

乙炔含量对 DLC 涂层结构及力学性能的影响

赵彦辉^{1*}, 于泽洋², 郭兆信², 于晓明^{2*}

(1. 上海电子信息职业技术学院 中德工程学院, 上海 201411;

2. 沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110159)

摘要: **目的** 研究工作气氛中 C_2H_2 气体含量对含氢 DLC 涂层微观组织结构变化特征、力学性能、摩擦学性能及生物腐蚀性能的影响。**方法** 采用电弧增强辉光放电 (Arc Enhanced Glow Discharge, AEGD) 离子源辅助电弧离子镀, 在 316L 不锈钢表面沉积以 Cr/CrC 为过渡层的含氢 DLC 复合涂层, 利用扫描电镜、激光 3D 显微镜、拉曼光谱、X 射线光电子能谱仪表征 DLC 涂层的微观结构, 采用纳米压痕仪、摩擦磨损试验机研究涂层的力学、摩擦学性能, 采用电化学工作站研究涂层的生物腐蚀性能。**结果** 随着 C_2H_2 含量的增加, 真空室内离子密度降低, 对涂层表面的轰击作用减弱, 涂层的表面粗糙度增大, 同时水静态接触角降低; 拉曼光谱和 XPS 结果表明, 随着 C_2H_2 含量的增加, 涂层中拉曼谱峰强度 I_D/I_G 的比值呈现先降低后增大的趋势, 涂层中 sp^3 键含量呈现先增加后降低的趋势, 在体积分数 33% 的 C_2H_2 条件下制备的涂层的 sp^3 键含量高达 78%; 纳米压痕结果表明, 涂层硬度、弹性模量、磨损率随着 C_2H_2 的含量呈先增加后降低的趋势; 在体积分数 33% 的 C_2H_2 条件下制备的涂层的硬度和模量分别可高达 61、414 GPa, 摩擦磨损结果表明, 磨损率随着 C_2H_2 含量的增加, 呈先降低后略增加的趋势。**结论** 在体积分数 33% 的 C_2H_2 条件下制备的涂层的硬度和弹性模量最高, 摩擦因数最低, 磨损率最低, 耐磨性能最佳; 在 70% 的 C_2H_2 下制备的涂层的腐蚀电流密度最低, 自腐蚀电位最高, 耐蚀性最佳。

关键词: DLC 涂层; C_2H_2 含量; 纳米硬度; 摩擦性能; 电化学腐蚀

中图分类号: TG174.444 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2025)07-0098-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2025.07.008

Effect of C_2H_2 Content on the Structure and Mechanical Properties of DLC Coatings

ZHAO Yanhui^{1*}, YU Zeyang², GUO Zhaoxin², YU Xiaoming^{2*}

(1. Sino-German Institute of Engineering, Shanghai Technical Institute of Electronics & Information, Shanghai 201411, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

ABSTRACT: DLC coating is a metastable amorphous carbon coating material composed of diamond structure (sp^3 hybrid bond) and graphite structure (sp^2 hybrid bond) hybrid bonds. Compared with DLC coatings without hydrogen, DLC coatings with hydrogen have advantages in certain friction fields.

In recent years, an arc enhanced glow discharge (AEGD) technology has been proposed, which is generally used for

收稿日期: 2024-07-05; 修订日期: 2024-11-14

Received: 2024-07-05; Revised: 2024-11-14

基金项目: 辽宁省教育厅高等学校基本科研项目 (LJKZ0233-z)

Fund: Basic Scientific Research Project of the Higher Education Department of Liaoning Province (LJKZ0233-z)

引文格式: 赵彦辉, 于泽洋, 郭兆信, 等. 乙炔含量对 DLC 涂层结构及力学性能的影响[J]. 表面技术, 2025, 54(7): 98-108.

ZHAO Yanhui, YU Zeyang, GUO Zhaoxin, et al. Effect of C_2H_2 Content on the Structure and Mechanical Properties of DLC Coatings[J]. Surface Technology, 2025, 54(7): 98-108.

*通信作者 (Corresponding author)

sputtering cleaning of the substrate surface before coating. The work aims to adopt the AEGD as an ion source, which is ionized by introducing carbon containing gas to generate plasma, and then deposited onto the surface of the substrate to form a hydrogen-contained DLC coating.

A multifunctional vacuum hybrid coating equipment produced by China was adopted, consisting of 5 arc targets and 1 AEGD ion source. The base materials were M2 high-speed steel and 304 stainless steel, with dimensions of $\phi 20$ mm \times 3 mm. Before coating, high-energy argon ions generated by AEGD were used to bombard and sputter the substrate surface for 50 minutes to remove the oxide layer and pollutants on the substrate surface. Next, Cr and CrC transition layer was deposited on the substrate surface with a Cr target (99.95%) before depositing the DLC. Then, in order to investigate the effect of C_2H_2 gas flow rate on the performance of DLC coatings, the C_2H_2 gas flow rates were controlled at 28, 38, 55, 77, 88 mL/min, and the coating time was 60 min.

The surface morphology of the DLC coating was observed with a ZEISS Sigma 300 scanning electron microscope (SEM), the surface roughness was tested with an LS4000 laser 3D microscope produced by Olympus Corporation in Japan, the chemical composition and bonding were measured with Raman spectroscopy, and the composition and bonding status of the DLC coating were tested with an XPS (ESCALAB 250 spectrometer, Thermo Fisher Scientific). The nano hardness and elastic modulus were measured with a Nano Indentation G200, with an indentation depth of 80 nm. The HSR-2M high-speed reciprocating friction and wear testing machine produced by Lanzhou Zhongke Kaihua was used to test the friction and wear performance of DLC coatings. ZrO_2 ceramic balls with a diameter of 5 mm were selected as the friction pair, and the contact form was ball surface point contact.

Hydrogen-contained DLC coatings were successfully prepared by arc enhanced glow discharge assisted arc ion plating equipment at 25%-80% (volume percent) C_2H_2 . The SEM results showed that the effect of C_2H_2 content on the surface morphology of DLC coatings was relatively low. The structure of DLC coatings prepared with different C_2H_2 contents varied, with coatings prepared with 33% C_2H_2 content showing significantly higher sp^3 hybrid bond content (78.17%) than those prepared with other C_2H_2 contents, while coatings prepared with other C_2H_2 contents generally had lower sp^3 hybrid bond content.

The highest hardness (61 GPa) and elastic modulus (414 GPa) of DLC coating were obtained at 33% C_2H_2 . The mechanical properties of coatings prepared with 33% C_2H_2 were significantly higher than other parameters. Within the range of 25%-80% C_2H_2 , the contact angle gradually decreased with the increase of C_2H_2 content. The coating prepared with 33% C_2H_2 had the lowest friction coefficient, the lowest wear rate, and the best wear resistance.

Within the range of 25% to 70% C_2H_2 , as the C_2H_2 content increases, the electrochemical corrosion current density of the prepared DLC coating gradually decreases. The coating prepared with 70% C_2H_2 has the lowest self-corrosion current density, the highest self-corrosion potential, and the best corrosion resistance.

KEY WORDS: DLC coating; C_2H_2 content; nano hardness; tribological properties; electrochemical corrosion

DLC 涂层是由金刚石结构(sp^3)和石墨结构(sp^2)杂化键连接而成的亚稳态非晶碳涂层材料^[1], 具有仅次于金刚石的硬度、自润滑特性, 以及高化学惰性和生物相容性等, 在机械、航空航天、生物医学等多个领域都具有极大的应用潜力^[2-4]。工艺参数和涂层结构是影响 DLC 涂层性能的主要因素, 其性能还与成分是否含氢有关。根据制备工艺和碳源的不同, 将 DLC 涂层分为含氢和无氢 2 种类型。无氢 DLC 涂层一般不通入含氢气体, 通过溅射或电弧放电激发石墨靶材, 或采用高功率脉冲激光束照射靶材料, 使其产生 C 原子或 C 离子, 将这些粒子输运到基体/工件表面, 从而形成涂层, 制备方法包括脉冲激光沉积法 (PLD)^[5]、磁过滤阴极真空电弧法 (FCVA)、磁控溅射法 (MS) 等^[6]。含氢 DLC 涂层一般通入含氢气

体, 常用甲烷、乙炔等, 制备方法包括等离子体增强化学气相沉积 (PECVD)^[7-8]、离子束沉积 (IBD)^[9]、反应溅射^[10-11]等。

与不含氢 DLC 涂层相比, 含氢 DLC 涂层在某些摩擦领域更具优势。例如, 在真空摩擦条件下, 不含氢 DLC 涂层具有很高的摩擦因数 (0.4) 和磨损率; 含氢 DLC 涂层表面悬键被氢原子钝化, 摩擦副界面以范德瓦耳斯力为主, 在摩擦过程中, 只需要很低的剪切力就可以滑动, 含氢 DLC 涂层的摩擦因数 (<0.01) 远低于不含氢 DLC 涂层^[12-13]。

Cui 等^[14]采用反应溅射技术在 Ar、 C_2H_2 气氛中制备了类聚合物非晶碳 (PLC) 及类金刚石非晶碳 (DLC), 结果表明, PLC 涂层在真空环境中表现出超滑特性, 其摩擦因数低至 0.002; PLC 涂层的真空

摩擦寿命比 DLC 膜层的真空摩擦寿命长, 在高偏压下制备的 PLC 膜层, 其 sp^3 占比的改变和致密性的提升可延长其真空摩擦寿命。Erdemir 等^[15]采用 PECVD 技术在甲烷与氢气的混合气氛中制备了氢含量各异的 DLC 涂层, 结果表明, H 的含量对膜层摩擦学性能的影响显著, 在氮气气氛中涂层的摩擦因数最低可达 0.003。其中, 将含氢气的流量作为含氢 DLC 涂层沉积过程中的重要工艺参数, 对于涂层的力学性能有着重要影响。Su 等^[16]研究了 C_2H_2 流量对 PECVD 制备 DLC 涂层的影响, 结果表明, 随着 C_2H_2 流量的增加, 涂层的 sp^3 含量和硬度呈先增加后降低的趋势, 在流量为 80 mL/min 时达到最高硬度 (27.2 GPa), 且其摩擦因数和磨损率最低。谢焕钧等^[11]研究了 C_2H_2 流量对反应溅射沉积 WC-DLC 涂层力学性能的影响, 结果表明, 随着乙炔流量的增加, WC-DLC 涂层中 sp^3 键的含量呈先升高后降低的趋势, 涂层的纳米硬度也保持同样的变化趋势。在乙炔流量为 30 mL/min 时, WC-DLC 涂层的纳米硬度达到最大值 (36.72 GPa), 同时涂层的磨损率最小, 具有最佳的摩擦学性能。

涂层的力学性能和耐腐蚀性能对 DLC 涂层的应用具有较大影响。Wu 等^[17]采用激光诱导高电流脉冲弧沉积技术, 考察了弧电流对 DLC 涂层微观结构和耐腐蚀性能的影响。研究结果表明, 随着弧电流的增加, 涂层中 sp^3 键的含量增大, 硬度显著增大, 耐腐蚀性能增强。Xu 等^[9]系统研究了 Al/Ti 共掺杂对 DLC 涂层在海水环境中耐腐蚀磨损性能的影响, 结果表明, 涂层的硬度和弹性模量随着 Al/Ti 原子数分数的降低而增大, 当 Al/Ti 的原子数分数之比从 6.6 逐渐减小到 2.0 时, 涂层的磨损率降至最低, 表现出较好的耐磨性能和耐腐蚀性能。Nishikawa 等^[18]采用等离子体增强化学气相沉积技术在硅基体上沉积了 a-C:H、a-C:H:Si 涂层, 研究结果表明, 掺杂 Si 后, 形成了 SiO_x 结构, 促进了 a-C:H 涂层在 HNO_3 溶液中的鲁棒耐腐蚀性能, 但是降低了在 NaOH 溶液中的耐腐蚀性能。Esquivel-Puentes 等^[19]采用微波化学气相沉积技术制备了 a-C:H 涂层, 考察了基体偏压对涂层耐磨、耐腐蚀性能的影响, 研究结果表明, 与低偏压幅值相比, 高偏压幅值促进了涂层耐磨和耐腐蚀性能的提升。

此外, DLC 涂层的润湿性也会对生物材料的生物相容性等产生影响。如通过调整 DLC 涂层的润湿性能, 可以有效调控涂层的生物相容性、耐腐蚀性能和抗菌性能等。贺丹枫^[20]采用射频磁控溅射技术在 Ti6Al4V 合金表面制备了 DLC/HA 生物复合涂层, 结果表明, 通过调控复合涂层的润湿性, 使得涂层接触角提高到接近细胞黏附值, 进一步提高了涂层的致密度, 可以有效阻止体液的渗入, 改善了其耐蚀性能; 与单一 HA 涂层相比, DLC/HA 复合涂层表现出更优异的力学性能、结合强度、耐磨耐蚀性能和离子屏蔽性能。

以上含氢 DLC 涂层多采用 PECVD 或磁控溅射通入含碳气体制备, 其放电方式多以辉光放电为主。近年来, 学者提出了一种电弧增强辉光放电技术 (Arc-Enhanced Glow Discharge, AEGD)^[21], 该技术一般用于镀膜前基体表面的溅射清洗, 可有效提高膜/基结合强度, 笔者前期也将该技术应用于离子束辅助沉积, 所制备涂层的硬度和耐磨性能与常规涂层相比, 得到较大提升^[22]。

本文将 AEGD 作为离子源, 通入含碳气体使其电离, 产生等离子体, 进而沉积到基体表面, 形成含氢 DLC 涂层。作为制备含氢 DLC 涂层过程中的重要影响因素, C_2H_2 含量对 AEGD 制备 DLC 涂层的影响规律的相关研究较少, 本文以 C_2H_2 气体的含量作为研究对象, 研究它对 DLC 涂层的物相结构、表面形貌、润湿性、力学性能和摩擦性能的影响, 为 AEGD 技术制备含氢 DLC 涂层提供一定理论支持。

1 实验

1.1 DLC 涂层的制备

采用国产多功能真空复合镀膜设备 (沈阳威利德真空技术有限公司制造, PVD75/90), 该设备安装有 5 个电弧靶和 1 个 AEGD 离子源。基体材料为 M2 高速钢和 304 不锈钢, 尺寸为 $\phi 20\text{ mm} \times 3\text{ mm}$, 所有样品经砂纸研磨及镜面抛光后, 在丙酮和无水酒精中进行超声清洗, 然后吹干并置于镀膜设备样品台上。镀膜靶材采用 Cr 靶 (99.95%), 在镀膜前先将设备抽真空至 6 mPa, 然后将真空室加热至 170 °C, 开启 AEGD 离子源, 通入氩气 (纯度为 99.999%), 气压为 0.5 Pa, 在基体上施加 -200 V 偏压, 利用 AEGD 产生的高能氩离子对基体表面轰击溅射 50 min, 以去除基体表面的氧化层及污染物。为了进一步提高 DLC 涂层与钢基体之间的结合力, 在沉积 DLC 前利用 Cr 靶 (99.95%) 在基体表面沉积一层 Cr 和 CrC 过渡层。在沉积 Cr 过渡层时, 先向真空室内通入氩气, 调整真空室气压为 1.0 Pa, 开启 Cr 电弧靶, 设定弧电流为 100 A, 同时在基体上施加幅值 -100 V、占空比 60% 的脉冲负偏压, 沉积 Cr 层 8 min; 然后通入乙炔气体, 将氩气与乙炔的气体流量比调整为 3 : 1, 设置真空室气压为 1.0 Pa, 保持弧电流和基体偏压不变, 沉积 CrC 过渡层 4 min。为了研究 C_2H_2 气体流量对 DLC 涂层性能的影响, 将 C_2H_2 气体流量分别控制为 28、38、55、77、88 mL/min, 沉积温度均为 170 °C, 镀膜时间为 60 min。在镀膜过程中得到的基体平均电流列于表 1, 具体实验参数如表 1 所示。

1.2 表征方法

采用 ZEISS Sigma 300 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察 DLC 涂层表面的形貌。采用日本奥林巴斯公司

表 1 涂层制备工艺参数
Tab.1 Processing parameters of the coatings

Processing parameters	Value								Deposition time/min
	Working pressure/Pa	Ar gas flow/(mL·min ⁻¹)	C ₂ H ₂ gas flow/(mL·min ⁻¹)	C ₂ H ₂ content/%	Target arc current/A	Substrate pulse bias voltage/V	Substrate pulse bias duty cycle/%	Substrate average current/A	
Cr	1.0	110			100	-100	60		8
CrC	0.8	90	30		100	-100	60		4
DLC	0.2	(82/72/55/33/22)(28/38/55/77/88)(25/33/50/70/80)				-100	50	2.7/2.1/2.0/1.8/1.5	60

生产的 LS4000 型号激光 3D 显微镜测试 DLC 涂层的表面粗糙度, 其结果取 3 次以上测量结果的平均值。采用 Raman 光谱测量涂层的化学组成和化学键合情况, 采用 ESCALAB 250 型 XPS 能谱仪(Thermo Fisher Scientific)测试 DLC 涂层的成分和化学键合状态。在采集样品数据前, 均采用 Ar⁺对检测区域刻蚀 300 s, 去除样品表面吸附的污染物, 以减小对实验数据的干扰。

采用纳米压痕仪(Nano Indentation G200 型)测定 DLC 涂层的纳米硬度和弹性模量, 采用连续刚度模式进行测试, 压入深度为 80 nm, 根据压痕过程中采集的压力与压入深度关系得到载荷-位移曲线, 从而计算涂层的硬度和弹性模量^[23]。采用兰州中科凯华生产的 HSR-2M 型高速往复摩擦磨损试验机测试 DLC 涂层的摩擦磨损性能, 摩擦副选择 ZrO₂ 陶瓷球, 陶瓷球的直径为 5 mm, 接触形式为球-面点接触, 运动方式为往复滑动, 设置摩擦载荷为 2 N, 往复频率为 2 Hz, 摩擦距离为 5 mm, 磨损时间为 30 min。通过计算机绘制载荷-摩擦因数曲线, 磨损后的磨痕轮廓通过表面轮廓仪(KLA-Tensor D300)进行测试, 磨损率由式(1)^[24]计算。为了确保测试的精确性, 取 3 次测试的平均值作为实验结果。

$$K=V/(F \cdot S)$$

式中: K 为磨损率; V 为磨损体积; S 为磨损长度; F 为所施加的载荷。

采用电化学工作站(上海辰华生产)对 DLC 涂层的电化学腐蚀行为进行测试, 以基体为对照组。采用三电极体系, 包括铂片辅助电极(Counter Electrode)、工作电极(Working Electrode)和饱和甘汞参比电极(Reference Electrode)。腐蚀溶液采用质量分数为 0.9% 的生理盐水, 将测试样品在溶液中稳定一段时间(超过 30 min), 直至自腐蚀电位在 60 s 内稳定在 1 mV 内, 然后进行 Tafel 极化测定。频率响应范围为 10⁵~10⁻¹ Hz, 测量 DLC 涂层的动电位极化曲线, 开路电位为 250 mV, 扫描速率为 0.333 3 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 不同 C₂H₂ 含量下 DLC 涂层的表面形貌

在不同 C₂H₂ 含量下, DLC 涂层的 SEM 表面形貌如图 1 所示。可以看出, C₂H₂ 含量的差异对 DLC 涂层表面形貌的影响较小, 除 80% (体积分数, 以下同) 的 C₂H₂ 下制备的涂层出现部分宏观颗粒外, 在其他 C₂H₂ 含量条件下均能得到均匀、致密、光滑的 DLC 涂层。

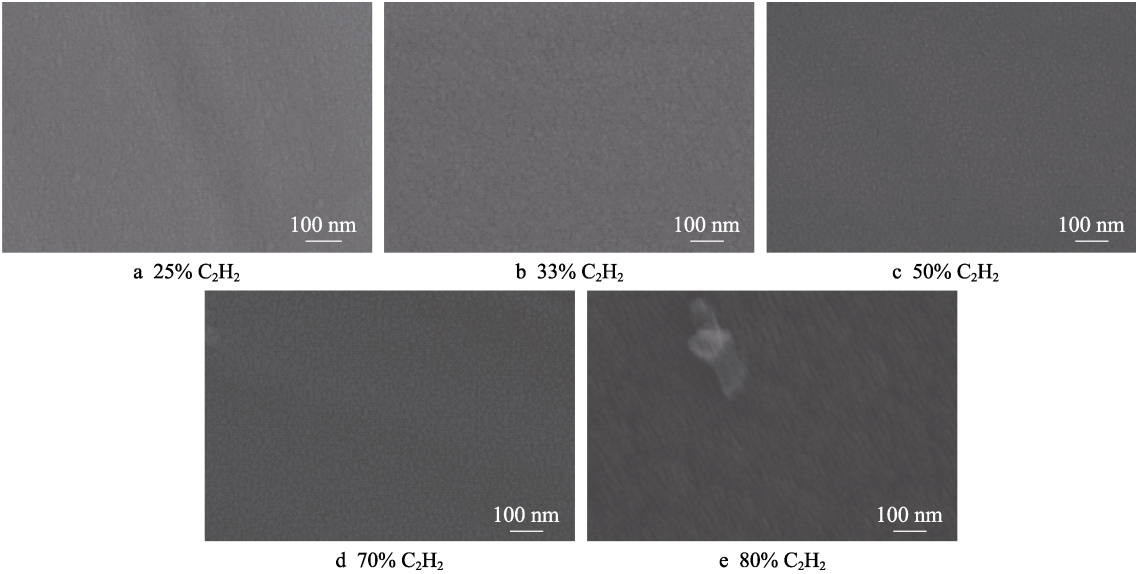


图 1 不同 C₂H₂ 含量沉积 DLC 涂层的 SEM 表面形貌
Fig.1 SEM surface morphology of DLC coatings deposited with different C₂H₂ contents

气源粒子在 AEGD 放电时被离化, 在脉冲负偏压的作用下加速轰击基体表面, 生成涂层。很多因素都可以影响涂层的形貌, 其中直接影响因素为入射粒子到达基体时的能量, 涉及脉冲偏压和工作气压等工艺参数。当入射粒子能量固定时, 对涂层生长形貌的影响不大, C_2H_2 含量仅能改变积腔体内碳氢自由基的数量, 因此 C_2H_2 含量对 DLC 涂层形貌的影响较小, 在不同的 C_2H_2 含量下均得到了表面规整的涂层。

在不同 C_2H_2 含量下, 沉积 DLC 涂层的激光共聚焦图像及表面粗糙度(均方根粗糙度 R_q)如图 2 所示。从图 2a 可以看出, 在激光共聚焦显微镜下采用色彩差异表示表面起伏程度。在 C_2H_2 含量 25%、70% 下制备的 DLC 涂层以绿色、浅黄色为主, 说明在该状态下表面起伏较小。在 C_2H_2 含量 50%、80% 下制备的涂层出现鲜明的紫蓝绿颜色差异, 说明该状态下表面起伏程度较大。由图 2b 可以看出, 随着 C_2H_2 含量的增加, 表面粗糙度在 27~132 nm 范围内上下波动。在 C_2H_2 含量为 33% 条件下, DLC 涂层的粗糙度明显较低, 说明涂层表面起伏程度最低, 更加规整。在 C_2H_2 含量 80% 下制备的涂层的表面粗糙度明显高于其他参数, 结合 SEM 图像可知, 在高 C_2H_2 含量下制备的涂层出现明显的宏观颗粒, 微观形貌呈沟壑状, 使得表面粗糙度增大。涂层表面粗糙度的变化可能与真空气氛中的离子能量和密度有关, 随着 C_2H_2 含量的增加, C 离子密度增大。在偏压作用下, 离子对基体表面的轰击作用增大, 有利于将结合松散的沉积粒子轰击掉, 从而促进了基体表面涂层的致密性, 表面粗糙度降低^[25-26]。当 C_2H_2 含量较高(>33 mL/min)时, 随着真空室内 C_2H_2 含量的增加, 真空室内离子密度降低, 这可从表 1 中基体电流结果看出, 离子对涂层的轰击效应减弱, 不利于基体表面沉积粒子的扩散及涂层生长的致密化, 涂层的表面粗糙度增大。

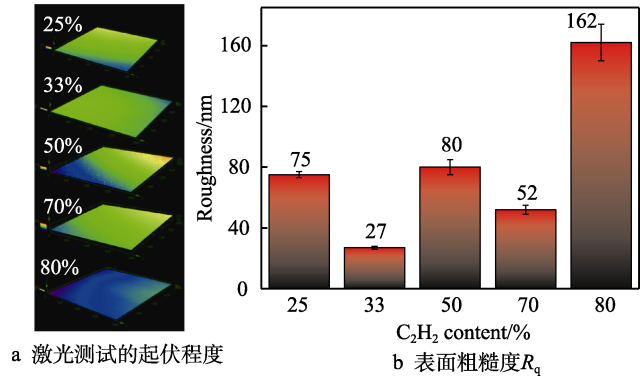


图 2 不同 C_2H_2 含量下沉积 DLC 涂层的表面粗糙度 R_q
Fig.2 Surface roughness of DLC coatings under different C_2H_2 contents: a) laser tested co-focal morphology; b) surface roughness R_q

2.2 DLC 涂层的结构分析

在不同 C_2H_2 含量下制备的 DLC 涂层的拉曼光谱如图 3 所示。如图 3a 所示, 涂层在 $1\ 200\sim1\ 600\ cm^{-1}$ 范围内均出现 1 个非对称峰, 主要由位于 $1\ 540$ 、 $1\ 580\ cm^{-1}$ 附近的 G 峰和位于 $1\ 380\ cm^{-1}$ 附近的弱肩峰 D 峰构成, 信噪比较低, 具有较强的 Raman 信号, 符合典型的 DLC 结构特征^[27], 说明在不同 C_2H_2 含量条件下均能够制备 DLC 涂层。此外还发现, 在较低 C_2H_2 含量(25%、33%)下, 属于缺陷的 D 峰并不突出, 它的出现归因于布里渊区边界声子的散射, 与微晶石墨结构有关^[28], D 峰越明显表示结构缺陷越多^[1, 29]。随着 C_2H_2 含量的增加, D 峰逐渐明显, 推测原因是微晶石墨含量增加。

为了进一步分析 C_2H_2 含量对 DLC 涂层结构的影响, 对拉曼光谱进行高斯拟合分峰, 结果如图 3b 所示。从拟合结果可以看出, 随着 C_2H_2 含量的增加, G 峰位置从 $1\ 545\ cm^{-1}$ 增加至 $1\ 580\ cm^{-1}$, 说明 C_2H_2 含量的增加促进了涂层的石墨化, 与图 3a 描述的 D

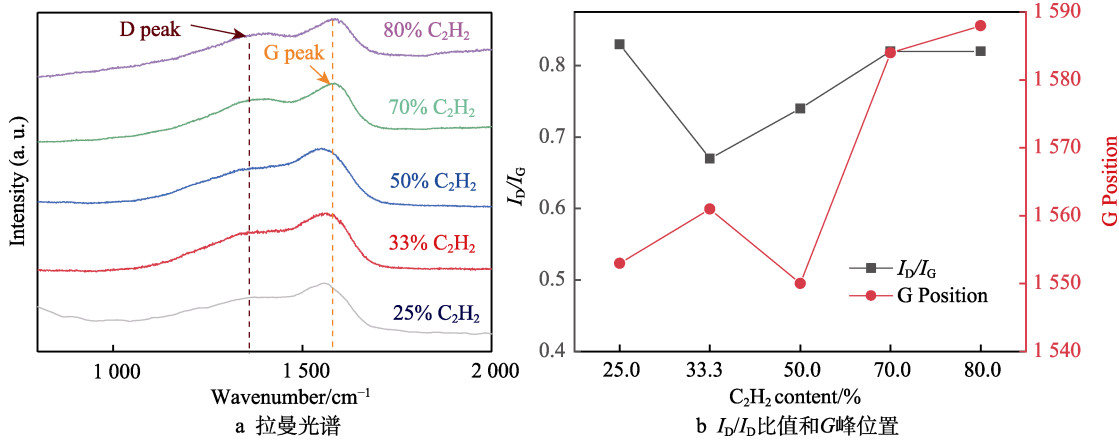


图 3 不同 C_2H_2 含量下沉积 DLC 涂层的拉曼光谱
Fig.3 Raman spectra of DLC coatings deposited at different C_2H_2 contents:
a) Raman spectra; b) I_D/I_G and G peak positions

峰变化分析结果吻合, sp^3 杂化键含量降低。Raman 光谱中 D 峰与 G 峰的积分强度比 (I_D/I_G) 能够表示 DLC 涂层中 sp^2/sp^3 杂化键的比值。若 I_D/I_G 的比值越小, 则 sp^3 杂化键的相对含量越高。若 I_D/I_G 的比值越大, 则 sp^2 杂化 C 原子的含量越高^[30]。从图 3b 可以看出, 随着 C_2H_2 含量的增加, I_D/I_G 比值的总体趋势为先下降后上升, 在 C_2H_2 含量 33% 下制备的涂层的 I_D/I_G 比值最低, 明显低于其他 C_2H_2 含量条件, 且在 C_2H_2 含量 25%~50% 下制备的涂层的 G 峰位置处于较低波数。当 C_2H_2 含量增至 70% 时, G 峰的峰位明显攀升。综合分析可知, 在 C_2H_2 含量 33% 下沉积的 DLC 涂层的 sp^3 含量最高。

为了定量分析涂层中 sp^3 与 sp^2 杂化键的相对含量, 采用 XPS 对不同 C_2H_2 含量下制备的涂层进行结

构表征, XPS 结果如图 4a 所示。采用非定型 C 1s 峰位 (284.8 eV) 对光电子能谱结合能进行电荷校正, 可以看出, 在不同 C_2H_2 含量下制备的涂层的结合能在 284~286 eV 范围内均出现显著的 C 1s 峰。此外, 在 532 eV 处出现微弱 O 1s 峰, 氧元素的存在可能由涂层表面吸附及在沉积的过程中被真空环境内存在的杂质气体污染所致^[31]。

在不同 C_2H_2 含量下制备的 DLC 涂层 XPS 谱图的 C 1s 峰如图 4b 所示。可以看出, 在 C_2H_2 含量 25%~80% 下制备涂层对应的主峰位置均位于石墨与金刚石之间 (284.4~285.6 eV), 表明制备的涂层均为 DLC 结构^[32]。对图 4b 给出的 XPS 谱的 C 1s 峰进行分峰拟合, 结果如图 5 所示。可以看出, 在 C_2H_2 含量 33% 下 sp^3 杂化键含量变化显著, 在其他 C_2H_2 含量下制

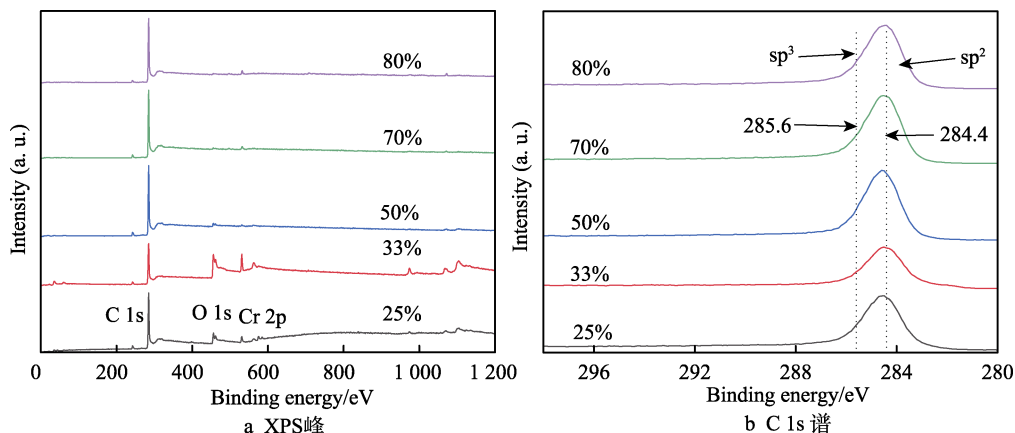


图 4 不同 C_2H_2 含量下沉积 DLC 涂层的 XPS 图谱

Fig.4 XPS profiles of deposited DLC coatings at different C_2H_2 contents: a) XPS survey; b) C 1s scan

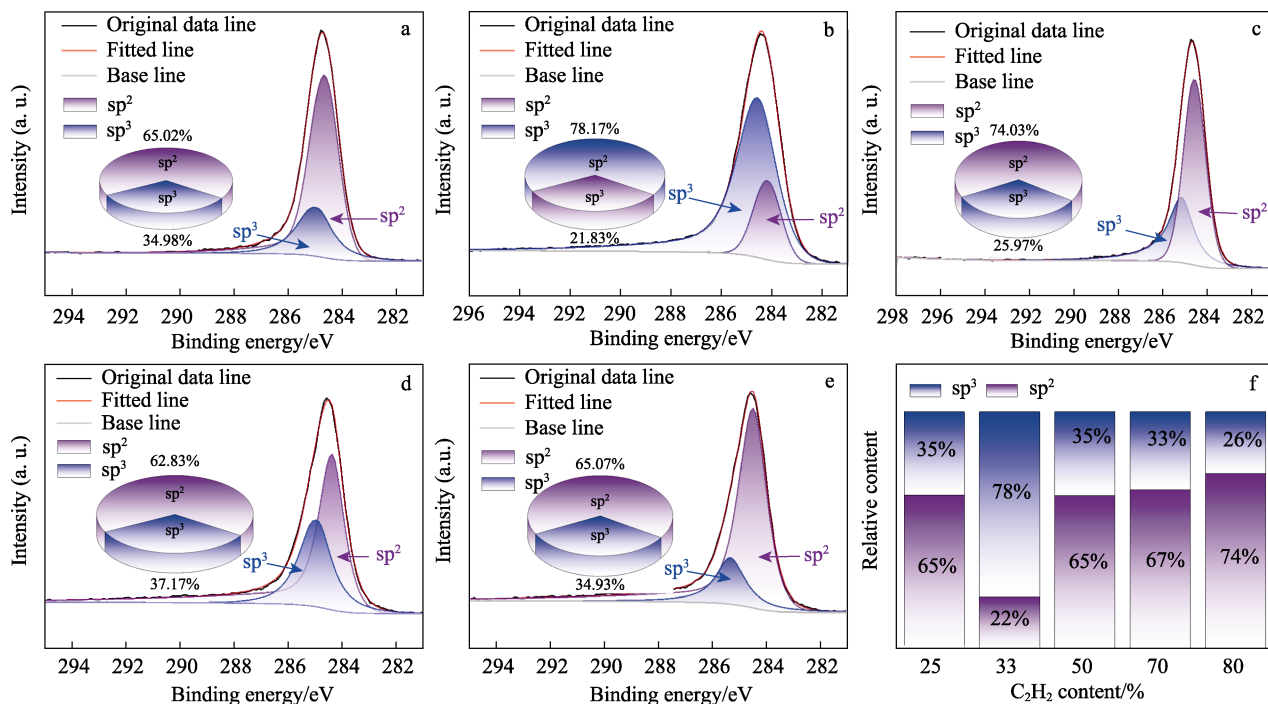


图 5 不同 C_2H_2 含量下沉积的 DLC 涂层 XPS 的 C 1s 分峰拟合谱 (a~e) 及涂层 sp^3 相对含量 (f)

Fig.5 C 1s peak fitting spectrum of DLC coatings with different C_2H_2 contents (a-e) and relative sp^3 content (f)

备涂层的金刚石结构含量较低且波动不明显。原子中不同轨道电子具有不同的结合能,各种元素都具有独特轨道结构的特征结合能,在相同脉冲偏压、气体压强的真空室内,沉积粒子具有相同的能量。当 C_2H_2 含量为 33% 时,腔体的沉积离子密度较高,尤其是被离化的 C 离子密度较高。这可通过基体电流较高间接证明,在该 C_2H_2 含量下形成的涂层的 sp^3 杂化键含量最高。

2.3 DLC 涂层的润湿性分析

在不同 C_2H_2 含量下制备的 DLC 涂层的静态水接触角如图 6 所示。可以看出,接触角随着 C_2H_2 含量的增加而降低,从 C_2H_2 含量 25% 下的 76.9° 降至 C_2H_2 含量 80% 下的 67.0° 。随着 C_2H_2 含量的增加,涂层明显趋向亲水性能,这与高殿荣等^[33]得到的结果基本一致。

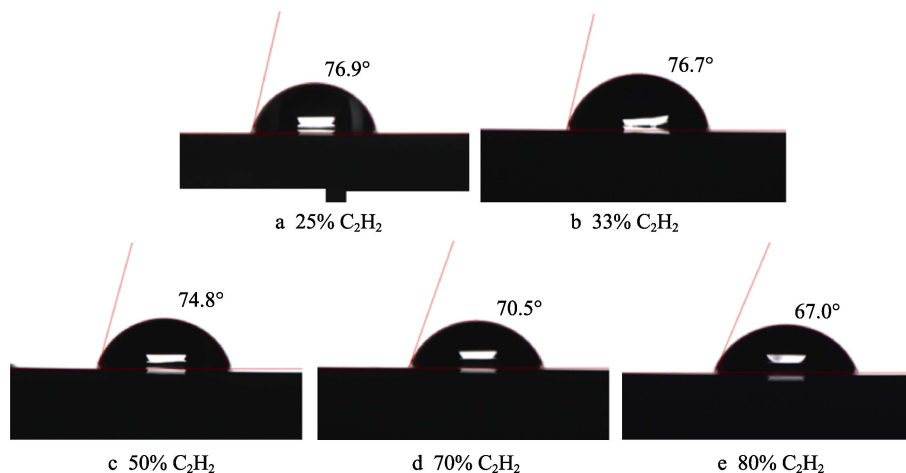


图 6 不同 C_2H_2 含量下 DLC 涂层的润湿性

Fig.6 Wettability of DLC coatings with different C_2H_2 contents

接触角的变化主要受到表面能和表面粗糙度的影响,高表面能材料表面的液体会尽量占据较多的外露表面,即更为亲水。此外,增大表面粗糙度会增强材料表面的湿润性^[34]。一般认为,粗糙表面使得 DLC 涂层表面与去离子水的接触面积大于表观接触面积,粗糙表面的存在增强了涂层表面的亲(疏)水性。在较高表面能的影响下,材料表面呈现亲水性,表面粗糙度越高,则亲水效果越明显。

在不同 C_2H_2 含量下制备的涂层表面表现出不同的浸润特性,整体在 10° 范围内波动。表面粗糙度越大,则亲水效果越明显。在 C_2H_2 含量 80% 下制备的涂层的粗糙度最高,表现出明显的亲水效果。生物材料的润湿性能会对它在生物体内的服役效果产生影响,生物体内细菌依附体液生存。在较低 C_2H_2 含量下制备的涂层的表面疏水性越高,则其抗菌性能更为优异,生物材料服役效果更优异^[35]。

2.4 DLC 涂层的硬度分析

测试在不同 C_2H_2 含量下制备的 DLC 涂层的纳米硬度,载荷位移曲线如图 7a 所示。当纳米压痕压入深度保持在 80 nm 时,在不同 C_2H_2 含量下制备的涂层的加载存在差异。在 C_2H_2 含量为 33%、50% 下制备的 DLC 涂层所需载荷最大,约为 3 mN,其他样品为 1 mN 左右。表明在 C_2H_2 含量 33%、50% 下制备的 DLC 涂层抵抗硬物压入其表面的能力远高于其他参

数,在 C_2H_2 含量 25% 下制备的 DLC 膜层最终保持深度约为 35 nm,在其他含量下制备的膜层深度约为 20 nm,在 C_2H_2 含量 33% 下制备的膜层深度最低,约为 18 nm。表明在 C_2H_2 含量 25% 下制备的 DLC 涂层在卸载阶段的恢复程度较低,抵抗塑性变形能力较差;在 C_2H_2 含量 33% 下制备的膜层在卸载阶段的弹性回复最多,其抗塑性能力最强。

涂层硬度 H 和弹性模量 E 随沉积过程中 C_2H_2 含量的变化关系如图 7b 所示。可以看出,随着 C_2H_2 含量的增加,硬度 H 和弹性模量 E 均呈先增加后降低然后趋于平稳的显著趋势,其最高硬度和弹性模量出现在 C_2H_2 含量 33% 下的窄窗口区。在 C_2H_2 含量 33% 下制备的涂层的硬度和弹性模量分别可达 61、414 GPa,在 C_2H_2 含量 80% 下制备的涂层的硬度和弹性模量分别为 3、35 GPa,说明在不同 C_2H_2 含量下制备的 DLC 涂层的表面纳米力学性能差异十分显著。

此外,涂层的表面形貌和表面粗糙度也会对涂层压入时的硬度产生一定影响,涂层的粗糙度越大,则纳米压入过程中所受的干扰越大。从图 2b 的表面粗糙度结果来看,在 C_2H_2 含量为 33% 时涂层的表面粗糙度最低,涂层的硬度 H 和弹性模量 E 最高;当 C_2H_2 含量低于或高于 33% 时,涂层的表面粗糙度略增加,涂层的硬度 H 和弹性模量 E 则降低。

影响 DLC 涂层硬度和弹性模量的主要因素是其存在差异的网络结构、内应力和纳米团簇。一般认为,

sp^2 杂化键结构中的 π 键成对出现, 且趋向于分布在 sp^3 与 sp^2 杂化键结构之间, 形成平面芳香环(六元环)结构, 四面体 sp^3 杂化碳结构之间通过共价键交联在一起, 结合力较强, 导致非晶碳基结构表现出非常高的硬度。由于 sp^2 杂化键结构存在键强较弱的 π 键, 因此非晶碳基结构的硬度降低。高的 sp^3 杂化键含量会促进涂层硬度和弹性模量的提高^[36]。

材料表现出的力学性能差异, 归根结底是其微观结构存在差异。在相同能量的离子沉积过程中, 随着 C_2H_2 含量的增加, 在沉积真空室内形成的气体离子化率逐渐降低, 这可通过基体电流逐渐减小间接证明。当 C_2H_2 含量小于 33% 时, 离子化后形成的碳离子密度较低, 在表面形成的结构中粒子密度较低, 粒子间的相互作用较弱, 产生的应力较低, 无法使更多的碳原子形成 sp^3 杂化键结构。当 C_2H_2 含量高于 33% 时, 离子化后得到的 C 离子密度降低, 在 C 网络结构形成过程中周围缺少应力束缚作用, 易形成稳态 sp^2 结构, 导致 sp^3 杂化键结构的含量减小, 涂层的硬度和模量显著降低。

通过纳米压痕数据可从侧面反映涂层的服役寿命, 其中 H/E 、 H^3/E^2 参数可以评价涂层的力学性能。 H/E 与材料的断裂韧性存在联系, 不仅反映失效过程的弹性模量, 而且侧面反映涂层磨损过程中表面接触的弹性极限, 数值越高表示涂层在服役过程中的弹性恢复能力和耐磨性越优异^[37-38]。 H^3/E^2 反映抵抗塑性变形的能力^[9,39], DLC 涂层的 H/E 、 H^3/E^2 随 C_2H_2 含量的变化趋势如图 7c 所示。可以看出, H/E 、 H^3/E^2 随 C_2H_2 含量变化的曲线趋势基本一致, 皆呈现先增加再降低后趋于平稳的趋势。与 H^3/E^2 相比, H/E 的变化幅度较低, 表明 C_2H_2 含量的改变对其抵抗塑性变形能力的影响较大, 在 C_2H_2 含量 33% 下制备的 DLC 涂层的 H/E 、 H^3/E^2 均达到峰值, 表明在此状态下制备的涂层具有较强的抵抗塑性变形能力和韧性^[40]。

2.5 DLC 涂层的摩擦学分析

不同 C_2H_2 含量制备的 DLC 涂层经往复式摩擦磨

损测试后得出的摩擦因数如图 8a 所示, 可以看出, 不同样品在磨损初始阶段, 摩擦因数波动较大, 原因在于样品表面存在少量宏观尖锐微凸颗粒, 它们与 ZrO_2 陶瓷球往复摩擦过程中产生机械互锁, 导致摩擦因数波动较大, 随着磨损的进行, 微凸颗粒被磨平, 磨损逐渐趋于平稳, 摩擦因数波动逐渐减小, 进入稳定磨损阶段, 可见 DLC 涂层沉积后, 样品的耐磨性得到显著改善; C_2H_2 含量 25% 的涂层摩擦 3 min 后, 摩擦因数突然上升, 与基体材料的摩擦因数逐渐接近, 表明该样品膜层经过短时间磨损后, DLC 涂层被磨穿, 以摩擦因数攀升形式失效; 基体与 C_2H_2 含量 25% 下制备的 DLC 涂层样品的摩擦因数波动较大, 其他样品在 30 min 摩擦测试过程中, 摩擦因数呈现均匀起伏; 选取平稳阶段摩擦因数数据计算均值, 如图 8b 所示, 不同 C_2H_2 含量制备的 DLC 涂层的摩擦因数存在明显差异, C_2H_2 含量 33%、80% 下制备的涂层摩擦因数较低, 平均摩擦因数在 0.08 附近, C_2H_2 含量 50%、70% 下制备的涂层的平均摩擦因数分别在 0.17、0.18 左右。图 8b 还显示了不同 C_2H_2 含量条件下制备涂层的磨损率, 可以看出, C_2H_2 含量 33%、80% 下制备的涂层的磨损率最低, 与摩擦因数数据相吻合。

在 C_2H_2 含量 33% 条件下制备的 DLC 涂层的硬度、表面粗糙度显著优于其他 C_2H_2 含量下制备的涂层, 两者综合作用决定涂层的耐磨性能, 但影响耐磨性能的条件除了材料硬度及表面粗糙度外, 表面结构与键合状态同样至关重要。根据结构分析, C_2H_2 含量 80% 下制备的涂层内部 sp^2 杂化键含量占比较多, 大量 sp^2 结构在摩擦磨损过程中形成石墨润滑层, 起到润滑减磨的作用^[41]。虽然 C_2H_2 含量 80% 下制备的涂层硬度低、表面起伏较大, 但是石墨层的润滑机制能够显著提高其耐磨性。此外, 涂层的耐磨性也与 H/E 比值有关, H/E 比值越高, 涂层的耐磨性越好^[37-38], 在 C_2H_2 含量 33% 条件下制备的 DLC 涂层的 H/E 比值最高, 因此具有较好的耐磨性能。在 C_2H_2 含量 80% 条件下制备的 DLC 涂层的 H/E 比值也较高, 表明在该条件下制备的涂层也具有较好的耐磨性能。

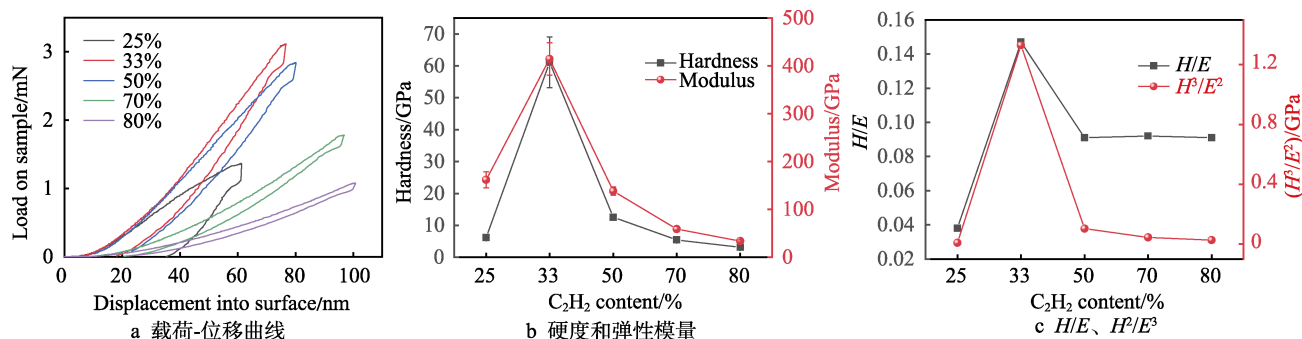


图 7 不同 C_2H_2 含量下 DLC 涂层的力学性能曲线

Fig.7 Mechanical properties of DLC coatings at different C_2H_2 contents: a) load-displacement curves; b) hardness and elastic modulus; c) H/E , H^3/E^2

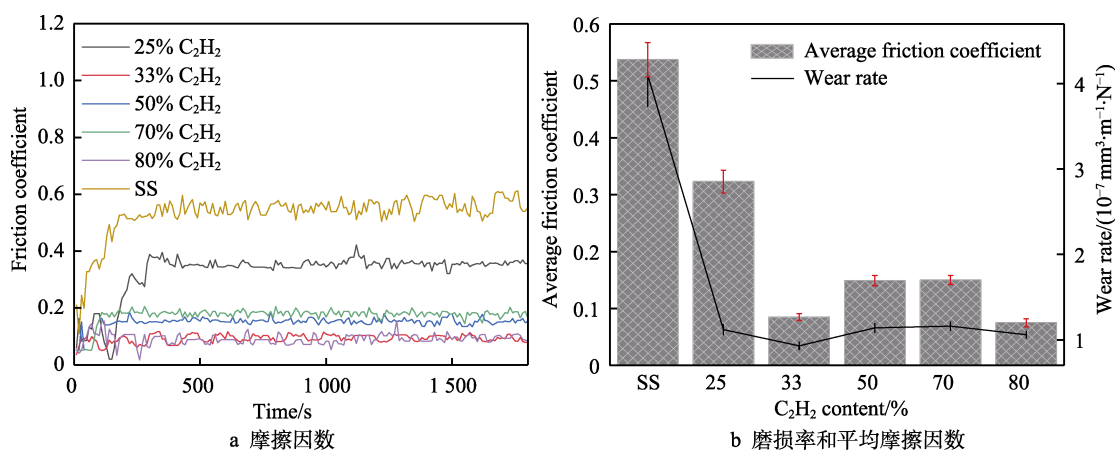
图 8 不同 C₂H₂ 含量下 DLC 涂层的摩擦因数和磨损率

Fig.8 Friction coefficient and wear rate of DLC coatings at different C₂H₂ contents: a) curve of friction coefficient; b) wear rate and average coefficient of friction

2.6 不同 C₂H₂ 含量下 DLC 涂层的电化学腐蚀分析

在不同 C₂H₂ 含量下制备的 DLC 涂层的开路电位 (OCP) 如图 9a 所示, 开路电位表示工作电极与参比电极之间的电位差, 反映三电极体系的稳定情况。在开路电位检测时间 400 s 内, 电位未出现较大幅度的波动, 说明检测样品在生理盐水环境下达到稳定状态。除 C₂H₂ 含量 33% 下制备的样品外, 其他样品的开路电位都高于基体, 其中 C₂H₂ 含量 70% 下制备涂层的开路电位最高, 约为 0.18 V, 在 C₂H₂ 含量 33% 下制备涂层的开路电位最低, 约为 -0.11 V。

在不同 C₂H₂ 含量下制备的 DLC 涂层的动电位极化曲线如图 9b 所示。可以看出, 基体的极化曲线明显高于 DLC 涂层, 基体和较高 C₂H₂ 条件下制备的涂层在测试过程中均出现了自腐蚀电流密度剧烈攀升区, 推测其耐蚀膜层被击穿, 发生了点蚀现象。自

腐蚀电流密度结果如表 2 所示, 可见在 C₂H₂ 含量 25%~70% 范围内, 随着 C₂H₂ 含量的增加, 所制备涂层的自腐蚀电流密度逐渐降低, 在 C₂H₂ 含量 70% 后出现拐点, 随着 C₂H₂ 含量的增加, 电流密度逐渐增加。

自腐蚀电流密度反映测试过程中发生电荷交换的速率, 在 C₂H₂ 含量 70% 下制备涂层的自腐蚀电流密度最低, 表明在该 C₂H₂ 含量下制备的涂层与外界环境发生电子交换的速率最低, 即抵抗腐蚀的效果最佳。与基体相比, 在 C₂H₂ 含量 25% 下制备涂层的腐蚀电流密度降低了 50%, 在 C₂H₂ 含量 33% 下制备涂层的腐蚀电流密度降低了 1 个数量级。随着 C₂H₂ 含量的增加, 腐蚀电流密度先降低后升高。此外, 在较高 C₂H₂ 含量 (70%、80%) 下制备的 DLC 涂层与基体类似, 在极化曲线测试过程中出现自腐蚀电流 (J_{corr}) 快速增长区, 且基体的击破电位明显低于较高 C₂H₂ 含量下制备的涂层, 证明 DLC 涂层对生物医用不锈钢面临的点蚀问题具有显著改善效果。

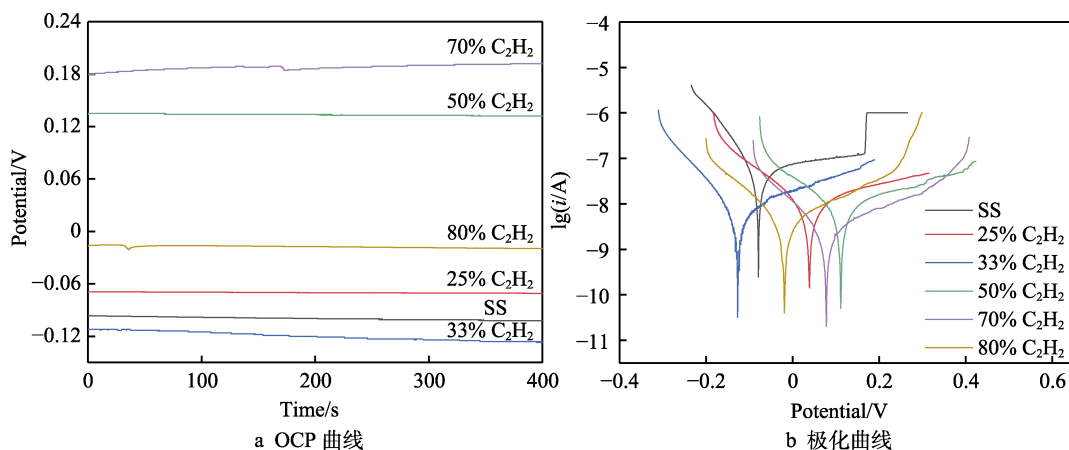
图 9 不同 C₂H₂ 含量下 DLC 涂层的电化学测试

Fig.9 Electrochemical testing of DLC coatings at different C₂H₂ contents: a) OCP curves; b) polarization curves

表 2 不同 C₂H₂ 含量下 DLC 涂层的电化学腐蚀特性
Tab.2 Electrochemical corrosion characteristics of DLC coatings with different C₂H₂ contents

Samples	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(10^{-9} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	Breakdown voltage/mV
SS	-76	80	100
DLC (25%)	-71	30	
DLC (33%)	76	8	
DLC (50%)	40	4	
DLC (70%)	140	1	420
DLC (80%)	93	6	230

3 结论

1) 采用电弧增强辉光放电辅助电弧离子镀设备, 在 C₂H₂ 含量 25%~80% 下成功制备了含氢 DLC 涂层。C₂H₂ 含量对 DLC 涂层表面形貌的影响较小, 在不同 C₂H₂ 含量下制备的涂层的形貌皆较为平整光滑, 在超高放大倍数下未发生颗粒团聚现象。在不同 C₂H₂ 含量下制备的 DLC 涂层结构存在差异, 在 C₂H₂ 含量 33% 下制备的涂层的 sp³ 杂化键明显高于其他含量。

2) 除 C₂H₂ 含量 33% 外, 在其他 C₂H₂ 含量下制备的 DLC 涂层的硬度和弹性模量均不高, 在 C₂H₂ 含量 33% 下制备涂层的力学性能明显高于其他参数。在 C₂H₂ 含量 25%~80% 范围内, 随着 C₂H₂ 含量的增加, 接触角逐渐降低。在 C₂H₂ 含量 33% 下制备的涂层的摩擦因数最低, 磨损率最低, 耐磨性能最佳。

3) 在 C₂H₂ 含量 25%~70% 范围内, 随着 C₂H₂ 含量的增加, 制备的 DLC 涂层的电化学腐蚀电流密度逐渐降低。在 C₂H₂ 含量 70% 下制备的涂层的自腐蚀电流密度最低, 自腐蚀电位最高, 耐蚀性最优。

参考文献:

[1] RAJAK D K, KUMAR A, BEHERA A, et al. Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings: Classification, Properties, and Applications[J]. Applied Sciences, 2021, 11(10): 4445-4450.

[2] SHEN Y Q, LIAO B, ZHANG Z Q, et al. Anti-Sand Erosion and Tribological Performance of Thick DLC Coatings Deposited by the Filtered Cathodic Vacuum Arc[J]. Applied Surface Science, 2020, 533: 147371.

[3] BEWILOGUA K, HOFMANN D. History of Diamond-Like Carbon Films-From First Experiments to Worldwide Applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 242: 214-225.

[4] SANZONE G, FIELD S, LEE D, et al. Antimicrobial and Aging Properties of Ag-, Ag/Cu-, and Ag Cluster-Doped Amorphous Carbon Coatings Produced by Magnetron Sputtering for Space Applications[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(8): 10154-10166.

[5] RAU J V, TEGHIL R, BONIS A D, et al. Pulsed Laser Deposition of Hard and Superhard Carbon Thin Films from C60 Targets[J]. Diamond and Related Materials, 2010, 19(1): 7-14.

[6] 孙丽丽. 铜铬共掺杂类金刚石碳基薄膜的制备、结构与物性研究[D]. 宁波: 中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所), 2017: 25-28.

SUN L L. Study on Synthesis, Structure and Properties of Copper/ Chromium Co-doped Diamond-like Carbon Based Films[D]. Ningbo: Ningbo Institute of Material Technology, Chinese Academy of Sciences, 2017: 25-28.

[7] YUE Z F, WANG Y F, ZHANG J Y. Microstructure Changes of Self-Mated Fullerene-Like Hydrogenated Carbon Films from Low Friction to Super-Low Friction with the Increasing Normal Load[J]. Diamond and Related Materials, 2018, 88: 276-281.

[8] JIANG X C, GUO P, CUI L, et al. Tribological Behavior of Silicon and Oxygen Co-Doped Hydrogenated Amorphous Carbon Coatings on Polyether Ether Ketone[J]. Diamond and Related Materials, 2023, 132: 109650.

[9] XU X W, GUO P, ZUO X, et al. Understanding the Effect of Al/Ti Ratio on the Tribocorrosion Performance of Al/Ti Co-Doped Diamond-Like Carbon Films for Marine Applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 402: 126347.

[10] 刘京周, 鞠鹏飞, 周宏, 等. C₂H₂ 流量对反应溅射石墨制备非晶碳膜层结构及性能影响研究[J]. 表面技术, 2024, 53(3): 113-122.

LIU J Z, JU P F, ZHOU H, et al. Effects of C₂H₂ Flow Rate on Structure and Properties of Amorphous Carbon Films Prepared by Reactive Sputtering Graphite[J]. Surface Technology, 2024, 53(3): 113-122.

[11] 谢焕钧, 徐长云, 唐令, 等. C₂H₂ 气体流量对 WC-DLC 涂层结构与性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2024, 44(3): 212-219.

XIE H J, XU C Y, TANG L, et al. Effect of C₂H₂ Flow Rate on the Structure and Properties of WC-DLC Coatings [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2024, 44(3): 212-219.

[12] FONTAINE J, DONNET C, GRILL A, et al. Tribochemistry between Hydrogen and Diamond-Like Carbon Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146: 286-291.

[13] 汪科良, 周晖, 张凯锋, 等. 掺杂类金刚石薄膜微观结构和摩擦学性能的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 148-159.

WANG K L, ZHOU H, ZHANG K F, et al. Research Progress on Microstructure and Tribological Properties of Doped Diamond-Like Carbon Films[J]. Surface Technology, 2021, 50(2): 148-159.

[14] CUI L C, ZHOU H, ZHANG K F, et al. Bias Voltage Dependence of Superlubricity Lifetime of Hydrogenated Amorphous Carbon Films in High Vacuum[J]. Tribology International, 2018, 117: 107-111.

[15] ERDEMIR A, ERYILMAZ O L, NILUFER I B, et al. Synthesis of Superlow-Friction Carbon Films from Highly Hydrogenated Methane Plasmas[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133: 448-454.

- [16] SU Z J, JIE X H, LI W F, et al. Effect of C_2H_2 Flow Rate and a Ti/TiN/TiCN Interlayer on the Structure, Mechanical and Tribological Properties of a-C:H Films Deposited Using a Hybrid PVD/PECVD Process with an Anode-Layer Ion Source[J]. *Vacuum*, 2023, 209: 111753.
- [17] WU J B, CHEN C Y, SHIN C T, et al. Microstructure and Physical Properties of DLC Films Deposited by Laser Induced High Current Pulsed Arc Deposition[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 517(3): 1141-1145.
- [18] NISHIKAWA J, SUGIHARA N, NAKANO M, et al. Effect of Si Incorporation on Corrosion Resistance of Hydrogenated Amorphous Carbon Film[J]. *Diamond and Related Materials*, 2018, 90: 207-213.
- [19] ESQUIVEL-PUENTES H A, FISHER T S, CAPOTE G, et al. Bias Effects on Wear and Corrosion Behavior of Amorphous Hydrogenated Carbon Films with Zirconia Interlayer[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 350: 603-620.
- [20] 贺丹枫. 医用 Ti6Al4V 合金表面 HA 及 DLC/HA 涂层的制备及表征[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2017: 70-74.
HE D F. Preparation and Characterization of HA and DLC/HA Coatings on Medical Ti6Al4V Alloy[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2017: 70-74.
- [21] VETTER J. Surface Treatments for Automotive Applications[M]// *Coating Technology for Vehicle Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2015: 91-132.
- [22] WANG Y H, YANG Z B, HU S Y, et al. Tailoring Growth Structure, Wear and Corrosion Properties of TiN Coatings *via* Gradient Bias and Arc Enhanced Glow Discharge[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 450: 129015.
- [23] HUANG K, LI H, LUO Y, et al. An Effort towards Hard and Tough Coatings by Cathodic Arc Deposition of Zr-Cr-O Coating System[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 400: 126177.
- [24] WANG T G, JEONG D, LIU Y M, et al. Study on Nanocrystalline Cr_2O_3 Films Deposited by Arc Ion Plating: II Mechanical and Tribological Properties[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(10): 2638-2644.
- [25] HE W F, YANG Y H, HUANG S Q, et al. Influences of Nitrogen Flow Rate on Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of WCN Coatings Deposited by HiPIMS[J]. *Coatings*, 2021, 11(4): 481.
- [26] DONG Y, WANG T G, YAN B, et al. Study on the Microstructure and Mechanical Properties of Zr-B-(N) Tool Coatings Prepared by Hybrid Coating System[J]. *Procedia Manufacturing*, 2018, 26: 806-817.
- [27] WAN S H, WANG L P, XUE Q J. An Electrochemical Strategy to Incorporate Iron into Diamond Like Carbon Films with Magnetic Properties[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(1): 99-102.
- [28] HAN X Z, LI L, HU Y J, et al. Valleylike Edge States in Chiral Phononic Crystals with Dirac Degeneracies beyond High-Symmetry Points and Boundaries of Brillouin Zones[J]. *Physical Review Applied*, 2020, 14(2): 024091.
- [29] YETIM A F, KOVACI H, KASAPOĞLU A E, et al. Influences of Ti, Al and V Metal Doping on the Structural, Mechanical and Tribological Properties of DLC Films[J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 120: 108639.
- [30] 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.
- [31] WONGPANYA P, PINTITRATIBODEE N, THUMANU K, et al. Improvement of Corrosion Resistance and Biocompatibility of 316L Stainless Steel for Joint Replacement Application by Ti-Doped and Ti-Interlayered DLC Films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 425: 127734.
- [32] CHEN J L, JI P Y, JIN C G, et al. The Properties of N-Doped Diamond-Like Carbon Films Prepared by Helicon Wave Plasma Chemical Vapor Deposition[J]. *Plasma Science and Technology*, 2019, 21(2): 025502.
- [33] 高殿荣, 王子朋, 梁瑛娜, 等. 表面润湿性与粗糙度对配流副摩擦特性的影响[J]. *机床与液压*, 2023, 51(17): 57-63.
GAO D R, WANG Z P, LIANG Y N, et al. Effect of Surface Wettability and Roughness on Friction Characteristics of Port Pair[J]. *Machine Tool & Hydraulics*, 2023, 51(17): 57-63.
- [34] XIONG D S, GE S R. Friction and Wear Properties of UHMWPE/ Al_2O_3 Ceramic under Different Lubricating Conditions[J]. *Wear*, 2001, 250: 242-245.
- [35] 李基容, 储爱民, 王书晗, 等. 植介入医疗器械涂层的研究进展[J]. *表面技术*, 2024, 53(14): 56-74.
LI J R, CHU A M, WANG S H, et al. Research Progress of Coatings for Implantable and Interventional Medical Devices[J]. *Surface Technology*, 2024, 53(14): 56-74.
- [36] WU D H, REN S M, PU J B, et al. A Comparative Study of Tribological Characteristics of Hydrogenated DLC Film Sliding Against Ceramic Mating Materials for Helium Applications[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 884-894.
- [37] LI Z C, WANG Y X, CHENG X Y, et al. Continuously Growing Ultrathick CrN Coating to Achieve High Load-Bearing Capacity and Good Tribological Property[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(3): 2965-2975.
- [38] MUSIL J, KUNC F, ZEMAN H, et al. Relationships between Hardness, Young's Modulus and Elastic Recovery in Hard Nanocomposite Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 154(2/3): 304-313.
- [39] 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.
- [40] DAI W, GAO X, LIU J M, et al. Microstructure, Mechanical Property and Thermal Stability of Diamond-Like Carbon Coatings with Al, Cr and Si Multi-Doping [J]. *Diamond and Related Materials*, 2016, 70: 98-104.
- [41] LIU Z Q, CHEN L, XU Y X. Structure, Mechanical, and Thermal Properties of $Ti_{1-x}Al_xN/CrAlN$ ($x=0.48, 0.58$, and 0.66) Multilayered Coatings[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, 101(2): 845-855.