

DLC 基纳米多层膜摩擦学性能的研究进展与展望

汤鑫¹, 王静静^{1*}, 李伟¹, 胡月¹, 鲁志斌², 张广安²

(1. 上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 类金刚石 (DLC) 薄膜是一种良好的固体润滑剂, 能够有效延长机械零件、工具的使用寿命。DLC 基纳米多层膜的设计是耐磨薄膜领域的一项研究热点, 薄膜中不同组分层具备不同的物理化学性能组合, 能从多个角度 (如高温、硬度、润滑) 进行设计来提升薄膜力学性能、摩擦学性能以及耐腐蚀性能等。综述了 DLC 多层膜的设计目的与研究进展, 以金属/DLC 基纳米多层膜、金属氮化物/DLC 基纳米多层膜、金属硫化物/DLC 基纳米多层膜以及其他 DLC 基纳米多层膜为主, 对早期研究成果及现在的研究方向进行了概述。介绍了以上几种 DLC 基纳米多层膜的现有设计思路 (形成纳米晶/非晶复合结构、软/硬交替沉积, 诱导转移膜形成, 实现非公度接触)。随后对摩擦机理进行了分析总结: 1) 层与层间形成特殊过渡层, 提高了结合力; 2) 软/硬的多层交替设计, 可以抵抗应力松弛和裂纹偏转; 3) 高接触应力和催化作用下诱导 DLC 中的 sp^3 向 sp^2 转化, 形成高度有序的转移膜, 从而实现非公度接触。最后对 DLC 基纳米多层膜的未来发展进行了展望。

关键词: DLC 基纳米多层膜; 力学性能; 摩擦学性能; 摩擦机理; 结构

中图分类号: TH117.1; TH142.2 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)08-0052-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.08.005

Research Progress and Prospects on Tribological Properties of DLC Based Nano-multilayer Films

TANG Xin¹, WANG Jingjing^{1*}, LI Wei¹, HU Yue¹, LU Zhibin², ZHANG Guang'an²

(1. School of Materials and Chemistry, Shanghai University of Technology, Shanghai 200093, China; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: Friction and wear can cause surface damage of materials, especially metal materials, and shorten the service life of work pieces. DLC (diamond-like carbon) is an amorphous carbon film composed of mixed structures, usually formed by the mixture of sp^2 carbon and sp^3 carbon. With high hardness, low friction coefficient, good chemical inertness and biocompatibility, DLC is a kind of film with great potential, which has a wide range of applications in mechanical, electrical, biomedical engineering and other fields. Its super-hard, wear-resistant and self-lubricating properties meet the technical requirements of the modern manufacturing industry. It is widely used as solid lubricant for the surfaces of contact parts that rub against each other.

收稿日期: 2023-05-08; 修订日期: 2023-10-12

Received: 2023-05-08; Revised: 2023-10-12

基金项目: 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室开放课题 (LSL-2205); 上海高校青年教师培养资助计划

Fund: Open Project of State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences (LSL-2205); Shanghai University Youth Teacher Training Assistance Program

引文格式: 汤鑫, 王静静, 李伟, 等. DLC 基纳米多层膜摩擦学性能的研究进展与展望[J]. 表面技术, 2024, 53(8): 52-62.

TANG Xin, WANG Jingjing, LI Wei, et al. Research Progress and Prospects on Tribological Properties of DLC Based Nano-multilayer Films[J]. Surface Technology, 2024, 53(8): 52-62.

*通信作者 (Corresponding author)

Compared with single-layer DLC films with single component, DLC based nano-multilayer films with alternating layers of two or more components can improve the mechanical and tribological properties better, which is due to that different layers in the nano-multilayer films have different combinations of physical and chemical properties. Therefore, it can be designed from many aspects (such as high temperature, hardness, lubrication, and corrosion) to improve the mechanical properties, tribological properties and corrosion resistance of the films. Usually, the nano-multilayer films have good impact resistance and plastic deformation resistance ability, which can effectively inhibit the formation and propagation of cracks, and have a good cycle service life under high load conditions.

In this paper, DLC based nano-multilayer films were systematically reviewed, including metal/DLC based nano-multilayer films, metal nitride/DLC based nano-multilayer films, metal sulfide/DLC based nano-multilayer films and other DLC based nanolayer films. Firstly, the design background and concept of DLC multilayer thin films were elaborated. The design idea of multilayer films was to form a gradient mixing interface between multilayers to achieve gradient changes in composition and properties. This multilayer structure could produce unique structural effects, which could effectively reduce various stresses generated during the friction process, and significantly improved the adhesion strength between film and substrate and the overall elastic modulus of the film, which had important significance for the structure evolution of DLC based nano-multilayer films and the interface action mechanism. Then, the friction mechanisms were summarized. The main friction mechanisms of DLC multilayer films were concluded as follows: 1) The nanocrystalline/amorphous structure was formed, which improved the binding force between the layers and reduced the shear force and friction force; 2) The soft/hard multilayer alternating design resisted stress relaxation and crack deflection; 3) Under the action of pressure, the amorphous carbon layer was induced to form a two-dimensional layered structure to achieve incommensurate contact and effectively reduce friction and wear. Finally, the future development of DLC-based nano-multilayer films was forecasted. To improve the tribological properties of DLC composite films under extreme, varied and complex conditions, it is necessary to carry out researches from multiple perspectives: 1) Establishing a multi-material system, which combines doping and multilayer gradient design; 2) Regulating the crystal growth rate and increasing the deposition rate and density of the films by multi-technology co-preparation; 3) Establishing a more scientific model to study the friction mechanism of DLC.

KEY WORDS: DLC based nano-multilayer films; mechanical properties; tribological properties; friction mechanism; structure

摩擦磨损现象广泛存在于机械零件的直接接触中,如机械传动、齿轮咬合。严重的磨损会造成机器失效和设备故障,甚至发生安全事故,同时,摩擦磨损也会导致能源的严重损耗。针对此问题,学者们提出了许多表面技术来降低摩擦磨损,其中比较有效且应用广泛的方法就是表面薄膜技术,根据实际的服役条件,可以从薄膜种类、界面、结构 3 个方面进行设计,以满足实际工程应用。近些年,类金刚石碳基(Diamond-like Carbon, DLC)薄膜逐渐被认为是一种极具工程应用价值的固体润滑材料,它主要是由金刚石结构的 sp^3 碳原子和石墨结构的 sp^2 碳原子相互混杂的三维网络构成的,通常为非晶态或非晶-纳米复合结构,具有高硬度、优异的减摩耐磨性能。在各个领域都有良好的应用前景^[1-3]。

DLC 薄膜在实际应用中存在一些问题,其具有较高的硬度,也有很高的内应力^[4],这将降低薄膜的膜/基结合强度、稳定性及使用寿命,因此限制了该薄膜的应用范围;其次,实际的服役环境复杂多变,如温度、湿度、载荷、摩擦介质等也会极大地影响 DLC 薄膜的摩擦学性能。目前,提升薄膜摩擦学性能的方法有以下几种:1) 预处理,通过对基材表面

进行 Ar^+ 离子刻蚀或表面织构化处理,增强膜基结合强度;2) 对薄膜进行后处理,如退火工艺,减少薄膜内部的残余应力;3) 掺杂异质元素^[5-6],它们可以改变 sp^3 和 sp^2 碳杂化键,缓解高度交联的碳基网络,减小薄膜内应力;4) 多组分多层结构设计^[7-9],首先,多层结构可使外界的作用力和薄膜的自身内应力均匀耗散,裂纹通过界面偏转减弱,使其具有较高的抵抗变形能力,而且多层结构也可以使薄膜层间的应力相互缓冲抵消。因此,DLC 薄膜对降低内应力和提高力学性能具有显著作用。不同结构、不同功能的薄膜通过多层设计,不仅可以提高薄膜的承载、润滑性能,而且可以提高薄膜在复杂服役环境中的自润滑能力。此外,多层结构也可以防止腐蚀性介质穿透薄膜^[10-13]。

综上所述,DLC 薄膜的多层结构设计是提高其力学性能、摩擦学性能以及耐腐蚀性能的有效方法,它为 DLC 薄膜在复杂苛刻环境的应用提供了可靠的解决方案。本文围绕 DLC 薄膜的多层结构设计,分别介绍了金属/DLC 基纳米多层膜、金属氮化物/DLC 基纳米多层膜、金属硫化物/DLC 基纳米多层膜及其他类型的 DLC 基纳米多层膜,详细地对其设计思路、摩擦学性能以及摩擦机理进行了论述,最后对 DLC

基薄膜多层设计的未来发展进行了展望。

1 金属/DLC 基纳米多层膜

1.1 金属/DLC 基纳米多层膜的设计思路

过渡金属元素如 Cr、Ti、W、Mo 都具有良好的硬度与弹性模量,将过渡金属和 DLC 进行多层设计,能够有效降低 DLC 的内应力并提高其力学强度^[14-18]。早在 1997 年,一些专家及其团队便注意到了 DLC 具有高硬度、低摩擦因数和化学惰性的独特性能,并开始研究如何将 DLC 薄膜进一步应用到工程实践中。Voevodin 等^[19]指出 DLC 薄膜的低黏附性和高内应力可以限制其在低接触压力 (<1 GPa) 下的应用,特别对于一些表面较软的基材,影响极为明显。因此,提出了金属/DLC 基纳米多层膜的设计概念,即多层膜中的过渡金属层能够提高薄膜承载能力和膜基结合力,同时能增大 DLC 薄膜的厚度,提高断裂韧性。

目前金属/DLC 基多层结构的设计目的主要有以下 2 个: 1) 加入金属元素降低 DLC 薄膜的内应力,提高 DLC 薄膜的结合强度; 2) 形成纳米晶/非晶复合结构,限制初始裂纹尺寸并抑制裂纹扩展。

1.2 金属/DLC 基纳米多层膜

金属/DLC 基纳米多层结构设计结合了 DLC 和金属的特性,将 Cr、W、Mo 等过渡金属元素和 DLC 进行多层设计,能够使多层薄膜具有高硬度、优秀的延展性和断裂韧性,以及极低的摩擦因数和极高的耐磨性。Bertran 等^[20]采取磁控溅射的方法分别制备了 30 个调制周期的 Mo/a-C 和 W/a-C 非晶碳多层结构膜(图 1)。

结果表明,多层设计提高了薄膜的硬度和弹性模量,降低了压缩应力,并进一步提高了 DLC 和基材的结合力。Pinyol 等^[21]采用射频脉冲磁控溅射技术制备了不同调制周期的 W/a-C 多层膜,当调制周期降低为 8 nm 时,其硬度和弹性模量分别达到了 18 和 191 GPa。Pinyol 等还认为,调制比降低有利于形成纳米结构,有效降低了残余应力并改善了对基材的黏

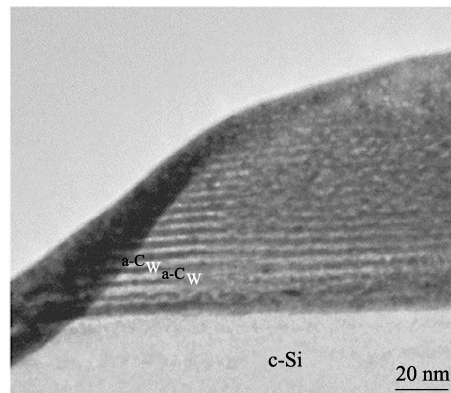


图 1 调制周期为 (3.5 ± 0.5) nm 多层结构的 TEM 显微照片^[20]

Fig.1 TEM micrograph corresponding to a multilayer structure with a modulation period of (3.5 ± 0.5) nm^[20]

附性,能够提高薄膜的硬度和弹性模量。Kashyap 等^[22]在 SS 304 钢上沉积了 Mo/DLC 多层薄膜,发现在硬质 DLC 层之间添加软 Mo 层可以降低薄膜中的内应力、提高薄膜的摩擦学性能^[23], Mo/DLC 多层薄膜在高温条件下服役仍有较低的摩擦因数^[24]。一方面,多层膜在摩擦副表面形成了石墨转移膜,提高了钢的抗粘扣性。另一方面,Mo/DLC 纳米多层膜降低了涂层的内应力,避免了应力集中(图 2)。Chen 等^[25]制备了不同调制周期的 Cr/DLC 多层薄膜,Cr/DLC 多层薄膜的摩擦界面易于剪切,摩擦时,Cr 和 DLC 层均产生磨屑并混合。在剪应力作用下,混合磨屑镶嵌在无定形碳中,提高了滑动界面的塑性。具有上述结构的滑动界面在摩擦界面易于剪切,可以使摩擦滑动系统的摩擦力降低^[26]。

1.3 金属/DLC 基纳米多层膜的减摩机理

金属/DLC 纳米多层设计能显著降低薄膜的内应力,改善薄膜与基底的结合力,各层间不同的晶体结构能互相混杂,形成复杂的交联网络结构,在一定程度上提高了薄膜抵抗塑性变形的能力,抑制了位错形成和裂纹偏转。解志文等^[27]在其研究中表明,金属层 Ti、W 与 DLC 进行复合时,不同调制层的晶体结构相互接触,会形成复杂的界面结构,该结构能够细化

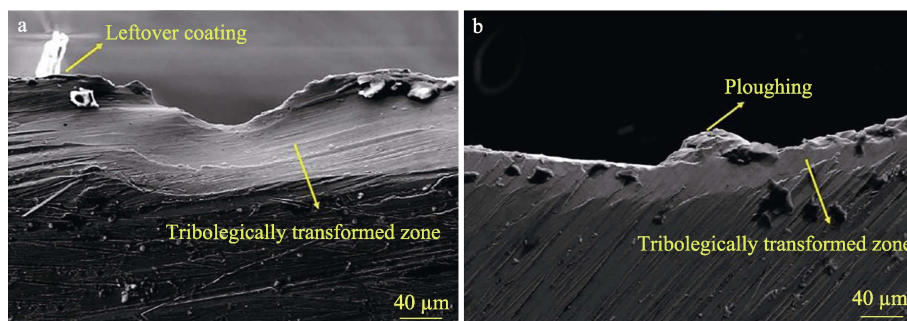


图 2 磨损表面有涂层(a)和无涂层(b)的径向横截面 SEM 图像^[22]

Fig.2 Radial cross-sectional SEM images of coated (a) and uncoated (b) galled surfaces^[22]

晶粒,减小位错的发生。Zhou 等^[28]研究发现, Ti/DLC 多层薄膜能在界面处相互扩散形成新的纳米晶相,有效提高了薄膜的承载能力和摩擦学性能。Ti 层和 DLC 层处于合适的厚度时,多层薄膜具有较高的硬度和较低的应力,此时 Ti 可以在 DLC 层内完全扩散和相互作用,使薄膜呈现出纳米复合结构(图 3)。

根据能量最低原则,当 Ti/DLC 纳米多层膜在受到一定的压力作用下,高能碳原子和离子会在界面的低能量位点处和 Ti 复合,可以有效减小粗大晶体颗粒的产生,降低薄膜的粗糙度,从而提升摩擦学性能。Ti 还能以扩散和化学作用的方式和 DLC 中的碳原子在界面处形成稳定的 TiC、DLC 混合纳米晶相, TiC 与 DLC 的化学键合结构相似,能在提高膜基结合力的同时提高薄膜整体的抗塑性变形能力,具有良好的力学性能和稳定较低的摩擦因数,纳米结构的界面晶粒细小致密,减少了摩擦过程中大颗粒刮伤薄膜造成的犁沟与凹坑,有效提高了多层薄膜的摩擦学性能。金属/DLC 纳米多层设计通过调节纳米级金属中间层和 DLC 层的厚度与性质来调控纳米复合多层薄膜的结构。在调制周期合适时,金属/DLC 基纳米多层膜

的性能要远远超过单层金属膜或 DLC 薄膜。

金属/DLC 基多层膜是一种摩擦学性能优异的薄膜,金属/DLC 基多层膜界面能够形成纳米晶相,减小位错发生,具有良好的结合力。金属层本身具有良好的力学性能,与 DLC 进行多层设计,能够提供更高的硬度和耐磨性,有效提高了薄膜整体的力学性能。Ye^[29]考虑到设计一个或多个过渡梯度中间层可以缓解涂层和基体之间的物理性能差异,提高涂层结构的连续性,结果表明 Cr-W/W-DLC/DLC 在高循环剪切应力下表面微裂纹会更小,涂层的摩擦因数更稳定,并且过渡层的形成有助于释放摩擦过程中产生的应力。Evaristo^[30]的研究也表明,金属/DLC 基多层膜性能优异,研究了 DLC 和不同元素的作用,通过滑动磨损测试确定磨损机制,把温度作为变量,比较在相似沉积条件下薄膜的摩擦学性能,结果表明,所有金属/DLC 基纳米多层膜具有相对较低的 COF,这表明金属/DLC 的设计是有效的,金属/DLC 多层膜形成的纳米晶有助于提高界面结合力,并且相比于传统的单组份膜具有更少的缺陷,这对未来金属/DLC 多层膜的发展具有指导作用。

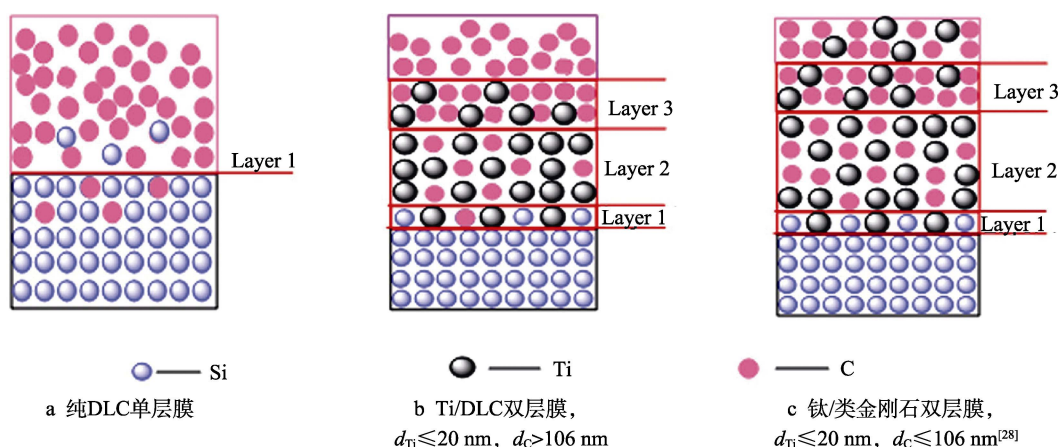


图 3 不同 Ti 中间层 (d_{Ti}) 和 DLC 层 (d_C) 厚度的 Ti/DLC 双层膜的生长和 3 种扩散模型
Fig.3 Growth and three diffusion models of Ti/DLC bilayers with different thickness of Ti interlayer (d_{Ti}) and DLC layer (d_C): a) pure DLC monolayer; b) Ti/DLC bilayer films with $d_{Ti} \leq 20$ nm and $d_C > 106$ nm; c) Ti/DLC bilayer films with $d_{Ti} \leq 20$ and $d_C \leq 106$ nm^[28]

2 金属氮化物/DLC 基纳米多层膜

2.1 金属氮化物/DLC 基纳米多层膜的设计思路

过渡金属氮化物 (TiN、CrN、MoN、TaN) 薄膜具有高硬度、耐磨损、耐腐蚀的特性,常制备在切削刀具、模具表面来延长使用寿命。高耐磨的特性使其作为耐磨损薄膜能应用于汽车等领域^[31-33]。随着工业应用需求的发展,单层的金属氮化物薄膜性能不足,已经无法满足许多实际应用^[34]。研究表明^[35-37]将金属氮化物和 DLC 进行多层设计,能够获得力学性能和

摩擦学性能更优异的薄膜: 1) 金属氮化物的刚度和抗断裂性比 DLC 更良好,与 DLC 复合能够提高薄膜整体的抵抗变形能力,减少脆性断裂; 2) 金属氮化物和 DLC 复合能够提高薄膜的摩擦学性能; 3) 金属氮化物和 DLC 剪切模量不同,能抑制位错的形成,提高薄膜的强度。综上,金属氮化物/DLC 基纳米多层膜的设计是一种改善 DLC 薄膜摩擦学性能的良好方法。

2.2 金属氮化物/DLC 基纳米多层膜

TiN 具有良好的耐磨性、热稳定性和抗氧化性能,与 DLC 复合能够降低残余应力,从多方面提升

薄膜的综合性能。研究表明^[38], TiN 层的存在有利于 sp^3 键的生长, 使 DLC 更接近金刚石结构, 并且能够降低 DLC 表面粗糙度, 提高耐磨性。李光等^[39]采用等离子体注入技术制备了 TiN/DLC 多层膜, 发现 TiN 和 DLC 复合时在界面处形成了 TiC, 起到了过渡层的作用, 显著提高了薄膜的耐磨性。Marcin 等^[40]制备了不同调制周期和调制比的 TiN/a-C:H 多层膜, 多层膜的摩擦因数显著低于 TiN 和 a-C:H 单层膜。一方面, 多层体系形成了一种无缺陷的界面, 使界面结合力显著提高。另一方面在高应力条件下 TiN 和 DLC 可以产生面间相对滑动, 能够抵抗内聚裂纹的生成, 提高薄膜的耐刮擦性能。分析摩擦测试的钢球表面磨痕, 磨痕的 sp^2/sp^3 比升高, 表明形成了石墨化/非晶化摩擦膜, 这也是 TiN/DLC 摩擦学特性较好的原因之一。

CrN 因其高硬度被广泛用于机械、化工领域。但

其摩擦因数比较高, 在复杂的服役环境下性能较差, 研究者常通过掺杂和多层设计的方法来改善 CrN 的性能。将 CrN 和 DLC 进行多层设计可以抑制纵向裂纹的扩展、增强薄膜的弹性恢复能力、改善薄膜的摩擦学性能。Zhao 等^[41]使用 HPPMS 的技术制备了不同调制周期的 CrN/DLC 多层膜, 摩擦学测试结果表明, DLC/CrN 多层薄膜减少了摩擦过程摩擦副和薄膜表面磨屑的产生, 进一步降低了磨屑颗粒对薄膜表面造成的刮擦与划伤, 相比于单层 CrN 和 DLC, 多层薄膜的摩擦因数更低、更稳定。Sui 等^[42]设计了由 CrN 和 DLC 层交替组成的纳米薄膜。对比多层膜和 2 种单层膜, CrN/DLC/Cr-DLC 多层薄膜在 500 m 滑动距离后的摩擦因数降低约 90%, 磨损率降低了一个数量级(图 4)。该结果表明, CrN/DLC 基纳米多层膜的设计能够显著提高薄膜的抵抗变形能力与摩擦学性能。

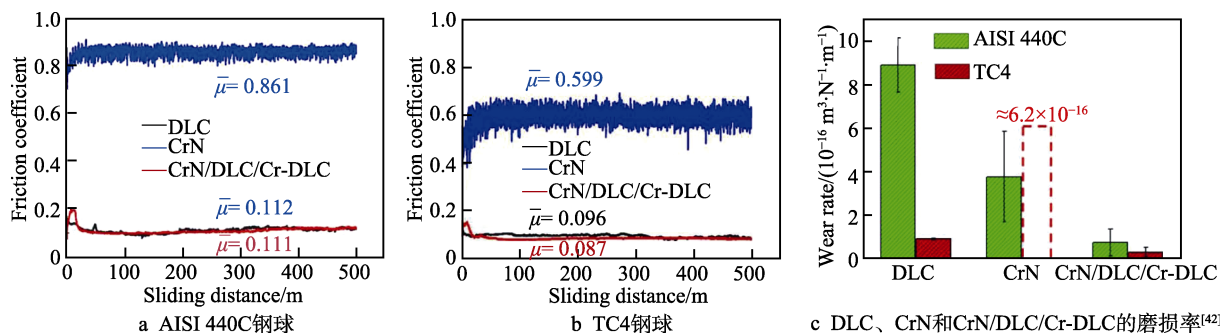


图 4 不同摩擦副涂层的磨损系数和沉积涂层的磨损率

Fig.4 Wear coefficient of different friction pair coatings and wear rate of deposited coatings: a) AISI 440C ball; b) TC4 ball; c) wear rate of DLC, CrN and CrN/DLC/Cr-DLC^[42]

2.3 金属氮化物/DLC 基纳米多层膜的减摩机理

过渡金属氮化物和 DLC 多层设计能够同时获得 2 种薄膜的优异性能, 其减摩机理不仅与 2 种薄膜自身的特性有关, 而且还和 2 种薄膜协同作用的机制有关。过渡金属氮化物/DLC 纳米多层膜性能优异的原因是构筑了软硬交替的多层体系, 能够改善薄膜整体

的力学性能和摩擦学性能。研究表明^[40-41], CrN/TiN 和 DLC 交替沉积能够降低残余应力, 较软的层和多层结构能够使内应力耗散, 阻碍微裂纹萌生扩展。Sui 等^[42]在研究中提到, CrN 作为软/硬交替结构中的硬层, 在垂直结构上可以提供高承载能力, 减小磨损深度(图 5), 多层设计能够抑制裂纹扩展, 增加弹性, 减少了塑性变形, 提高了薄膜在承受高载荷时的韧性^[43-44]。

金属氮化物 (CrN、TiN、ZrN) 的低剪切模量和

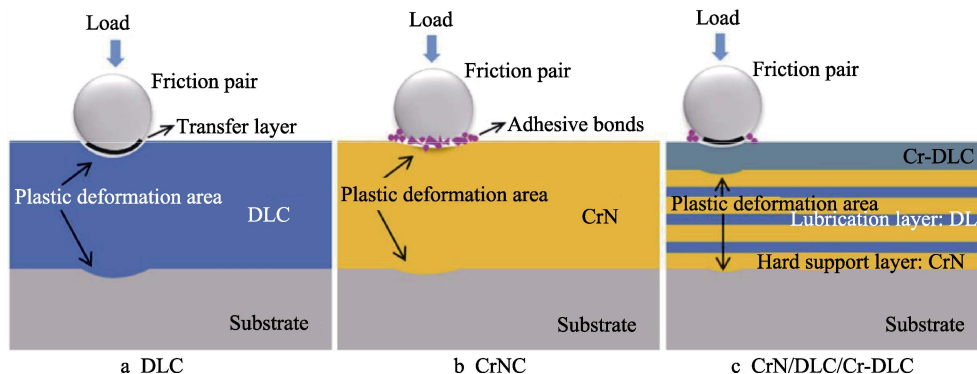


图 5 不同涂层磨损机理示意图^[42]

Fig.5 Schematic diagrams of wear mechanism of coatings^[42]

在高应力条件下的塑性变形有利于和 DLC 形成相对滑动, 减少裂纹的产生。此外, 将不同剪切强度的薄膜进行多层设计来减小摩擦, 也是目前多层 DLC 设计的一个思路^[45], DLC 和过渡金属氮化物的剪切强度不同, 能够减少滑动过程中凹凸不平表面机械互锁现象的发生, 降低了摩擦力。另外调制周期和调制比也被证明同样是影响薄膜性能的关键因素^[46], 当调制周期合适时, 多层薄膜致密度高, 涂层表面孔隙和界面缺陷显著减少, 具有较好的结合力和高硬度, 薄膜过薄过厚都会降低薄膜的性能。综上所述, 金属氮化物/DLC 基纳米多层膜的减摩机理主要和软硬层交替的设计有关, 软硬交替能够提高薄膜在循环载荷和疲劳条件下的抗塑性变形能力。软层使得硬层能够在避免应力集中的情况下产生层间相对滑动, 缓解层间产生的界面应力, 提高了薄膜在长循环中的耐磨损性能。软硬交替能够提高薄膜在循环载荷和疲劳条件下的抗塑性变形能力。

Li 等^[47]制备了 TaN-DLC 薄膜并研究了调制周期对薄膜微结构的影响, 对薄膜力学性能和摩擦学性能进行了评价。合适的梯度结构设计能够使层间互扩散更加明显, 结合力大幅提高。调制周期的缩短有效提高了多层涂层与基体的结合强度。将低摩擦因数的 Ta-DLC 和高硬度的 TaN 相结合, 软硬交替的设计实现了优异的力学性能和摩擦学性能。软层能够有效降低内应力, 硬层能够增加薄膜整体的硬度并提高薄膜整体的承载能力。软硬交替可以显著提高界面结合力, 避免严重磨损造成的薄膜剥离及深度刮伤。金属氮化物/DLC 能减少组分的热膨胀系数与元素组成之间的失配, 减小了应力集中, 并且有倾向于增加层间结合力的趋势。

3 金属硫化物/DLC 基纳米多层膜

3.1 金属硫化物/DLC 基纳米多层膜的设计思路

过渡金属二硫化物如 MoS_2 、 WS_2 是良好的固体润滑剂, 晶体结构为密排六方晶体结构^[48]。单元层间作用力小, 剪切强度低, 在真空和干燥环境下显示出极低的摩擦因数^[49-51], 常应用在太空中改善材料的力学和摩擦学性能。多数研究表明, 过渡金属硫化物在真空和干燥环境下具有良好的摩擦学性能, 能在较宽的载荷范围内达到超润滑状态。但在开放气氛中其性能较差, 摩擦因数很高。一方面原因是薄膜的承载能力低, 在高载荷下容易失效。另一方面原因是金属硫化物对温度和湿度条件比较敏感, 空气中存在的氧气会导致薄膜氧化, 水蒸气会降低薄膜的黏附性和承载能力, 导致薄膜具有较高的摩擦因数和较低的磨损寿命。

金属硫化物和 DLC 的多层设计能够有效提高薄膜摩擦学性能和力学性能。金属硫化物和 DLC 复合能够抑制 H_2O 在金属硫化物表面吸附, 形成光洁的表面, 并进一步对表面进行保护。DLC 的高硬度和良好的承载能力为薄膜提供了一定的支撑作用, 减缓了裂纹生长。此外 DLC 层还可以隔绝空气, 减少氧化。

3.2 金属硫化物/DLC 基纳米多层膜

WS_2 具有摩擦因数低、耐磨性好的优点, 是良好的真空固体润滑剂之一, 但其对潮湿空气的敏感性制约了其在地面环境的应用。 WS_2 和 DLC 进行纳米复合设计不但能提高 WS_2 在潮湿空气的耐磨性, 而且能够提高薄膜整体的摩擦学性能。史玉龙等^[52]采用直流磁控溅射的方法制备了不同调制周期的 $\text{WS}_2/\text{a-C}$ 多层薄膜, 结果表明, 纳米多层膜的硬度和弹性模量显著高于单层膜, 这与纳米强化效应有关。调制周期为 3.99 nm 的纳米多层膜在 3 种测试环境下都有最低的磨损率 (真空 $0.99 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 、潮湿大气 $3.43 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 、水中 $8.18 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)。一方面原因是合适的调制周期使薄膜的层间强化作用强, 结合力好, 硬度和弹性模量都有所提高。另一方面原因是多层设计的薄膜结构致密, 具有明显的层状结构, 减少了气体分子在 a-C 的表面吸附, 进一步减小了环境对 WS_2 的影响。

$\text{MoS}_2/\text{a-C}$ 的多层设计不但能够提高薄膜的抵抗变形能力, 而且能够有效提高薄膜在复杂服役环境中的寿命。贺腾飞等^[53]采用射频磁控溅射制备了不同调制周期、相同调制比的 MoS_2/DLC 多层薄膜, 调制周期为 54 nm 的薄膜在相对湿度为 30% 的环境下弹性模量为 65.7 GPa, 弹性恢复率接近 50%, 磨损率低至 $3.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。Wu 等^[54]制备了不同调制周期的 $\text{MoS}_2/\text{a-C:H}$ 多层膜, 调制周期为 97.8 nm 时薄膜具有极低的内应力 (0.25 GPa) 和磨损率 ($5.5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$), 他们认为低的内应力归因于薄膜的良好界面和纳米尺寸, 二者共同作用减小了位错的产生。低摩擦可归因于低剪切和相邻 MoS_2 间的不可公度接触, 而 a-C:H 和 MoS_2 的作用和其他团队研究的结果类似。Pu 等^[55]研究了在高真空环境下, $\text{MoS}_2/\text{a-C:H}$ 多层膜和模拟月球表面月尘 (SLD) 的接触摩擦, 发现无 SLD 时, 薄膜的摩擦因数均比较稳定, 摩擦因数也比较低。有 SLD 时薄膜的摩擦学性能明显要好于无 SLD 时, 这归因于在月尘环境下, 经过长时间磨损时, 磨痕处会形成“脊层”(图 6), 该结构能实现长寿命和低摩擦, 以保护滑动接触中的磨损点, 同时 SLD 颗粒可以在脊层和钢球表面之间自由滚动, 减少摩擦磨损。这种模拟月球表面的摩擦磨损的条件更加贴合实际太空中的真空和磨损环境, 为未来 DLC 在真空条件下的发展提供了坚实的基础。

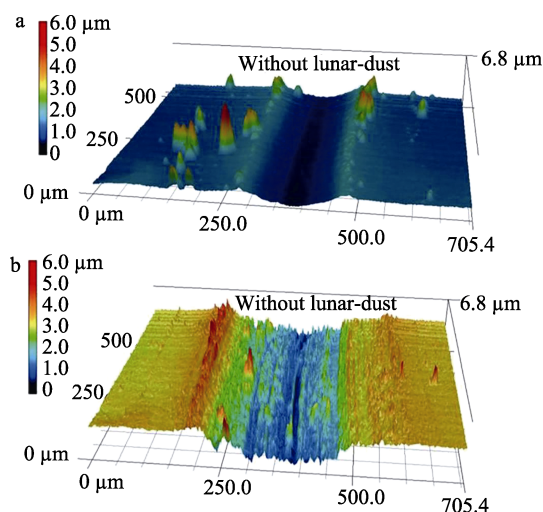


图6 在高真空环境无 SLD(a)和有 SLD (b)的情况下,施加 7 N 载荷薄膜磨痕的 3D 图像^[55]

Fig.6 3D images of wear track under the applied load of 7 N in a high vacuum environment without SLD (a) and with SLD (b)^[55]

3.3 金属硫化物/DLC 基纳米多层膜的减摩机理

金属硫化物/DLC 多层薄膜可作为良好的固体润滑薄膜来使用,在压力作用下诱导层与层之间实现非公度态接触,可以有效降低摩擦磨损。非公度态接触是指晶体表面的接触形式,接触对受到的力和方向随机,导致相对滑动,从而使摩擦力几乎消失的情况^[56-57]。Cheng^[58]提出 MoS₂ 层间相互作用和二维结构有关,他指出 MoS₂ 的层内和层间区之间的边界受电子密度分布影响,有助于进一步理解 MoS₂ 与 DLC 界面处的晶体结构变化以及无定形碳石墨化的规律。Zhai 等^[59]对 0D-3D 纳米材料如何实现超润滑进行了分析与展望,他提到一种 DLC 实现超润滑的方法^[60],将 MoS₂ 和 DLC 复合,在高接触应力下诱导纳米金刚石向石墨结构转变。MoS₂ 在高接触应力下分解成 S 和 Mo,由于 S 对 O 的敏感性, S 会结合在 DLC 的表面,使 sp³ 键向 sp² 键转化,最终使 MoS₂ 和 DLC 的接触部分形成洋葱状的石墨纳米层。接触表面在结构转变和层间滑动的协同作用下接触面积减小而形成非公度态接触,从而实现超润滑。结合以上团队的研究,可知 MoS₂ 与 DLC 界面处发生的结构转变是多层薄膜摩擦学性能良好的主要原因。在磨损前期, MoS₂ 以片层状形式存在,易于剪切,有利于层间滑动,能够在一定程度上减小摩擦。随着摩擦的进行, MoS₂ 分解成 Mo 和 S 并催化诱导 a-C:H 形成石墨烯团簇和石墨烯带,实现了超低摩擦。研究表明,具有适当厚度的调制层和二维纳米结构的膜层是实现低摩擦的必要条件^[61-62]。在摩擦进行时,润滑层和非润滑层的作用也不同,润滑层的取向和有序程度决定了薄膜的最低摩擦因数,非润滑层的选择性转移决定了薄膜的最低磨

损率, MoS₂/DLC 复合膜的 2 种膜层在磨损发生初期就能快速形成二维层状结构和高度取向有序的转移膜,可以显著降低摩擦因数。此外, DLC 中富含 C 元素,能够抑制 MoS₂ 的氧化,起到降低磨损的作用, MoS₂ 作为润滑层,适当的载荷和温度能够促进石墨化转变,更有利于薄膜达到超润滑状态。

4 其他 DLC 基纳米多层膜

将不同 sp²/sp³ 比的 DLC 进行多层设计,能够避免不同组分因热膨胀系数差异较大造成的脱落、剥离问题,在 DLC 多层基础上加入适当的掺杂元素能获得性能更加优异的 DLC 基纳米多层膜^[63-65]。Wang 等^[66]提出了 Cr(N)/C(DLC)的多层设计,制备了 4 种不同调制周期的多层膜,证明了多层薄膜能够提高硬度,并显著降低摩擦因数,在调制周期小于 5 nm 时,摩擦因数相比于 14 nm 调制周期的薄膜降低了约 40%,磨损率降低了约 30%。Miki 等^[67]制备了 DLC/W-DLC 多层膜,发现其能够稳定循环 100 000 次并稳定保持 0.1 的摩擦因数。相比于 DLC 单层膜,在 DLC 中加入 W 能提高 DLC 耐磨性,从而延长使用寿命。Zhong 等^[68]研究了 W-DLC/DLC 在不同温度下的抗砂冲击磨损性能。含砂冲击磨损机理主要是磨粒磨损,发现 W-DLC/DLC 在 500 °C 高温下相比于单层 DLC 具有更好的膜基结合力,在磨粒的冲击下多层膜发生了塑性变形,但磨痕的表面比较光滑,薄膜没有完全剥离,说明 W-DLC/DLC 的多层设计是有助于提升 DLC 的抗磨损性能的。

Deng 等^[69]设计了 Si-DLC/PLC 纳米结构多层膜,在高接触应力下实现了鲁棒超润滑性。Si-DLC 能够提高热稳定性,并且降低了 DLC 的高内应力,提高了层间的黏附力。双层周期大于 100 nm 时, PLC 软层和 Si-DLC 硬层交替设计能够有效降低内应力,避免纵向裂纹的扩展,具有优秀的摩擦学性能(摩擦因数为 0.003,磨损率为 4.06×10⁻⁹ mm³/(N·m))。目前大多数研究主要以 2 种组分交替设计为主,也有许多研究团队开始着手研究 3 种组分以上的多层 DLC 纳米多层膜,不同薄膜的热膨胀系数和内应力不同,薄膜不相容、黏附力差的问题仍制约着 DLC 基纳米多层膜的工程应用。

5 结论

本文系统地综述了几种 DLC 基纳米多层膜的研究现状,并介绍了几种 DLC 多层设计:

1) 过渡金属/DLC 多层设计形成了纳米晶/非晶结构,提高了滑动界面的塑性,降低了剪切力和摩擦力,提高了薄膜的摩擦学性能。该设计基于金属本身的特性出发,将不同金属的物理特性与 DLC 相结合,获得具有特定性能的薄膜。当金属和 DLC 结合时,

金属层和 DLC 层会形成一种特殊的过渡层, 该过渡层和 C 的结合键、金属元素的含量、沉积时间都有关, 添加的元素不同, 也会产生不同形式的过渡层, 比较常见的有固溶体、非晶结构、纳米团簇/非晶结构等。该结构能够使金属和 DLC 提高层间结合力, 并且一些过渡层具有良好的摩擦学性能, 能有效提高薄膜的使用寿命。

2) 软/硬的多层交替设计能够抵抗应力松弛和裂纹偏转。一般金属氮化物作为硬层, 能够提供更大的硬度和机械支撑, 减小摩擦过程中的变形分量从而降低摩擦因数。DLC 作为软层能够优化应力分布, 减少裂纹萌生扩展, 降低在苛刻环境中的滑动磨损, 并且减少摩擦中薄膜剥落及脆性断裂的产生。

3) 通过金属硫化物/DLC 基纳米多层设计实现非公度接触, 从而实现超滑。在高接触应力和催化作用下诱导 DLC 中的 sp^3 向 sp^2 转化, 形成高度有序的转移膜, 实现非公度接触, 有效降低摩擦。

DLC 在宏观条件中的摩擦磨损是非常复杂的, 受到多种宏观条件和材料固有因素的影响, 要想扩大 DLC 的应用范围, 提高 DLC 对复杂环境的适应性, 就必须从更多的角度来考虑薄膜的设计与制备。从材料选择、材料制备、服役环境、原子分子的宏微观角度开展研究, 有利于进一步实现大气下的 DLC 超滑, 同时也是实现 DLC 工程化应用服役的必由之路。

6 展望

1) 金属/DLC 基纳米多层膜。DLC 薄膜是具有良好表面耐磨改性的碳基材料, 和其他的硬质金属薄膜复合设计用于机械系统表面降低摩擦磨损, 可以实现零件的低能耗、长寿命。制备不同调制周期的多层梯度薄膜是一个研究热点, 将单种元素及其金属氮化物/氰化物/硫化物与 DLC 进行梯度设计, 能够在高载荷条件下实现超低的摩擦因数。不同调制层的成分相近, 具有较为良好的结合力。除了过渡金属之外, DLC 还可以和不同 sp^2/sp^3 比的 DLC 进行梯度设计。PLC/Si-DLC 的多层设计能在高载荷的条件下实现摩擦因数稳定为 0.003 的超低摩擦^[69]。将不同 sp^2/sp^3 比的金属或 DLC 的梯度结构和多层设计结合在一起, 对促进 DLC 纳米设计的发展具有重要的作用。但关于金属/DLC 梯度设计的研究较少, 该设计是否能在高载荷下提供稳定的低摩擦因数也有待研究。

2) 金属氮化物/DLC 基纳米多层膜。金属氮化物/DLC 多层膜具有硬度高、耐磨性好的特点, 被广泛应用于硬质合金刀具表面, 但沉积在较软或相对较软的基材上时, 其膜基结合力相对较低, 在长循环载荷下薄膜剥离现象严重, 影响薄膜的使用寿命。一项新研究表明, 采用 PVD 工艺制备薄膜时, 以离子氮化工艺辅助生产的多层膜具有良好的附着力, 在严重磨

损条件下耐磨性也有所提高, 目前已经有许多薄膜采取双重表面预处理的方法来调控薄膜的摩擦学性能, 未来可能成为表面处理工程的一项研究热点。

3) 金属硫化物/DLC 基纳米多层膜。 MoS_2 /DLC 是一种极具潜力的摩擦膜, 但较高载荷下 MoS_2 易破裂、大气条件下易失效, 因此限制了其的发展。采用 PVD/PECVD 混合制备方法制备的薄膜膜层均匀, 不仅能够抵抗高接触应力, 并且 MoS_2 层之间的非公度接触以及自组装诱导显著降低了薄膜的摩擦因数。高接触应力诱导自组装是一种新思路, 为 MoS_2 在开放气氛实现超低摩擦提供了新方向, 但该方法还存在许多不足, 对于如何同时实现良好的非公度接触及自组装诱导还有很长的路要走。

4) 其他 DLC 基纳米多层膜。良好的工艺设计是制备性能优良的薄膜的基础。目前 DLC 的相关沉积以磁控溅射为主, 制备的膜层致密、绕镀性好。但也存在一些弊端, 例如, 金属离子率低和“靶中毒”^[70]会影响沉积薄膜的性能, 对于金属及其氮化物更为明显。多技术共制备能够解决这个问题, 研究表明^[71-72], 多技术共制备得到的薄膜表现出比单一技术更好的致密性, 沉积速率也相对更快。多技术共制备发展对调控晶体生长速率和薄膜沉积速率具有重大意义、对晶体间界面效应和扩散机制的深入研究具有重大贡献。

参考文献:

- [1] VOEVODIN A A, SCHNEIDER J M, REBHOLZ C, et al. Multilayer Composite Ceramicmetal-DLC Coatings for Sliding Wear Applications[J]. Tribology International, 1996, 29(7): 559-570.
- [2] ZHANG K D, ZHANG C, LI H S, et al. Study on the Substrate Surface Micro-Texturing/Carburizing Regulating the Film-Substrate Adhesion and Wear Behavior of DLC Coatings[J]. Diamond and Related Materials, 2022, 130: 109535.
- [3] KIM J I, LEE W Y, TOKOROYAMA T, et al. Tribo-Chemical Wear of Various 3d-Transition Metals Against DLC: Influence of Tribo-Oxidation and Low-Shear Transferred Layer[J]. Tribology International, 2023, 177: 107938.
- [4] WANG X, ZHANG X, WANG C, et al. High Temperature Tribology Behavior of Silicon and Nitrogen Doped Hydrogenated Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings[J]. Tribology International, 2022, 175: 107845.
- [5] WANG J J, SHANG L L, LI X, et al. Quantifying Macroscopic Friction of Diamond-Like Carbon Films by Microscopic Adsorption and Removal of Water Molecules[J]. Langmuir, 2018, 34(1): 58-65.
- [6] ROBERTSON J. Diamond-Like Amorphous Carbon[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2002, 37(4/5/6): 129-281.

- [7] KOVACI H, YETIM A F, BARAN Ö, et al. Tribological Behavior of DLC Films and Duplex Ceramic Coatings under Different Sliding Conditions[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(6): 7151-7158.
- [8] DAI W, KE P L, MOON M W, et al. Investigation of the Microstructure, Mechanical Properties and Tribological Behaviors of Ti-Containing Diamond-Like Carbon Films Fabricated by a Hybrid Ion Beam Method[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(19): 6057-6063.
- [9] WANG A Y, LEE K R, AHN J P, et al. Structure and Mechanical Properties of W Incorporated Diamond-Like Carbon Films Prepared by a Hybrid Ion Beam Deposition Technique[J]. *Carbon*, 2006, 44(9): 1826-1832.
- [10] DAI W, WU G S, WANG A Y. Preparation, Characterization and Properties of Cr-Incorporated DLC Films on Magnesium Alloy[J]. *Diamond & Related Materials*, 2010, 19(10): 1307-1315.
- [11] WANG Y F, WANG J, ZHANG G G, et al. Microstructure and Tribology of TiC(Ag)/a-C: H Nanocomposite Coatings Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(14): 3299-3308.
- [12] FAYED S M, Chen D, Li S, et al. Corrosion Behavior and Passive Stability of Multilayer DLC-Si Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 431: 128001.
- [13] DUMINICA F D, BELCHI R, LIBRALESSO L, et al. Investigation of Cr(N)/DLC Multilayer Coatings Elaborated by PVD for High Wear Resistance and Low Friction Applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 337: 396-403.
- [14] LIU H X, JIANG Y H, ZHOU R, et al. Wear Behaviour and Rolling Contact Fatigue Life of Ti/TiN/DLC Multilayer Films Fabricated on Bearing Steel by PIID[J]. *Vacuum*, 2012, 86(7): 848-853.
- [15] SHAO W, ZHOU Y, RAO L, et al. Effect of Cr doping on interface properties of DLC/CrN composite coatings: First-principles study[J]. *Diamond and Related Materials*, 2022, 121: 108721.
- [16] CZYZNIEWSKI A. Optimising Deposition Parameters of W-DLC Coatings for Tool Materials of High Speed Steel and Cemented Carbide[J]. *Vacuum*, 2012, 86(12): 2140-2147.
- [17] BUJAK J, MICHALCZEWSKI R. Characterization and Properties of Low-Friction, Multilayered Cr-Doped Diamond-Like Carbon Coatings Prepared by Pulse Biased Filtered Cathodic Arc Deposition[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 2011, 225(8): 875-882.
- [18] GAYATHRI S, KUMAR N, KRISHNAN R, et al. Tribological Properties of Pulsed Laser Deposited DLC/TM (TM=Cr, Ag, Ti and Ni) Multilayers[J]. *Tribology International*, 2012, 53: 87-97.
- [19] VOEVODIN A A, WALCK S D, ZABINSKI J S. Architecture of Multilayer Nanocomposite Coatings with Super-Hard Diamond-Like Carbon Layers for Wear Protection at High Contact Loads[J]. *Wear*, 1997, 203/204: 516-527.
- [20] BERTRAN E, CORBELLA C, PINYOL A, et al. Comparative Study of Metal/Amorphous-Carbon Multilayer Structures Produced by Magnetron Sputtering[J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12(3/4/5/6/7): 1008-1012.
- [21] PINYOL A, BERTRAN E, CORBELLA C, et al. Properties of W/a-C Nanometric Multilayers Produced by RF-Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11(3/4/5/6): 1000-1004.
- [22] KASHYAP A, HARSHA A P, KONDAIAH P, et al. Study on Galling Behaviour of HiPIMS Deposited Mo/DLC Multilayer Coatings at Ambient and Elevated Temperature [J]. *Wear*, 2022, 498/499: 204327.
- [23] BONU V, JEEVITHA M, KUMAR V P, et al. Ultra-Thin Multilayered Erosion Resistant Ti/TiN Coatings with Stress Absorbing Layers[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 872-881.
- [24] MÜLLER I C, SHARP J, RAINFORTH W M, et al. Tribological Response and Characterization of Mo-W Doped DLC Coating[J]. *Wear*, 2017, 376/377: 1622-1629.
- [25] CHEN L, LIU K, WEI X B, et al. Enhancement in the Tribological Properties of Cr/DLC Multilayers in Methane: Structural Transformation Induced by Sliding [J]. *SN Applied Sciences*, 2019, 1(11): 1483.
- [26] SALINAS-RODRIGUEZ A, RODRIGUEZ-GALICIA J L. Deformation Behavior of Low-Carbon Co-Cr-Mo Alloys for Low-Friction Implant Applications[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1996, 31(3): 409-419.
- [27] 解志文, 王浪平, 王小峰, 等. PⅢD 技术制备 Ti/DLC 纳米多层薄膜[J]. *核技术*, 2009, 32(3): 233-236.
- XIE Z W, WANG L P, WANG X F, et al. Ti/DLC Multilayer Synthesized Using Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition[J]. *Nuclear Techniques*, 2009, 32(3): 233-236.
- [28] ZHOU B, LIU Z, ROGACHEV A V, et al. Size Effect in the Titanium/Diamond-Like Carbon Bilayer Films: Effect of Relative Thickness on Their Structure and Mechanical Properties[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2017, 49(1): 47-54.
- [29] YE T, MA J W, JIA Z Y, et al. Microstructure, Mechanical Properties and Low-Temperature Tribological Behavior of Cr/Cr-W/W-DLC/DLC Multilayer Coatings on 5A06 Al Alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 810-819.
- [30] EVARISTO M, FERNANDES F, CAVALEIRO A. Influence of the Alloying Elements on the Tribological Performance of DLC Coatings in Different Sliding Conditions[J]. *Wear*, 2023, 526/527: 204880.

- [31] CHEN L, PAULITSCH J, DU Y, et al. Thermal Stability and Oxidation Resistance of Ti-Al-N Coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(11/12): 2954-2960.
- [32] MUSIL J. Hard and Superhard Nanocomposite Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 125(1/2/3): 322-330.
- [33] WU J F, HE N R, LI H X, et al. Deposition and Characterization of TiAlSiN Coatings Prepared by Hybrid PVD Coating System[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2015, 47(2): 184-191.
- [34] HE C L, ZHANG J L, XIE L P, et al. Microstructure, Mechanical and Corrosion Properties of TiN/Ni Nanomultilayered Films[J]. *Rare Metals*, 2019, 38(10): 979-988.
- [35] SEGURA-GIRALDO B, RESTREPO-PARRA E, ARANGO-ARANGO P J. On the Influence of a TiN Interlayer on DLC Coatings Produced by Pulsed Vacuum Arc Discharge: Compositional and Morphological Study[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256(1): 136-141.
- [36] YOON S F, YANG H, AHN R J, et al. Preparation of A-C and DLC-C Films Using Electron Cyclotron Resonance CVD and RF Bias[J]. *Vacuum*, 1998, 49(1): 67-74.
- [37] KIM D W, KIM K W. Tribological Characteristics of Cr/CrN/a-C: H/ W/a-C: H Coating under Boundary Lubrication Conditions with Glycerol Mono-Oleate (GMO) and Molybdenum Dithiocarbamate (MoDTC)[J]. *Wear*, 2015, 342/343: 107-116.
- [38] CASTILLO H A, RESTREPO-PARRA E, ARANGO-ARANGO P J. Chemical and Morphological Difference between TiN/DLC and A-C: H/DLC Grown by Pulsed Vacuum Arc Techniques[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 2665-2668.
- [39] 李光, 孙跃, 夏立芳, 等. PBII 制备 TiN_x/DLC 多层膜的结构及摩擦学性能[J]. *材料科学与工艺*, 2003, 11(1): 20-24.
- LI G, SUN Y, XIA L F, et al. Structure and Tribological Properties of TiN_x/DLC Films prepared by Plasma Based Ion Implantation[J]. *Material Science and Technology*, 2003, 11(1): 20-24.
- [40] KOT M, MAJOR L, LACKNER J. The Tribological Phenomena of a New Type of TiN/a-C: H Multilayer Coatings[J]. *Materials & Design*, 2013, 51: 280-286.
- [41] ZHAO Y C, XU F, ZHANG D, et al. Enhanced Tribological and Corrosion Properties of DLC/CrN Multilayer Films Deposited by HPPMS[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(17): 25569-25577.
- [42] SUI X D, LIU J Y, ZHANG S T, et al. Microstructure, Mechanical and Tribological Characterization of CRN/DLC/Cr-DLC Multilayer Coating with Improved Adhesive Wear Resistance[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 24-32.
- [43] ZHANG J Y, LIU G, ZHANG X, et al. A Maximum in Ductility and Fracture Toughness in Nanostructured Cu/Cr Multilayer Films[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62(6): 333-336.
- [44] GUO C, PEI Z, FAN D, et al. Microstructure and Tribomechanical Properties of (Cr, N)-DLC/DLC Multilayer Films Deposited by a Combination of Filtered and Direct Cathodic Vacuum Arcs[J]. *Diamond and Related Materials*, 2015, 60: 66-74.
- [45] PENKOV O V, DEVIZENKO A Y, KHADEM M, et al. Toward Zero Micro/Macro-Scale Wear Using Periodic Nano-Layered Coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(32): 18136-18144.
- [46] 崔明君, 任思明, 樊小强, 等. 调制比对多层 DLC 涂层摩擦及电化学行为的影响[J]. *机械工程学报*, 2018, 54(6): 25-31.
- CUI M J, REN S M, FAN X Q, et al. Influence of Modulation Ratio on the Tribological and Electrochemical Behaviors of Multilayer DLC Coatings[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2018, 54(6): 25-31.
- [47] LI Q Z, HUANG T, YANG M, et al. Effects of Gradient Structure and Modulation Period of Ta/TaN/Ta(C, N)/Ta-DLC Multilayer Coatings Prepared by HiPIMS[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 459: 129406.
- [48] ROBERTS E W. Ultralow Friction Films of MoS₂ for Space Applications[J]. *Thin Solid Films*, 1989, 181(1/2): 461-473.
- [49] SIMMONDS M C, SAVAN A, VAN SWYGENHOVEN H, et al. Structural, Morphological, Chemical and Tribological Investigations of Sputter Deposited MoS_x/Metal Multilayer Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1998, 108/109: 340-344.
- [50] YU G M, ZHANG Z X, TIAN P, et al. Macro-Scale Superlow Friction Enabled when MoS₂ Flakes Lubricate Hydrogenated Diamond-Like Carbon Film[J]. *Ceramics International*, 2021, 47: 10980-10989.
- [51] PANITZ J K G, POPE L E, LYONS J E, et al. The Tribological Properties of MoS₂ Coatings in Vacuum, Low Relative Humidity, and High Relative Humidity Environments[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1988, 6(3): 1166-1170.
- [52] 史玉龙. 不同调制周期 WS_x/a-C 纳米多层膜的组织结构及环境摩擦学特性[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016.
- SHI Y L. Microstructure and Environmental Tribological Characteristics of WS_x/a-C Nanomultilayer Films with Different Modulation Cycles[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016.
- [53] 贺腾飞, 吴有智, 许佼, 等. 不同调制周期 MoS₂/DLC 多层薄膜结构及摩擦学性能[J]. *摩擦学学报*, 2017, 37(1): 35-43.
- HE T F, WU Y Z, XU J, et al. Structure and Tribological Properties of MoS₂/DLC Multilayer Films with Different

- Modulation Periods[J]. Tribology, 2017, 37(1): 35-43.
- [54] WU Y X, LI H X, JI L, et al. A Long-Lifetime MoS₂/a-C: H Nanoscale Multilayer Film with Extremely Low Internal Stress[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 236: 438-443.
- [55] PU J B, REN S M, LU Z B, et al. A Feasible Multilayer Structure Design for Solid Lubricant Coatings in a Lunar Environment[J]. RSC Advances, 2016, 6(70): 65504-65517.
- [56] LI X W, DU N Z, FENG C N, et al. Theoretical Superlubricity and Its Friction Stability of Amorphous Carbon Film Induced by Simple Surface Graphitization [J]. Applied Surface Science, 2023, 615: 156318.
- [57] SHI Y B, ZHANG J, PU J B, et al. Robust Macroscale Superlubricity Enabled by Tribo-Induced Structure Evolution of MoS₂/Metal Superlattice Coating[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 250: 110460.
- [58] CHENG Z W, ZHANG B Z, AN X H, et al. First-Principles Delimitation of the Boundary between Intralayer and Interlayer in Two-Dimensional Structures[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(44): 26912-26920.
- [59] ZHAI W Z, ZHOU K. Nanomaterials in Superlubricity[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(28): 1806395.
- [60] BERMAN D, NARAYANAN B, CHERUKARA M J, et al. Operando Tribochemical Formation of Onion-Like-Carbon Leads to Macroscale Superlubricity[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1164.
- [61] SUN L, GAO K X, JIA Q, et al. Grown of Superlubricity A-C: H/MoS₂ Film on 9Cr₁₈Mo Steel for Industrial Application[J]. Diamond and Related Materials, 2021, 117: 108479.
- [62] YU G M, GONG Z B, JIANG B Z, et al. Superlubricity for Hydrogenated Diamond Like Carbon Induced by Thin MoS₂ and DLC Layer in Moist Air[J]. Diamond and Related Materials, 2020, 102: 107668.
- [63] SON M J, ZHANG T F, JO Y J, et al. Enhanced Electrochemical Properties of the DLC Films with an Arc Interlayer, Nitrogen Doping and Annealing[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 329: 77-85.
- [64] CUI M J, PU J B, ZHANG G G, et al. The Corrosion Behaviors of Multilayer Diamond-Like Carbon Coatings: Influence of Deposition Periods and Corrosive Medium [J]. RSC Advances, 2016, 6(34): 28570-28578.
- [65] ZHANG L F, WANG F G, QIANG L, et al. Recent Advances in the Mechanical and Tribological Properties of Fluorine-Containing DLC Films[J]. RSC Advances, 2015, 5(13): 9635-9649.
- [66] WANG L, NIE X, LUKITSCH M J, et al. Effect of Tribological Media on Tribological Properties of Multilayer Cr(N)/C(DLC) Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(7): 4341-4347.
- [67] MIKI H, TAKENO T, TAKAGI T. Tribological Properties of Multilayer DLC/W-DLC Films on Si[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(16): 5414-5418.
- [68] ZHONG W, WANG H Y, MA L, et al. Impact Abrasive Wear of Cr/W-DLC/DLC Multilayer Films at Various Temperatures[J]. Metals, 2022, 12(11): 1981.
- [69] DENG W L, WANG Y H, CHEN X C, et al. Design Architecture of Colorful Si-DLC/PLC Nanostructured Multilayer Films for Robust Superlubricity at High Contact Stress in Dry N₂ Atmosphere[J]. Applied Surface Science, 2022, 595: 153535.
- [70] 佟洪波, 柳青. 反应溅射制备 AlN 薄膜靶中毒机制的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31(6): 739-742.
- TONG H B, LIU Q. Target Poisoning Mechanisms in Growth of AlN Films by Reactive Magnetron Sputtering [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2011, 31(6): 739-742.
- [71] SONG R W, CHEN S, LIU Z W, et al. Effect of W-Doping on the Structure and Properties of DLC Films Prepared by Combining Physical and Chemical Vapor Deposition[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 132: 109687.
- [72] ZHAO D, MEI H, DING J C, et al. Microstructure and properties of Mo doped DLC nanocomposite films deposited by a hybrid sputtering system[J]. Vacuum, 2023, 208: 111732.