第 48 卷第 4 期
2020 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 4
April，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20190416

综 合 评 述

类金刚石薄膜热稳定性及热磨损机理研究进展

黄 雷，袁军堂，李 超，汪振华

(南京理工大学机械工程学院，南京 210094)

摘 要：类金刚石(DLC)薄膜作为典型的固体润滑剂，耐热性差一直是制约其高温服役性能以及产业化推进的主要原因之一。高温将直接影响 DLC 碳基骨架稳定性，进而限制其优异摩擦学性能的发挥。分别从 DLC 热稳定性影响因素、热稳定性研究方法以及热磨损机理研究进展 3 个方面展开介绍，分析未来的发展趋势，以期为 DLC 高温环境下服役性能研究提供技术参考。

关键词：类金刚石；热稳定性；热磨损机理
中图分类号：TG711　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2020)04–0599–09
网络出版时间：2019–12–25

Research Progress on Thermal Stability and Thermal Wear Mechanism of Diamond-like Carbon Films

HUANG Lei, *YUAN Juntang*, *LI Chao*, *WANG Zhenhua*
(School of Mechanical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Diamond-like carbon (DLC) regarded as a typical solid lubricant has been dramatically restricted by internal weak thermostability, which further shortens the intrinsic service life and obstructs its industrialization. While working at elevated temperatures, the carbon matrix of DLC changes along with the deterioration of its superior tribological performance. In this paper, the latest progress on thermal stability and thermal wear mechanism of DLC film were reviewed and future research direction was proposed as well, aiming to provide technical reference for the studies on high-temperature service performance of DLC film.

Keywords: diamond-like carbon; thermal stability; thermal wear mechanism

类金刚石(DLC)薄膜是一类包含金刚石 sp^3 杂化结构和石墨 sp^2 杂化结构的亚稳态非晶体，作为典型的固体润滑材料，集高硬度、低摩擦、减摩耐磨特性于一身[1–4]。DLC 工业化生产始于 20 世纪 90 年代初，并在纺织机械、磁盘磁头、引线框模具等滑动、耐磨、抗黏附的轻负荷领域实现了大规模应用，而在高负荷工况下的开发应用则相对有限[5–6]。进入 21 世纪后，随着现代科技尤其是航空航天以及加工制造业的不断发展，产品服役环境越来越向复杂、高负荷的极端条件发展，对润滑提出了更高要求，如航空航天液氧/煤油发动机泵长期运行于高温(1 000 ℃)、强冲击、富氧环境[7]；高性能复材高速切削加工过程中刀具表面承受高温、高应力、剧烈磨损[8]。DLC 薄膜常温下拥有优异的减摩耐磨润滑特性，但在高温环境下结构将发生弛豫，伴随显著的石墨化转变以及减薄现象，高温摩擦过程中严重的黏附、氧化将加速薄膜磨损失效，致使其服役寿命骤减[9–10]。掌握 DLC 薄膜热稳定性变化特点，认

收稿日期：2019–06–21。　修订日期：2019–09–11。
基金项目：国家自然科学基金(51675285)；江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)；中央高校基本科研业务费专项资金(309181B8810，30919011206)。
第一作者：黄 雷(1990—)，男，博士，讲师。

Received date: 2019–06–21.　**Revised date:** 2019–09–11.
First author: HUANG Lei (1990–), male, Ph.D., Lecturer.
E-mail: huanglei_0826@njust.edu.cn

识其高温环境下摩擦学性能的演变规律已成为扩展 DLC 应用领域的关键。

鉴于此，本综述对 DLC 薄膜受热稳定性及其高温磨损机理的研究进展进行了介绍，分别从热稳定性影响因素、热稳定性研究方法以及热磨损机理研究展开讨论，分析未来的发展趋势，以期为 DLC 高温环境下服役性能的研究提供技术参考。

1 DLC 热稳定性影响因素

DLC 热稳定实为其组织结构的耐热性，在热能驱动下，DLC 原子活性增强，当超过阈值温度，即耐热温度后，亚表面附近高能含碳粒子相互作用形成“热峰效应”，造成内部结构弛豫，薄膜由金刚石特征向石墨特征转化，薄膜有序度提高(不可逆变化)，机械性能出现大幅度退化[11–12]。DLC 热稳定性影响因素较多，主要包括薄膜成分(是否含氢)、组织结构、制备工艺以及受热环境等。

1.1 含氢与无氢 DLC

含氢 DLC(*α*-C:H)与无氢 DLC(*α*-C)主要根据碳源类型及薄膜组成进行区分[13]。*α*-C 薄膜主要以石墨为原材料，以碳碳键为结构骨架，耐热温度一般在 400 ℃及以上。王永欣[14]以石墨为原材料制备无氢 *α*-C 薄膜，发现 500 ℃时薄膜 Raman 光谱 D 峰强度增强，薄膜出现石墨化与氧化现象，耐热温度约为 500 ℃。曾群锋等[15]同样采用石墨为原材料制备无氢 *α*-C 薄膜，发现薄膜的耐热温度约在 400～600 ℃，此时 Raman 光谱 D 峰与 G 峰的强度比 I_D/I_G 较常温显著增大，薄膜有序度提高，在与自身对摩时摩擦系数迅速升高，耐磨性变差。

α-C:H 薄膜主要以苯、乙炔和甲烷等碳氢化合物为原材料，成膜时 H 既可与 C 键合，也可作为游离态形式吸附于薄膜空位及界面附近[16–18]。受热时 C—H 键的断裂以及游离 H 的析出将诱导 sp^2C=C 形成，加速薄膜石墨化，显著降低 DLC 的耐热温度。Takabayashi 等[19]发现 *α*-C:H 薄膜在 200 ℃时出现析氢现象，伴随 sp^3 杂化向 sp^2 杂化迅速转化。Huang 等[20]利用 Fourier 变换红外光谱(FTIR)对 *α*-C:H 薄膜内部 C—H 键含量变化进行研究，发现 sp^3CH (2 895 cm^{-1})、sp^3CH_2(2 920 cm^{-1})以及 sp^2CH_2-olef (2 990 cm^{-1})强度随温度升高不断减小，薄膜在 200 ℃时 Raman 光谱 G 峰窄化并蓝移，400 ℃时 D 峰强度明显增强，薄膜朝石墨纳米晶结构转化，如图 1 和 2 所示。

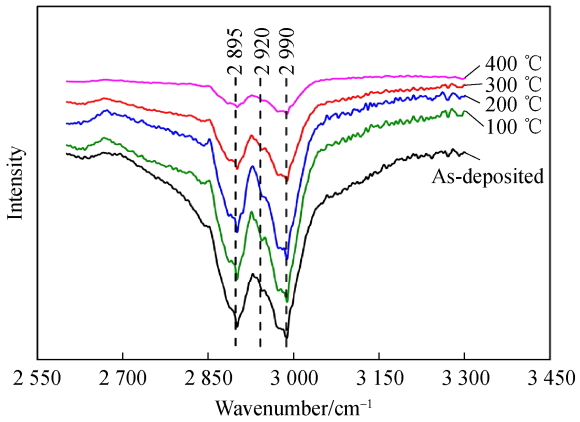


图 1 不同温度下 *α*-C:H 薄膜 FTIR 结果[20]

Fig. 1 Fourier transformed infrared results of *α*-C:H films at different temperatures[20]

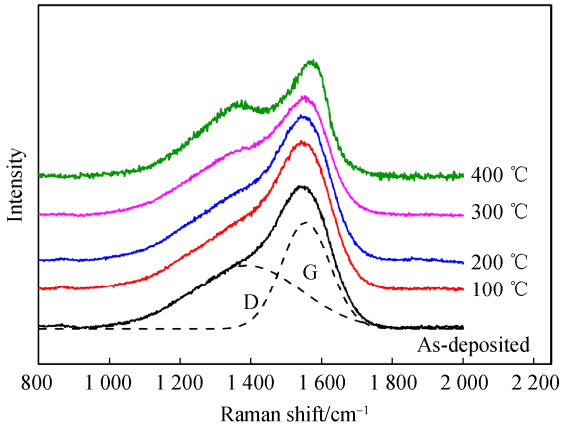


图 2 不同温度下 *α*-C:H 薄膜 Raman 测试结果[20]

Fig. 2 Raman results of *α*-C:H films at different temperatures[20]

1.2 sp^3C 相对含量

DLC 主要是以 C 为组成元素构成的无序非晶体，内部存在 C 所有可能的杂化类型，如 sp^1C、sp^2C 和 sp^3C[21–25]。不少研究者发现，DLC 热稳定性与其内部 sp^3C 相对含量密切相关。Orwa 等[26]通过磁过滤阴极弧技术获得 sp^3C 相对含量在 70%～88%的 DLC 薄膜，发现薄膜的耐热温度与 sp^3C 相对含量成正比关系，sp^3C 相对含量 70%的 DLC 薄膜耐热温度约为 600 ℃，而 sp^3C 相对含量 88%的薄膜在 750 ℃仍未观察到显著的石墨化转变，其最终耐热温度可达 1 100 ℃。Choi 等[27]制备了 sp^3C 相对含量在 75.2%的 *α*-C:H 薄膜，发现薄膜耐热温度约在 700 ℃，900 ℃时借助透射电子显微镜(TEM)观察到明显的石墨纳米晶团簇。王永欣[14]发现，sp^3C 相对含量 38%的 *α*-C:H 薄膜在 500 ℃时发生明显的石墨化转变，此时 Raman 光谱 G 峰窄化，石墨纳米晶团簇增加，进一步升温后薄膜逐渐氧化且厚度不

断减小。Takabayashi 等[19]制备的 sp^3C 相对含量<20%的 α-C:H 薄膜在 200 ℃下即出现 sp^3 杂化向 sp^2 杂化转变的趋势，400 ℃后石墨纳米晶数量和尺寸迅速增加。

1.3　异质元素掺杂

异质元素掺杂 DLC 是通过调整薄膜成键环境，进而改善薄膜的受热稳定性。目前研究者多采用非金属元素(如 Si、N、F)和金属元素(如 Ti、Mo、W)掺杂 DLC。

Yang 等[28]发现 Si-DLC 中 Si 不形成 π 键，只参与 σ 成键，形成 SiC 四面体可稳定薄膜 sp^3 杂化结构，而且在 DLC 石墨化转变进程中可取代 sp^2C，进一步抑制薄膜石墨团簇集束化。Son 等[29]指出 N 掺入 DLC，将会与 C 键合形成强共价键 C—N、C=N(异氰基)以及 C≡N(氰基)，键能强度 C≡N>C=N>C—N>C—C，可稳定碳骨架结构；此外，氰基中的 N 原子核外电子处于饱和状态，C 原子也仅有 1 个孤独电子，这种终端基团与芳香碳环连接可有效阻止芳香环的形成，限制石墨团簇的生长。Nobili 等[30]认为，电负性极强的 F 元素掺入 DLC 薄膜可取代 H 原子，由于 C—F 键能高于 C—H，也可有效提高薄膜的耐热温度。

过渡族金属 Ti、Mo、W 掺入 DLC 薄膜改善 DLC 热稳定性能，主要与生成的碳化物二次相有密切关系。首先，过渡族金属与 C 键合后可降低 C 平均配位数，缓解薄膜内应力集中[31]；其次，生成的二次相弥散分布于非晶网格中，可阻止位错的增殖与扩散，对提高 DLC 高温环境下机械性能具有重要积极作用[32]；文献[33]表明，高温下过渡族金属元素在向表面进行扩散过程中，会发生氧化反应生成稳定的氧化物，能有效阻止 O 的侵入，减缓 DLC 氧化速度。

1.4　制备工艺

不同的 DLC 制备工艺主要是通过改变成膜粒子的运动方式，进而调整 DLC 生长条件及微结构，使得薄膜呈现不同的热稳定性。

Choi 等[34]以 C_7H_8 和 $C_4H_{12}Si$ 为原材料，采用等离子体注入法制备 DLC 薄膜，研究了不同脉冲负偏压下薄膜受热结构的变化，发现提高脉冲负偏压有利于提高 DLC 膜层表面等离子体浓度及成膜粒子扩散能力，可在亚表面附近形成稳定的 sp^3 杂化结构；脉冲负偏压为–2 kV 时，薄膜 500 ℃时即产生石墨化，而当脉冲负偏压升至–6.3 kV 时，薄膜耐热阈值温度可提高至 600 ℃。王林青等[35]以等离子体增强化学气相沉积技术，以 C_2H_2 作为反应气源制备 DLC 薄膜，发现薄膜结构在低温下(≤300 ℃)并无明显变化，400 ℃时开始出现氧化现象。Choi 等[27]通过射频辅助等离子体增强化学气相沉积技术，以 CH_4 和 H_2 为气源制备的 DLC 薄膜耐热温度达到 500 ℃，在从 500 ℃升温至 900 ℃过程中，薄膜 sp^3C 相对含量从 75.2%迅速降低至 24.1%，而 sp^2C 相对含量则从 24.8%增加至 75.9%，薄膜以石墨相结构为主。

1.5　受热环境

不同受热环境同样会对 DLC 薄膜热稳定性产生显著影响，Takabayashi 等[36]和 Peter 等[37]在高真空环境下发现，α-C:H 薄膜内部结构随着温度升高呈现 2 种变化趋势：低于 500 ℃时，薄膜 Raman 特征无明显变化；高于 500 ℃时，H 解析现象的出现导致大量 C 悬挂键键合形成 sp^2C=C，同时薄膜的厚度随石墨化及氧化进程不断减小。Sheng 等[38]发现，干燥 Ar 氛围下的 α-C:H 薄膜在 430 ℃时出现石墨化转变，560 ℃时出现石墨化团簇集束现象，薄膜表面粗糙度迅速增加。Huang 等[20]则发现，大气环境下 α-C:H 薄膜早在 200 ℃时就出现析 H 与石墨化转变现象，并伴随薄膜的氧化，表现为 XPS C1*s* 光谱中 C—O、C=O 以及 O—C=O 峰强增加。Bhargava 等[39]在 600 ℃高真空环境下发现 α-C 薄膜结构无明显变化，而在高于 600 ℃出现原子重排现象，950 ℃时大量无序 sp^3 杂化结构开始转化为有序石墨 sp^2 杂化结构。Tay 等[40]在大气环境下发现 α-C 薄膜耐热温度仅为 300 ℃，超过 400 ℃，Raman 光谱 I_D/I_G 显著增高，出现明显石墨化与氧化现象。Murashim 等[41]分别于干燥 O_2 和干燥 N_2 下对 α-C 薄膜进行 650 ℃热处理，通过环境扫描电镜(ESEM)发现，干燥 N_2 环境下 DLC 薄膜表面热致缺陷数量较少，且不随时间变化，而在干燥 O_2 环境下，表面热致缺陷的数量及尺寸随时间呈线性增加。Raman 测试发现，热致缺陷以石墨结构为主，说明高温富氧加速对 DLC 形貌的侵蚀，促进纳米晶石墨缺陷的产生。

2　DLC 热稳定性研究方法

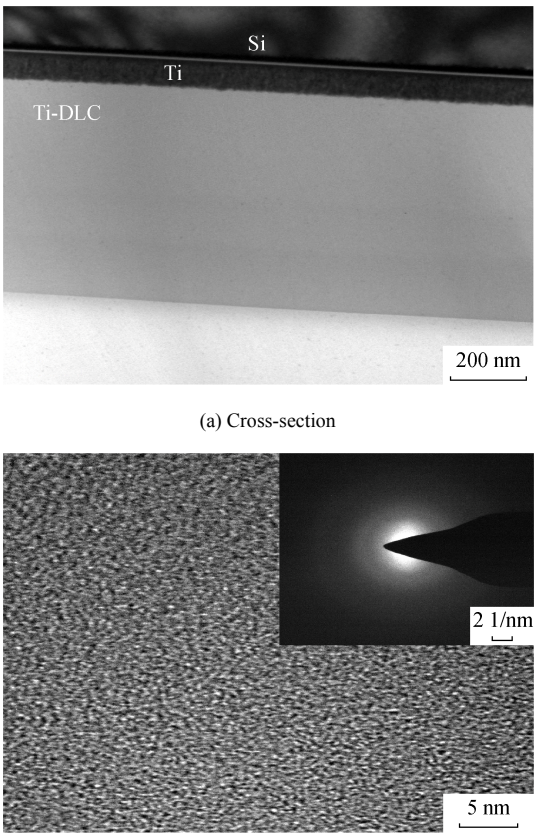
2.1　高温热处理

由于高温条件下实时表征 DLC 结构性能变化较为困难，高温热处理是最常用的评价薄膜耐热性能的研究方法，通过对比研究受热前后 DLC 结构和性能的改变，进而掌握薄膜的受热变化规律。

黄成浪[42]将 DLC 薄膜置于管式炉中，进行 Ar 保护气氛下 200～400 ℃、保温时长 30 min 的高温热处理，发现随着温度的升高 DLC 薄膜碳碳结构发生重组，300 ℃后 sp^3 杂化结构逐渐转化成 sp^2 杂化结构，与此同时宏观角度观察到薄膜表面出现局部脱落现象，伴随晶体结构的析出。Hatada 等[43]则于 250～500 ℃大气环境下对无掺杂 DLC 与 Si-DLC 进行保温时长达一周的热处理，得出 O 的缓慢侵蚀对 DLC 热稳定的影响，并发现 Si 氧化形成的 SiO_2 层具有抑制 O 的入侵以及提高 DLC 薄膜富氧环境下热稳定性能的作用。Fu 等[44]于 Ar 保护气氛下对 W 掺杂含氢 DLC 进行高温热处理，发现 W 掺杂薄膜析氢阈值温度可提高至 200 ℃，耐热温度则超过 500 ℃，当退火温度升高至 600 ℃，WC 纳米晶与氧气发生反应，生成稳定氧化物 WO_3 覆于薄膜表层，可进一步阻止高温下 O 的侵蚀以及 H 的逸出。Wang 等[45]则在真空沉积室内对低 N 含量<20%(原子分数)N-DLC 薄膜进行 200～500 ℃的高温热处理，发现薄膜中 N 原子主要以 C=N 双键形式存在，剩余的 N 以终端基团形式键合在边缘构成线性类聚体成分，当热处理温度<300 ℃，较弱的 N=C=O、N—H 以及 C—H 键表面吸附的杂质气体发生分解，N 含量略有降低，薄膜结构可保持稳定；随着温度继续增加，C=N 键开始大量断裂，局部结构发生重排形成 sp^2C=C 双键，N 原子重新结合成 C=C—N，或以 N_2 形式逸出，薄膜开始石墨化。Lin 等[46]通过对比分析退火前后 Ti-DLC，发现 Ti 的掺杂并未表现出稳定薄膜结构和抑制高温石墨化转变作用，但其与 C 键合形成的二次相 TiC 在高温下逐渐粗化，可使薄膜硬度得到提高。Meng 等[47]指出 TiC 二次相的形成与 Ti 掺杂含量密切相关，只有当 Ti>2.5%(摩尔分数)时才能表现出明显的强化薄膜力学性能的作用。Huang 等[48]通过试验发现，低 Ti 掺杂含量 Ti<1.5% (原子分数)的 Ti 以非晶固溶形式存在，如图 3 所示。

2.2 热分析

除通过高温热处理研究 DLC 受热变化，也有研究者采用热重(TGA)和差热(DTA)分析方法，通过升温过程中 DLC 放热以及质量变化判断 DLC 物相转变临界点[49]。吴鹏[50]采用 TGA–DTA 方法，测量 Mo 掺杂的 DLC 薄膜在大气中升温的物相变化，发现 DTA 曲线上出现 114、262 以及 837 ℃3 个放热峰，伴随热重曲线的质量变化，推断该温度分别发生了 H 逸出现象、膜中碳氧化以及高速钢基体高温氧化。Chiu 等[51]通过 TGA–DTA 方法确定了 Cr 掺杂 DLC 薄膜受热氧化的温度范围 290～342 ℃。当超过 342 ℃时，渗入薄膜的氧与梯度过渡层 CrC_xN_y 以及 CrN 作用导致样品重量有所增加。差示扫描量热法(DSC)、质谱分析法也被利用分析 DLC 的高温特性，通过 DSC 曲线吸热峰的位置确定析氢临界点，进而确定 DLC 耐热性[52]。绳瑞达[53]采用 DSC 方法于高纯 N_2 中对 α-C:H 进行加热分析，发现在 208、316、470 以及 577 ℃4 个位置处出现吸热现象，结合 FTIR 谱认为薄膜中 H 主要以非键合形态存在于薄膜中，当温度低于 577 ℃时，膜中少量的 H 以 C_xH_y 逸出，当高于 577 ℃，薄膜中的 H 开始以 H_2 形式析出。



(a) Cross-section

(b) TEM image and selected area electron diffraction pattern

图 3 Ti-类金刚石(DLC)薄膜透射电子显微镜形貌(Ti 1.21%，摩尔分数)[48]

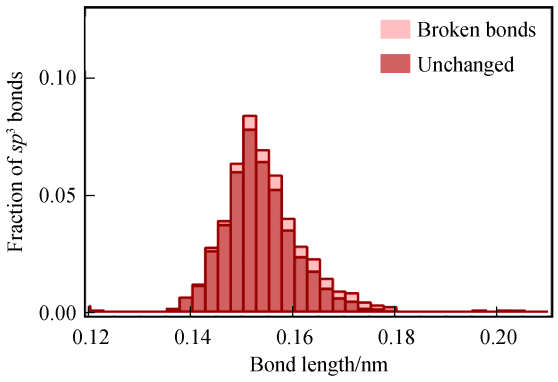
Fig. 3 TEM images of Ti-diamond-like carbon (DLC) films (Ti 1.21%, in mole fraction)[48]

2.3 理论模拟

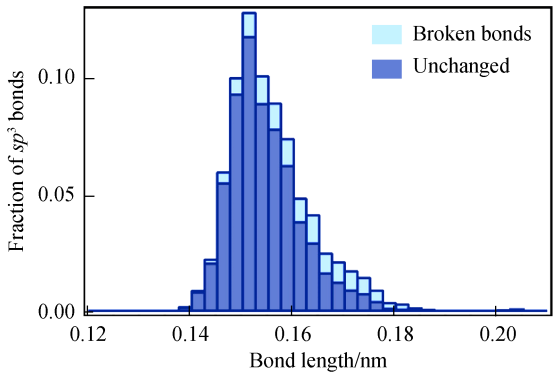
分子动力学(MD)是最常见的模拟分析 DLC 组成结构及物相变化的研究手段，能够精确显示和分析传统宏观方法无法表现的高温下 DLC 内部原子的运动过程。在 DLC 分子动力学研究过程中，粒

子间作用力势函数的选取是仿真的关键，决定了模拟的精确性和可靠性。早期 DLC 分子动力学主要采用对势函数如 Lennard-Jones 势，但对势主要适用于单一种类原子系统，与实际多原子 DLC 体系并不相符[54–56]。为了更加准确的描述 DLC 薄膜内部粒子间的相互作用关系，研究人员开发出多体势函数，用来描述多原子 DLC 相互作用的多体势函数主要有 Tersoff[57]、第二代 REBO[58]以及 ReaxFF[59]等。马天宝等[60]基于 REBO 势函数提出 DLC 成膜的注入、迁移、冷冻、反弹 4 种粒子运动假设，并根据粒子运动规律构建 sp^3 杂化结构的形成过程，揭示薄膜的生长机理。Li 等[61]采用 Tersoff 势函数研究了不同入射角(0～60°)对 DLC 生长结构的影响，认为当入射角保持 45°时，薄膜内应力最小，且拥有最优的机械性能。陈羿男[62]采用 REBO 势函数讨论了入射源种类以及入射能量对 DLC 生长影响，研究了入射源 H 含量与薄膜相对密度以及脱氢几率的关系。Hilbert 等[63]采用 ReaxFF 势函数研究对比了无掺杂含氢 DLC 以及 Si/O 共掺杂含氢 DLC 热稳定性能表现，揭示了高温下 sp^3 长链向 sp^2 团簇的转变机制，并发现了 Si 与 C 键合取代 C—C 键的过程。图 4 所示为无掺杂与 Si/O 共掺杂 DLC 在 1 100 K 温度下热处理后的仿真结果，从 y 值可以反映出 Si/O 共掺杂 DLC 整体 sp^3C 含量有所减少(由于存在 C=O 键)，从直方图明暗面积对比可以发现热处理后 Si/O 共掺杂 DLC 的 sp^3C—C 键断裂数量相对较少，说明该结构较优的热稳定性，薄膜的耐热能力有所提高。Wang 等[64]则通过分子动力学方法模拟不同温度条件(200～1 000 K)下薄膜内部 sp^2C 五原子环和六原子环数量，定量分析 DLC 石墨化转变过程中石墨碳环数量与温度的变化关系。

分子动力学可在理论和试验研究之间搭建起坚固桥梁，不仅推动试验研究，而且可以从微观角度解释 DLC 宏观属性。目前分子动力学多应用于 DLC 力学性能方向研究，探索宏观属性的内在机理，对 DLC 热稳定的研究也在不断发展。目前分子动力学势函数存在迁移性和扩展性不足的问题，只能对少数几种掺杂杂质进行仿真，如 ReaxFF 势函数并不适用于含 Ti 原子系统。此外，由于势函数是基于经验参数被开发出来的，仿真结果可能与实验结果有比较大的差别，而且不同势函数的仿真结果也会存在一定偏差。王树峰[65]发现，采用 Tersoff 势函数和 REBO 势函数建立的 DLC 模型，其内部 sp^3 杂化比例会存在 10%的偏差。为了提高仿真的精确性，近年来基于局部密度泛涵理论(DFT)的从头算分子动力学开始得到应用，并逐渐成为分子动力学研究的最佳方法之一，其特点是可以绕开经验势函数对粒子间作用力进行计算，而且随着计算机性能的不断提高，仿真计算的精度与速度也在不断提高。目前，Li 等[66–67]采用从头算分子动力学对 DLC 生长及力学性能进行了相关研究，积累了一定的经验。



(a) α-C:H:Si:O film



(b) As-deposited α-C:H film

图 4　1100K 热处理后 DLC 薄膜 sp^3C 含量变化规律[63]
Fig. 4　Fraction of sp^3C bonds after 1100K heat treatment[63]

3　DLC 热磨损机理研究进展

3.1　高温摩擦试验

相比于热处理后摩擦试验，DLC 高温实时摩擦试验有利于直接反映 DLC 真实热磨损现象，进而获得 DLC 宏观热磨损机理。

Ze 等[68]于 700 ℃的恒温大气环境下对 DLC 薄膜进行球(Si_3N_4)盘摩擦试验，研究了载荷大小(2～6 N)与 DLC 耐磨性能关系，发现随着载荷的增加薄膜摩擦系数有所降低，但其磨损率却在增加，磨痕表面以黏着磨损和氧化磨损为主。Banerji 等[69]分别对比 W 掺杂前后含氢 DLC 的高温摩擦现象，发现当温度>200 ℃，无掺杂 DLC 即发生破损失效，摩擦

系数高达 0.44±0.13，磨痕表面存在对摩球材料转移现象；而 W-DLC 可在 500 ℃保持 0.08±0.01 的低摩擦系数，同时发现对摩球表面存在 WO_3 转移膜。文献[70]指出 WO_3 的存在可有效减少摩擦界面摩擦阻力。申锋涛[71]研究了 Si-DLC 高温摩擦试验后磨痕表面形貌和磨屑成分，发现高温环境下 Si 的氧化物 SiO_2 在薄膜摩擦过程中扮演重要角色，使得 Si-DLC 高温摩擦呈现黏着磨损的特点。曾群锋等[72]则采用高温摩擦试验结合热力学原理分析 DLC 的高温磨损机理，根据 Gibbs 自由能对 DLC 摩擦界面的化学反应过程进行判断，认为 DLC 在高温摩擦过程中会生成 CO，CO 参与摩擦并以还原剂形式影响整个摩擦过程。Abdullah 等[73]利用 80～1 000 ℃的高温实时摩擦试验对油润滑工况下 DLC 与钢材料对摩过程中的磨损机理进行研究，揭示了摩擦过程中对摩材料碳的扩散现象。

3.2 理论模拟

DLC 高温摩擦试验有利于直接反映 DLC 真实高温磨损特点，进而得到 DLC 宏观热磨损机理，但高温摩擦试验无法直观反映 DLC 动态磨损过程，而且宏观摩擦理论基于连续介质假设，并不考虑接触面之间的分子作用。基于分子动力学的微观尺度摩擦学研究，通过分析摩擦界面分子和原子尺度上的形貌与行为变化，能够从本质上揭示摩擦现象的成因。Ma 等[74]基于 REBO 势函数提出了剪切诱导石墨化的 DLC 摩擦理论，认为剪切促使双层类石墨烯界面膜结构的形成，揭示了 DLC 超润滑形成机制。王树峰[65]研究了不同热处理温度下 DLC 与金刚石对摩后摩擦力和摩擦系数的变化规律，并通过统计摩擦表面移位原子的比例来判断磨损程度，如图 5 所示。王洋[75]构建了两组镜像 Si-DLC 模型并进行对摩，分析了 Si 含量对 DLC 摩擦力和摩擦系数的影响规律，揭示了膜间结合键种类及数量对磨损过程的影响。

4 总结与展望

较弱的受热稳定性一直是制约 DLC 薄膜产业化进程的主要原因之一，掌握 DLC 薄膜热稳定性变化特点，认识其高温环境下摩擦学性能的演变规律也是目前高性能 DLC 研发热点之一。从现有文献看：

1) DLC 热稳定性与其本征结构、制备工艺以及受热环境密切相关：氢的受热析出将加速薄膜石墨化，降低薄膜热稳定性；提高 sp^3C 相对含量有助于提高薄膜石墨化转变温度；合适的掺杂元素可改善薄膜成键环境；调整制备工艺可获得耐热性各异的 DLC 薄膜；无氧、高真空环境下薄膜可呈现较高的热稳定性。

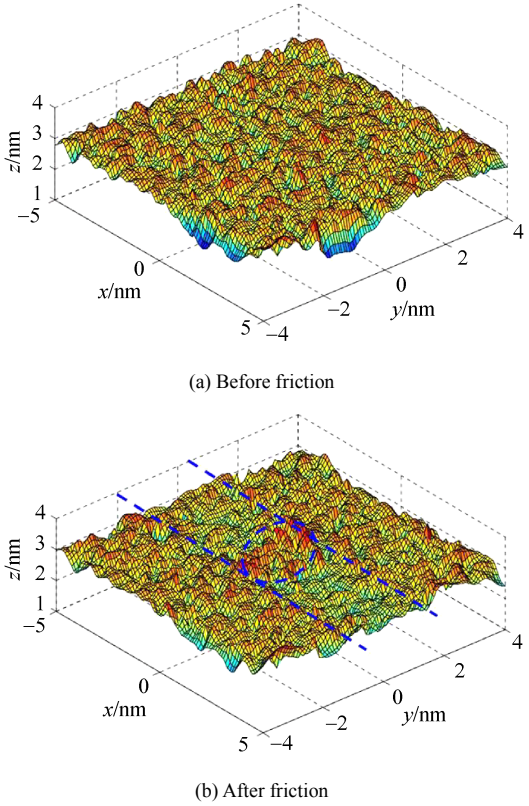


图 5 DLC 摩擦前后分子动力学模拟结果[65]

Fig. 5 Molecular dynamic simulation results of DLC before and after friction test[65]

2) 目前 DLC 热稳定性研究主要采用高温热处理以及热分析方法，但高温热处理只能对受热前后 DLC 进行比较研究，无法连续直观地反映薄膜在高温环境下的变化过程；而热分析方法主要用于判定薄膜结构转变温度，同样作为间接手段无法直观观测薄膜物相受热的变化过程。

3) 分子动力学理论可模拟真实高温条件下 DLC 内部原子运动过程，进而揭示其受热变化规律，但随着 DLC 原子种类的不断增加，基于经验势函数的模拟方法受限于掺杂原子种类及仿真精度等问题，其局限性也逐渐暴露。理论模拟需要发展新的方向，如局部密度泛涵理论等。

4) DLC 高温摩擦试验可以直接获得真实薄膜高温摩擦规律，明确宏观热磨损机理。与此同时，结合理论模拟明确 DLC 薄膜纳米级分子间的高温摩擦行为，可实现跨尺度揭示 DLC 高温磨损过程和

磨损机理，这也是未来 DLC 高温摩擦学研究的主要方向之一。

参考文献：

[1] CHEN L, GUO P, LI X, et al. Experimental and model studies about the lubrication of physisorbed isobutane molecules on hydrogenated diamond-like carbon films[J]. Surf Coat Tech, 2019, 357: 759−767.

[2] ARGIBAY N, BABUSKA T F, CURRY J F, et al. *In situ* tribochemical formation of self-lubricating diamond-like carbon films[J]. Carbon, 2018, 138: 61−68.

[3] ZHUANG W, FAN X, LI W, et al. Comparing space adaptability of diamond-like carbon and molybdenum disulfide films toward synergistic lubrication[J]. Carbon, 2018, 134: 163−173.

[4] 石志峰, 郝丽静, 宁成云, 等。类金刚石和硅氮类薄膜在人工关节表面的摩擦性性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(4): 553−560.
SHI Zhifeng, HAO Lijing, NING Chengyun, et al. J Chin Cerem Soc, 2019, 47(4): 553−560.

[5] FLOSKY H, VOLLERTSEN F. Wear behavior of a DLC-coated blanking and deep drawing tool combination[C]//15th International Conference on Sheet Metal, Belfast, United Kingdom, 2013: 511−517.

[6] XU Y R, LIU H D, CHEN Y M, et al. *In situ* synthesized TiC-DLC nanocomposite coatings on titanium surface in acetylene ambient[J]. Appl Surf Sci, 2015, 349: 93−100.

[7] 高波, 曾凡浩, 古一, 等. 航天发动机用GH4586镍合金表面含镍金属陶瓷涂层的结合与抗氧化性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2018, 23(5): 527−533.
GAO Bo, ZENG Fanhao, GU Yi, et al. Mater Sci Eng Pow Met (in Chinese), 2018, 23(5): 527−533.

[8] SU F, YUAN J, SUN F, et al. Analytical cutting model for a single fiber to investigate the occurrences of the surface damages in milling of CFRP[J]. Int J Adv Manuf Tech, 2018, 96(5−8): 2671−2685.

[9] ZENG Q F. Thermally induced superlow friction of DLC films in ambient air[J]. High Temp Mat Pr-Isr, 2018, 37(8): 725−731.

[10] GRIFFITHS C A, REES A, KERTON R M, et al. Temperature effects on DLC coated micro moulds[J]. Surf Coat Tech, 2016, 307: 28−37.

[11] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Mat Sci Eng: R, 2002, 37(4−6): 129−281.

[12] ZEMEK J, HOUDKOVA J, JIRICEK P, et al. Surface and in-depth distribution of sp^2 and sp^3 coordinated carbon atoms in diamond-like carbon films modified by argon ion beam bombardment during growth[J]. Carbon, 2018, 134: 71−79.

[13] DONNET C, ERDEMIR A. Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications[M]. New York: Springer US, 2008.

[14] 王永欣. 水环境用高性能类石墨碳基薄膜的制备及其特性研究[D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所, 2011.
WANG Yongxin. Preparation and properties of the high performance graphite-like carbon films for water environment applications (in Chinese, dissertation). Lanzhou: Lanzhou Institute of Chemical Physics, 2011.

[15] 曾群锋, 刘官, 彭润玲, 等. 退火温度对DLC膜热稳定性及摩擦学性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2015(5): 601−607.
ZENG Qunfeng, LIU Guan, PENG Runling, et al. Vac Sci Thchno (in Chinese), 2015(5): 601−607.

[16] WU D, REN S, PU J, et al. A comparative study of tribological characteristics of hydrogenated DLC film sliding against ceramic mating materials for helium applications[J]. Appl Surf Sci, 2018, 441: 884−894.

[17] ARSLAN A, MASJUKI H H, KALAM M A, et al. Investigation of laser texture density and diameter on the tribological behavior of hydrogenated DLC coating with line contact configuration[J]. Surf Coat Tech, 2017, 322: 31−37.

[18] ZHOU X, TUNMEE S, SUZUKI T, et al. Quantitative NEXAFS and solid-state NMR studies of $sp^3/(sp^2+sp^3)$ ratio in the hydrogenated DLC films[J]. Diam Relat Mater, 2017, 73: 232−240.

[19] TAKABAYASHI S, OKAMOTO K, SAKAUE H, et al. Annealing effect on the chemical structure of diamondlike carbon[J]. J Appl Phys, 2008, 104(4): 043512.

[20] HUANG L, YUAN J T, LI C, et al. Influence of annealing temperature on thermal stabilities of hydrogenated amorphous carbon on silicon nitride balls[J]. Vacuum, 2016, 127: 96−102.

[21] SANTIAGO J A, FERNANDEZ-MARTINEZ I, KOZAK T, et al. The influence of positive pulses on HiPIMS deposition of hard DLC coatings[J]. Surf Coat Tech, 2019, 358: 43−49.

[22] MARIANO S F M, UEDA M. Hollow cathode effects observed in magnetically confined plasmas used for deposition of DLC films *via* PIIID in tubes[J]. Appl Surf Sci, 2019, 465: 824−832.

[23] TAKIZAWA K, KUNITSUGU S. The relationship between characteristics of DLC film and electron temperature measured by optical emission spectroscopy[J]. IEEE T Plasma Sci, 2016, 44(12): 3207−3213.

[24] MODABBERASL A, KAMELI P, RANJBAR M, et al. Fabrication of DLC thin films with improved diamond-like carbon character by the application of external magnetic field[J]. Carbon, 2015, 94: 485−493.

[25] LEAL G, CARDOSO G W A, SOBRINHO A S D S, et al. Electrical and structural characterization of Sn-DLC thin films for piezoresistive sensors[C]//The 28th European Conference on Solid-State Transducers, Brescia, Italy, 2014: 120−123.

[26] ORWA J O, ANDRIENKO I, PENG J L, et al. Thermally induced sp^2 clustering in tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films[J]. J Appl Phys, 2004, 96(11): 6286−6297.

[27] CHOI W S, HONG B. The effect of annealing on the properties of diamond-like carbon protective antireflection coatings[J]. Renew Energ, 2008, 33(2): 226−231.

[28] YANG B, ZHENG Y, ZHANG B, et al. The high-temperature tribological properties of Si-DLC films[J]. Surf Interface Anal, 2012, 44(13): 1601−1605.

[29] 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]. Surf Coat Tech, 2017, 329: 77−85.

[30] NOBILI L, GUGLIELMINI A. Thermal stability and mechanical properties of fluorinated diamond-like carbon coatings[J]. Surf Coat Tech, 2013, 219: 144−150.

[31] 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]. Appl Surf Sci, 2013, 286: 137−141.

[32] VEPREK S. Conventional and new approaches towards the design of novel superhard materials[J]. Surf Coat Tech, 1997, 97(1−3 pt 1): 15−22.

[33] 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]. Surf Coat Tech, 2017, 332: 399−407.

[34] CHOI J, MIYAGAWA S, NAKAO S, et al. Thermal stability of diamond-like carbon films deposited by plasma based ion implantation technique with bipolar pulses[J]. Diam Relat Mater, 2006, 15(4−8): 948−951.

[35] 王林青, 周永涛, 王军军. 退火处理对DLC薄膜结构及摩擦学性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(2): 133−138.
WANG Linqing, ZHOU Yongtao, WANG Junjun. Surf Tech (in Chinese), 2019, 48(2): 133−138.

[36] TAKABAYASHI S, OKAMOTO K, NAKATANI T. Influence of post-annealing on a diamondlike carbon film analyzed by Raman spectroscopy[J]. Surf Interface Anal, 2018, 50(4): 441−447.

[37] PETER S, GÜNTHER M, GORDAN O, et al. Experimental analysis of the thermal annealing of hard α-C:H films[J]. Diam Relat Mater, 2014, 45: 43−57.

[38] SHENG R, LI L, SU D, et al. Effect of unbonded hydrogen on amorphous carbon film deposited by PECVD with annealing treatment[J]. Diam Relat Mater, 2018, 81: 146−153.

[39] BHARGAVA S, BIST H D, NARLIKAR A V, et al. Effect of substrate temperature and heat treatment on the microstructure of diamondlike carbon films[J]. J Appl Phys, 1996, 79(4): 1917.

[40] TAY B K, SHEEJA D, LAU S P, et al. Time and temperature-dependent changes in the structural properties of tetrahedral amorphous carbon films[J]. Surf Coat Tech, 2000, 130(2−3): 248−251.

[41] MURASHIMA M, DENG X, IZUOKA H, et al. Effect of oxygen on degradation of defects on ta-C coatings deposited by filtered arc deposition[J]. Surf Coat Tech, 2019, 362: 200−207.

[42] 黄成浪. 中频磁控溅射以及ECR-CVD制备DLC薄膜的新工艺研究[D]. 深圳: 深圳大学, 2017.
HUANG Chenglang. The preparation of Diamond-like carbon using a combination of electron cyclotron resonance and medium frequency magnetron sputtering (in Chinese, dissertation). Shenzhen: Shenzhen University, 2017.

[43] HATADA R, BABA K, FLEGE S, et al. Long-term thermal stability of Si-containing diamond-like carbon films prepared by plasma source ion implantation[J]. Surf Coat Tech, 2016, 305: 93−98.

[44] FU R K Y, MEI Y F, FU M Y, et al. Thermal stability of metal-doped diamond-like carbon fabricated by dual plasma deposition[J]. Diam Relat Mater, 2005, 14(9): 1489−1493.

[45] WANG Z, WANG C, WANG Q, et al. Annealing effect on the microstructure modification and tribological properties of amorphous carbon nitride films[J]. J Appl Phys, 2008, 104(7): 73306.

[46] LIN Y, LIN H, LIU C, et al. Annealing effect on the structural, mechanical and electrical properties of titanium-doped diamond-like carbon films[J]. Thin Solid Films, 2009, 518(5): 1503−1507.

[47] MENG W J, TITTSWORTH R C, REHN L E. Mechanical properties and microstructure of TiC/amorphous hydrocarbon nanocomposite coatings[J]. Thin Solid Films, 2000, 377−378: 222−232.

[48] HUANG L, YUAN J T, LI C. Influence of titanium concentration on mechanical properties and wear resistance to Ti_6Al_4V of Ti-C:H on cemented carbide[J]. Vacuum, 2017, 138: 1−7.

[49] NI W, CHENG Y, WEINER A M, et al. Tribological behavior of diamond-like-carbon (DLC) coatings against aluminum alloys at elevated temperatures[J]. Surf Coat Tech, 2006, 201(6): 3229−3234.

[50] 吴鹏. 类金刚石薄膜的性能及结构的研究[D]. 山东: 山东大学, 2009.
WU Peng. Study on properties and structure of the diamong-like carbon films (in Chinese, dissertation). Shandong: Shandong University, 2009.

[51] CHIU M, HSIEH W, HO W, et al. Thermal stability of Cr-doped diamond-like carbon films synthesized by cathodic arc evaporation[J]. Thin Solid Films, 2005, 476(2): 258−263.

[52] HAKOVIRTA M, VUORINEN J E, HE X M, et al. Heat capacity of hydrogenated diamond-like carbon films[J]. Appl Phys Lett, 2000, 77(15): 2340−2342.

[53] 绳瑞达. 含氢类金刚石及其掺硅类的薄膜制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
SHEN Ruida. Study on preparation and performance of hydrogenated diamond-like carbon films and its silicon doped films (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2018.

[54] WANG K. Mechano-activated electronic and molecular structures (in dissertation). College Station: Texas A&M University, 2009.

[55] WU J H, KARTHIKEYAN S, FALK M L, et al. Tribological characteristics of diamond-like carbon (DLC) based nanocomposite coatings[J]. Wear, 2005, 259: 744−751.

[56] PRICE M R, RAEYMAEKERS B. Quantifying adhesion of ultra-thin multi-layer DLC coatings to Ni and Si substrates using shear, tension, and nanoscratch molecular dynamics simulations[J]. Acta Mater, 2017, 141: 317−326.

[57] RAHMAN S M, SONG J, YEO C. Computational study on surface energy of amorphous DLC with respect to hybridization state of carbon and potential functions[J]. Diam Relat Mater, 2019, 95: 127−134.

[58] BERNAL R A, CHEN P, SCHALL J D, et al. Influence of chemical bonding on the variability of diamond-like carbon nanoscale adhesion[J]. Carbon, 2018, 128: 267−276.

[59] LOTFI R, JONAYAT A S M, Van DUIN A C T, et al. A reactive force field study on the interaction of lubricant with diamond-like carbon structures[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(48): 27443−27451.

[60] 马天宝, 胡元中, 王慧, 等. 基于原子运动模型的类金刚石薄膜生长机理研究[J]. 物理学报, 2007(1): 480−486.
MA Tianbao, HU Yuanzhong, WANG Hui, et al. J Phys (in Chinese), 2007(1): 480−486.

[61] LI X, KE P, LEE K, et al. Molecular dynamics simulation for the influence of incident angles of energetic carbon atoms on the structure and properties of diamond-like carbon films[J]. Thin Solid Films, 2014, 552: 136−140.

[62] 陈羿男. 含氢类金刚石膜生长及摩擦机理研究[D]. 北京: 清华大学, 2015.
CHEN Yinan. Growth and friction mechanisms of hydrogenated diamond-like carbon films (in Chinese, dissertation). Beijing: Tsinghua University, 2015.

[63] HILBERT J, MANGOLINI F, MCCLIMON J B, et al. Si doping enhances the thermal stability of diamond-like carbon through reductions in carbon-carbon bond length disorder[J]. Carbon, 2018, 131: 72−78.

[64] 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.

[65] 王树峰. 基于分子动力学的磁盘保护薄膜摩擦学特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
WANG Shufeng. Tribological characteristics of disk protective film based on molecular dynamics (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.

[66] LI X, KE P, WANG A. Ab initio molecular dynamics simulation on stress reduction mechanism of Ti-doped diamond-like carbon films[J]. Thin Solid Films, 2015, 584: 204−207.

[67] LI X, SUN L, GUO P, et al. Structure and residual stress evolution of Ti/Al, Cr/Al or W/Al co-doped amorphous carbon nanocomposite films: Insights from ab initio calculations[J]. Mater Design, 2016, 89: 1123−1129.

[68] ZE S, DEJUN K. Effect of load on the friction-wear behavior of magnetron sputtered DLC film at high temperature[J]. Mater Res Express, 2017, 4(1): 016404.

[69] BANERJI A, BHOWMICK S, ALPAS A T. High temperature tribological behavior of W containing diamond-like carbon (DLC) coating against titanium alloys[J]. Surf Coat Tech, 2014, 241: 93−104.

[70] GREENWOOD O D, MOULZOLF S C, BLAU P J, et al. The influence of microstructure on tribological properties of WO_3 thin films[J]. Wear, 1999, 232(1): 84−90.

[71] 申锋涛. 掺杂非晶碳膜热磨损性能评定及磨损行为研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2017.
SHEN Fengtao. Thermal wear performance evaluation and wear behavior study of doped amorphous carbon film (in Chinese, dissertation). Xi'an: Xi'an University of Technology, 2017.

[72] 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, 35(9): 151−155.
ZENG Qunfeng, DONG Guangneng, LUO Li. J Mater heat treat (in Chinese), 2014, 35(9): 151−155.

[73] ABDULLAH TASDEMIR H, WAKAYAMA M, TOKOROYAMA T, et al. The effect of oil temperature and additive concentration on the wear of non-hydrogenated DLC coating[J]. Tribol Int, 2014, 77: 65−71.

[74] MA T B, HU Y, WANG H. Molecular dynamics simulation of shear-induced graphitization of amorphous carbon films[J]. Carbon, 2009, 47(8): 1953−1957.

[75] 王洋. 掺硅类金刚石膜的微观结构和摩擦学性能的分子动力学模拟研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2010.
WANG Yang. Molecular dynamics simulation of the microstructure and tribological properties of diamond-like films doped with silicon (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing Jiaotong University, 2010.