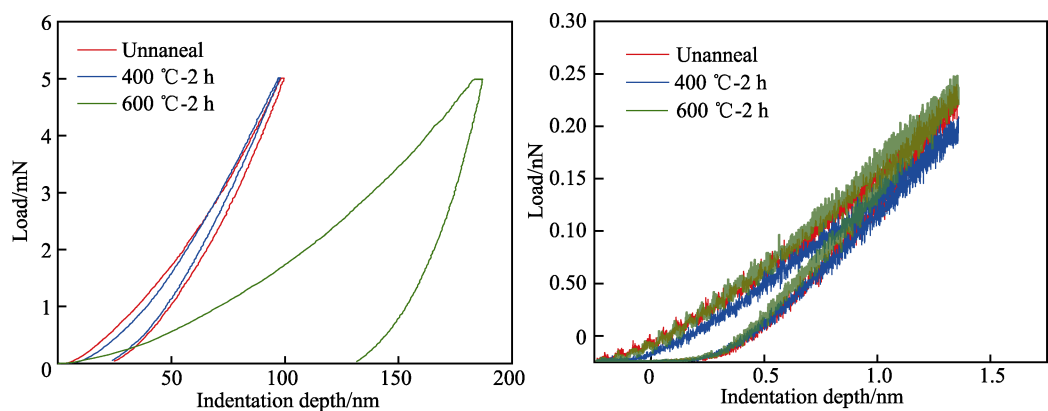


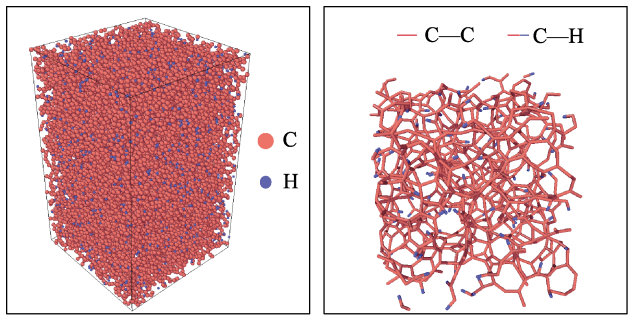
图 11 DLC 涂层的纳米压痕 (a) 及 LAMMPS 模拟纳米压痕结果 (b)

Fig.11 Nanoindentation diagram of DLC coating (a) and LAMMPS simulation nanoindentation results (b)

表 2 纳米压痕数据

Tab.2 Nanoindentation data

Layer	Hardness/ GPa	Young's modulus/GPa	H/E	Elasticity recovery/%
Unanneal	19.4±0.2	220.3±7.6	0.089±0.002	29.9
400 °C/2 h	21.4±1.1	210.4±16.7	0.105±0.012	76.5
600 °C/2 h	5.0±0.4	170.9±13.6	0.029±0.006	75.6



a 涂层原子模型 b 涂层键连接模型

图 12 理想涂层模型

Fig.12 Ideal coating model: a) atomic model of coating;
b) bond connection model of coating

600 °C 温度下的含氢 DLC 涂层的退火行为, 其模拟结果偏差较大。

压痕过程示意图如图 13 所示, 对退火完成后的模型进行纳米压痕行为测试, 利用 Indent 函数实现, 模拟刚性压头, 可以只考虑压头与模型之间的受力关系, 提高运算效率。在纳米压痕实验中使用的压头一般有 3 种, 分别为菱形压头、圆形压头、平面压头。此次模拟选用圆形压头, 纳米压痕压入深度一般选择涂层厚度的 10%, 即压入深度为 1.6 nm。压入深度一般小于压头半径, 将此次压头半径设置为 2 nm。保压 2 ps 后释放压力。实际纳米压痕数据如图 13a 所示, 模拟计算纳米压痕数据如图 11b 所示。两者关于硬度的变化大致相同, 即在退火后涂层硬度下降。通过对退火过程的模拟可以得到不同退火温度下的模型结构, 通过对径向分布函数的结果进行分析, 发现碳碳原子对的距离从未退火的 0.1436 nm 减小为 0.1412 nm。

表明经过退火后, 涂层成分由较长的 sp^3 杂化方式向较短的 sp^2 杂化组织转变, 发生了石墨化转变。实验结果和 LAMMPS 模拟结果表明, 经过 400 °C、2 h 退火后, 涂层的键长有变短的趋势。经高温退火后, 从键长角度确定涂层是否发生石墨化转变, 在实际实验中 Raman 光谱测试 G 峰向高波数移动, I_D/I_G 增大, 表明在 400 °C 条件下发生了石墨化转变, 且涂层的硬度升高, 这与 H 元素的释放、内部悬键重组有关。

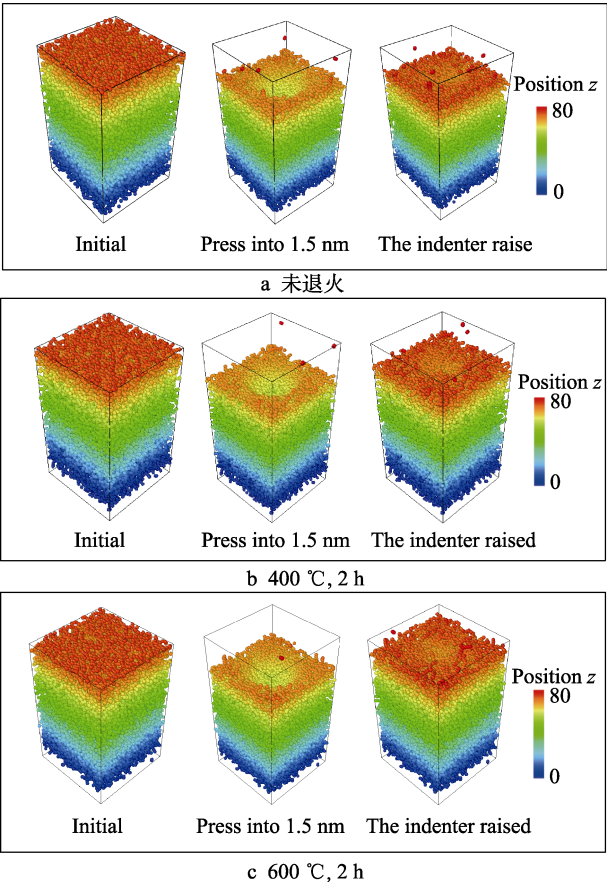


图 13 纳米压痕行为模拟示意图

Fig.13 Schematic diagram of nanoindentation behavior simulation: a) unannealed; b) 400 °C, 2 h; c) 600 °C, 2 h

3 结论

1) 含氢 DLC 涂层在 400~500 °C 时会发生氧化, 试验采用以 Si 为过渡层的含氢 DLC 涂层, 在 600 °C、2 h 高温退火条件下, DLC 涂层仍然部分保留, 这与过渡层的 Si 元素有很大关系。在高温条件下, Fe 基体及 DLC 薄膜都会发生氧化, 在高温条件下 Si 与 C 形成的 C—Si 键更加稳定, 抑制剩余涂层进一步氧化。

2) 相对于未退火试样, 400 °C/2 h 退火试样的 I_D/I_G 由 0.7 增至 1.5。这是由于高温退火引起 sp^2 杂化组织增加, 导致涂层出现石墨化。另外, 在 400 °C 条件下, H 元素释放, 薄膜结构重新排列, 表面颗粒物质脱落, 粗糙度下降; 在 600 °C、2 h 退火条件下, 大量 C 发生氧化, 脱离基体, Si 过渡层和 Fe 基体发生氧化。

3) 涂层力学性能变化。在 400 °C、2 h 条件下, 涂层的硬度和弹性回复率略微上升。原因是高温下薄膜中的 H 元素释放, 薄膜内部结构更加有序化, 薄膜的硬度和弹性回复率提升。LAMMPS 计算结果表明, 除了氢元素的释放会引起涂层出现石墨化转变外, 高温退火也会导致涂层间平均原子间距变小, 在退火过程中 sp^3 杂化吸收能量, 转变为 sp^2 杂化类型, 表明在高温条件下涂层发生了石墨化转变。

参考文献:

- [1] 吕延军, 罗宏博, 张永芳, 等. 内燃机活塞组件-缸套系统表面技术研究进展[J]. 交通运输工程学报, 2022, 22(1): 24-41.
LYU Y J, LUO H B, ZHANG Y F, et al. Research Progress of Surface Technology in Piston Assembly-Cylinder Liner System of Internal Combustion Engines [J]. Journal of Traffic and Transportation Engineering, 2022, 22(1): 24-41.
- [2] 苑仁月, 白雪卫, 李浩喆, 等. 农机耕作零部件表面改性技术研究及展望[J]. 真空, 2022, 59(3): 57-62.
YUAN R Y, BAI X W, LI H Z, et al. Research and Prospect on Surface Modification of Agricultural Machinery Farming Parts[J]. Vacuum, 2022, 59(3): 57-62.
- [3] RAJAK D K, KUMAR A, BEHERA A, et al. Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings: Classification, Properties, and Applications[J]. Applied Sciences, 2021, 11(10): 4445.
- [4] ZENG Q F, NING Z K. High-Temperature Tribological Properties of Diamond-Like Carbon Films: A Review[J]. Reviews on Advanced Materials Science, 2021, 60(1): 276-292.
- [5] OLAITAN KOLAWOLE F, KOLADE KOLAWOLE S, BERNARDO VARELA L, et al. Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings for Automobile Applications[M]// Engineering Applications of Diamond. London: Intech Open, 2021.
- [6] 王永霞, 冶银平, 李红轩, 等. 退火温度对 A-C:H 膜结构及摩擦学性能的影响[J]. 无机材料学报, 2011, 26(2): 209-213.
WANG Y X, YE Y P, LI H X, et al. Effect of Annealing Temperature on the Structure and Tribological Property of A-C:H Film[J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(2): 209-213.
- [7] YU W J, HUANG W J, WANG J J, et al. High-Temperature Tribological Performance of the Si-Gradually Doped Diamond-Like Carbon Film[J]. Vacuum, 2021, 191: 110387.
- [8] 贾倩, 张斌, 赖振国, 等. 非晶含氢碳薄膜本征结构对退火行为的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(7): 98-106.
JIA Q, ZHANG B, LAI Z G, et al. Annealing Treatment of Hydrogenated Amorphous Carbon Film is Affected by Its Intrinsic Structure[J]. Surface Technology, 2022, 51(7): 98-106.
- [9] OGWU A A, LAMBERTON R W, MORLEY S, et al. Characterisation of Thermally Annealed Diamond Like Carbon (DLC) and Silicon Modified DLC Films by Raman Spectroscopy[J]. Physica B: Condensed Matter, 1999, 269(3/4): 335-344.
- [10] WANG Z L, GONG Z B, ZHANG B, et al. Heating Induced Nanostructure and Superlubricity Evolution of Fullerene-Like Hydrogenated Carbon Films[J]. Solid State Sciences, 2019, 90: 29-33.
- [11] WEI P, HE M Y, AO W B. Molecular Dynamics Study of the Frictional Behaviors of Diamond-Like Carbon Films[J]. Applied Physics A, 2021, 127(9): 652.
- [12] 杜敏永, 张铭, 魏纪周, 等. 类金刚石薄膜的分子动力学研究[J]. 材料学报, 2014(4): 145-151.
DU M Y, ZHANG M, WEI J Z, et al. The Molecular Dynamics Simulation on the Diamond-like Carbon Films[J]. Material Sciences, 2014(4): 145-151.
- [13] 兰惠清, 徐藏. 掺硅类金刚石薄膜摩擦过程的分子动力学模拟[J]. 物理学报, 2012, 61(13): 102-106.
LAN H Q, XU C. Molecular Dynamics Simulation on Friction Process of Silicon-Doped Diamond-Like Carbon Films[J]. Acta Physica Sinica, 2012, 61(13): 102-106.
- [14] GUO Z M, WANG R X, YANG H, et al. Preparation and Performance Study of Si-DLC Based on Ion Deposition of Different Multiple Gradient Transition Layers[J]. Coatings, 2022, 12(7): 882.
- [15] DOS SANTOS DE ALMEIDA E A, MILAN J C G, DA COSTA C E, et al. Combined Use of Surface Texturing, Plasma Nitriding and DLC Coating on Tool Steel[J]. Coatings, 2021, 11(2): 201.
- [16] 祁鹏浩, 仝哲, 刘奇, 等. 表面织构化 DLC 涂层在脂润滑下的摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 296-304.
QI P H, TONG Z, LIU Q, et al. Tribological Properties of DLC Coated Textured Surfaces under Grease Lubrication[J]. Surface Technology, 2021, 50(1): 296-304.

- [17] 罗文博. 硬质涂层织构化及其摩擦学试验研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2019: 11-19.
LUO W B. Tribological Experiment Study of Textured Hard Coating[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2019: 11-19.
- [18] 李振东, 詹华, 王亦奇, 等. 干摩擦条件下基体粗糙度对 Cr-DLC 薄膜摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2016, 36(6): 741-748.
LI Z D, ZHAN H, WANG Y Q, et al. Effect of Substrate Roughness on Friction and Wear Properties of Cr-DLC Films under Dry-Sliding Condition[J]. Tribology, 2016, 36(6): 741-748.
- [19] FERRARI A C, ROBERTSON J. Resonant Raman Spectroscopy of Disordered, Amorphous, and Diamondlike Carbon[J]. Physical Review B, 2001, 64(7): 075414.
- [20] ROBERTSON J. Recombination and Photoluminescence Mechanism in Hydrogenated Amorphous Carbon[J]. Physical Review B, Condensed Matter, 1996, 53(24): 16302-16305.
- [21] HEITZ T, GODET C, BOURÉE J E, et al. Radiative and Nonradiative Recombination in Polymerlike A-C:H Films[J]. Physical Review B, 1999, 60(8): 6045-6052.
- [22] WAGNER A J, WOLFE G M, FAIRBROTHER D H. Reactivity of Vapor-Deposited Metal Atoms with Nitrogen-Containing Polymers and Organic Surfaces Studied by in Situ XPS[J]. Applied Surface Science, 2003, 219(3/4): 317-328.
- [23] LI H X, XU T, WANG C B, et al. Annealing Effect on the Structure, Mechanical and Tribological Properties of Hydrogenated Diamond-Like Carbon Films[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4): 2153-2160.
- [24] 瞿全炎, 邱万奇, 曾德长, 等. 划痕法综合评定膜基结合力[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(2): 184-187.
QU Q Y, QIU W Q, ZENG D C, et al. Measurement of TiN Film Substrate Interfacial Adhesion by Scratching[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2009, 29(2): 184-187.
- [25] LIU Y H, JIANG Y L, SUN J H, et al. Durable Superlubricity of Hydrogenated Diamond-Like Carbon Film Against Different Friction Pairs Depending on Their Interfacial Interaction[J]. Applied Surface Science, 2021, 560: 150023.
- [26] HATADA R, FLEGE S, BABA K, et al. Temperature Dependent Properties of Silicon Containing Diamondlike Carbon Films Prepared by Plasma Source Ion Implantation[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107(8): 83307.
- (上接第 173 页)
- [49] ZHANG Z F, ECKERT J, SCHULTZ L. Difference in Compressive and Tensile Fracture Mechanisms of $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$ Bulk Metallic Glass[J]. Acta Materialia, 2003, 51(4): 1167-1179.
- [50] SUN B A, TAN J, PAULY S, et al. Stable Fracture of a Malleable Zr-Based Bulk Metallic Glass[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 112(10): 103533-103533-6.
- [51] CHEN S S, ZHANG H R, TODD I. Phase-Separation-Enhanced Plasticity in a $Cu_{47.2}Zr_{46.5}Al_{5.5}Nb_{0.8}$ Bulk Metallic Glass[J]. Scripta Materialia, 2014, 72/73: 47-50.
- [52] CHEN S H, DING D, YU P, et al. Hierarchical Amorphous Structures in a $Zr_{50}Cu_{42}Al_8$ Bulk Metallic Glass[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 639: 75-79.
- [53] QU R T, ZHANG Z F. A Universal Fracture Criterion for High-Strength Materials[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 1117.
- [54] YUAN C C, XIANG J F, XI X K, et al. NMR Signature of Evolution of Ductile-to-Brittle Transition in Bulk Metallic Glasses[J]. Physical Review Letters, 2011, 107(23): 236403.
- [55] ZHENG N, QU R T, PAULY S, et al. Design of Ductile Bulk Metallic Glasses by Adding "Soft" Atoms[J]. Applied Physics Letters, 2012, 100(14): 141901.
- [56] CONNER R D, MAIRE R E, JOHNSON W L. Effect of Oxygen Concentration Upon the Ductility of Amorphous $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15.4}Ni_{12.6}$ [J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 419(1/2): 148-152.
- [57] HAN Z H, HE L, HOU Y L, et al. Understanding the Mechanism for the Embrittlement of a Monolithic Zr-Based Bulk Metallic Glass by Oxygen[J]. Intermetallics, 2009, 17(7): 553-561.
- [58] LU Z P, BEI H, WU Y, et al. Oxygen Effects on Plastic Deformation of a Zr-Based Bulk Metallic Glass[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(1): 011915.
- [59] NAKAI Y, FUJIHARA K, SEI N, et al. Fatigue Crack Initiation and Propagation at a Sharp Notch in Zr-Based Bulk Metallic Glass[J]. Materials Science Forum, 2010, 638/639/640/641/642: 1659-1664.