

研究综述

常用碳基固体润滑薄膜的研究现状与展望

石佳东^{1,2}, 韩翠红^{1,2}, 刘倩^{2,3}, 马国政², 王海斗², 李国禄¹

(1.河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300130; 2.陆军装甲兵学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072; 3.中国地质大学(北京)工程技术学院, 北京 100083)

摘要: 首先从碳基固体润滑薄膜的应用需求与成本效益出发, 探讨了研究碳基固体润滑薄膜的迫切要求和重要意义, 然后对类金刚石(DLC)薄膜、类富勒烯(FLC)薄膜及石墨烯薄膜三类最常用的碳基固体润滑薄膜的研究现状进行了较详细的介绍。其中, 重点介绍了 DLC 薄膜的三种减摩抗磨机理, 探讨了掺杂元素改性对 DLC 薄膜硬度、摩擦系数和磨损率等多个方面的影响, 并指出外部因素(基体材料、过渡层和应用环境等)对 DLC 薄膜性能的重要作用。探讨了掺氢、掺氟和掺氮对 FLC 薄膜构性转变和摩擦学性能的影响。总体来说, 氟掺杂导致 FLC 结构变化, 并显著改变薄膜硬度; 掺氮会诱导类富勒烯微结构的增加; 掺氢 FLC 薄膜热处理后可达到超润滑状态。总结了石墨烯薄膜制备工艺的发展、石墨烯基复合薄膜的摩擦学性能和石墨烯薄膜在不同基体材料的应用。最后, 指出了碳基润滑薄膜领域亟待解决的关键难题, 并对未来的研究方向做出了预测。

关键词: 碳基润滑薄膜; 类金刚石薄膜; 类富勒烯薄膜; 石墨烯; 摩擦学

中图分类号: O484; TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)08-0081-16

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.08.010

Research Status and Prospect of Common Carbon-based Solid Lubricating Films

SHI Jia-dong^{1,2}, HAN Cui-hong^{1,2}, LIU Qian^{2,3}, MA Guo-zheng², WANG Hai-dou², LI Guo-lu¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China; 2.Key Laboratory of National Defense Science and Technology of Equipment Remanufacturing Technology, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China; 3.School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Firstly, the significance and urgent requirements of studying carbon-based solid lubricating films was analyzed based on the application requirements and cost-effectiveness of carbon-based solid lubricating films. Then, the research status of three common carbon-based solid lubricating films including diamond-like carbon (DLC) films, fullerene-like carbon (FLC) films and graphene films was introduced in detail. the three anti-friction and anti-wear mechanisms of DLC films were expo-

收稿日期: 2020-01-07; 修订日期: 2020-04-13

Received: 2020-01-07; Revised: 2020-04-13

基金项目: “十三五”装备预研项目(61409230603; 61409220205); 清华大学摩擦学国家实验室开放基金(SKLTKF16A05)

Fund: Supported by the Pre-research Program in National 13th Five-Year Plan(61409230603; 61409220205) and the Tribology Science Fund of State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University(SKLTKF16A05).

作者简介: 石佳东(1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: SHI Jia-dong (1994—), Male, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 李国禄(1966—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: liguolu@hebut.edu.cn

Corresponding author: LI Guo-lu (1966—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering. E-mail: liguolu@hebut.edu.cn

引文格式: 石佳东, 韩翠红, 刘倩, 等. 常用碳基固体润滑薄膜的研究现状与展望[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 81-96.

SHI Jia-dong, HAN Cui-hong, LIU Qian, et al. Research status and prospect of common carbon-based solid lubricating films[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 81-96.

unded emphatically, the influence of doped elements on the hardness, friction coefficient and wear rate of DLC films was discussed, and the important role of external factors (matrix material, transition layer and application environment, etc.) on the performance of DLC films was pointed out. The effects of hydrogen, fluorine, and nitrogen on the structural transformation and tribological properties of FLC films were discussed. In general, fluorine doping caused FLC structure changes and significantly changed film hardness. Nitrogen doping induced an increase in fullerene-like microstructure. Hydrogen-doped FLC film could reach super-lubricated state after heat treatment. The development of the graphene film preparation process, the tribological properties of graphene-based composite films, and the application of graphene films to different substrate materials were summarized. Finally, the key problems to be solved in the field of carbon-based lubricating films were pointed out, and the future research directions were predicted.

KEY WORDS: carbon-based lubricating films; DLC films; FLC films; graphene; tribological

碳元素具有多样的电子轨道, 加上由 sp^2 的异向性导致的晶体和排列的各向异性, 使得以碳元素为唯一构成元素的碳材料具有多种多样的性质, 并且新型碳材料还在不断被发现或人工制取^[1]。从最初的木炭、石墨到新型纳米碳材料(石墨烯、碳纳米管等), 碳材料广泛应用于各行各业。

碳基固体润滑薄膜也是众多新型碳材料中的一员, 具有一系列优良的摩擦学、电学、光学以及生物学性能, 在机械、航空航天以及生物医学等领域均表现出了广泛的应用前景^[2-4]。尤其是在摩擦学领域, 碳基固体润滑薄膜有望大幅度降低摩擦损耗。然而, 传统的碳基固体润滑薄膜受到其自身内应力大、热稳定性差、韧性较低、环境适应差等问题的制约, 目前仍难以在世界范围内大面积推广^[5-7]。基于此, 本文重点介绍了 DLC 薄膜、FLC 薄膜和石墨烯薄膜的研究进展, 阐述了 DLC 薄膜等新型纳米碳材料的减摩抗磨机理, 最后指出了仍存在的问题, 并进行了展望。

1 DLC 薄膜

在众多新型碳材料中, DLC 是一种由石墨结构的 sp^2 杂化和金刚石结构的 sp^3 杂化互相混杂的三维网络构成, 通常为非晶态或非晶-纳米晶复合结构, 原子序数密度大于 3.19 g/cm^3 。自 Enke 等^[8]最先发现了 DLC 薄膜的低摩擦之后, 学者对 DLC 薄膜的摩擦学性能进行了大量的研究。随着研究的深入进行, 发现 DLC 薄膜与不同元素掺杂, 在不同环境气氛、载荷等条件下都表现出不同的摩擦学性能, 并研究形成了三种摩擦机理理论。因其具有高硬度和高强度, 可用在各种刀具, 尤其是医疗用手术刀, 结合它的低摩擦系数, 未来在各类轴承、活塞上会大放异彩。

1.1 DLC 薄膜的摩擦学机理

迄今为止, DLC 薄膜的摩擦磨损机理尚未有

得到大家普遍认同的观点, 目前较具代表性是石墨化理论、化学吸附钝化悬键理论和转移膜理论。在实际试验研究中, 三种机理常交互作用存在。石墨化理论认为 DLC 薄膜在磨损的过程中, 磨屑通常被石墨化或存储在沟槽中。研究发现, 高接触应力更容易致使石墨化转变, 所以沟槽边缘的磨屑受高应力又会继续被石墨化, 这也是连续 DLC 薄膜石墨化程度低的原因。石墨化的标志是 sp^2 键的增加, 因此可通过磨损前后强度比 I_D/I_G 来进行表征, 如图 1 所示^[4]。滑行速率在促进磨损石墨化中比接触应力的影响还要大, 这是由于接触频率对促进 DLC 结构释放氢的温升影响更大。根据研究表明^[5], 摩擦初期摩擦系数的下降是 DLC 结构在产生低剪切强度层的“热点”处的氢逐渐释放所致, 中间恒摩擦过程可能存在小尺度石墨化, 而稳态阶段是摩擦层广泛石墨化的结果。根据磨损诱导石墨化机理, 摩擦过程中, 摩擦系数降低首先涉及到 sp^3 畴中氢的逐渐释放, 其次是产生石墨的氢贫化层的削弱剪切。H 约在 300°C 开始从 DLC 结构释放, 氢的显著释放约在 450°C 。石墨化速率 $R=Cv^\alpha\sigma^\beta$ ($C\approx 4.54\times 10^{-7} \text{ s}^{0.3}\text{m}^{-1.3} \text{ MPa}^{-0.87}$, $\alpha\approx 1.3$, $\beta\approx 0.87$)。

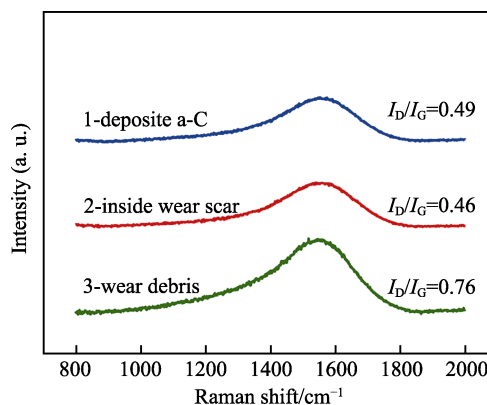


图 1 DLC 薄膜摩擦后不同位置的拉曼光谱^[4]

Fig.1 Raman spectra of DLC films at different positions after friction^[4]

通常认为,引起碳膜摩擦系数发生变化的作用力主要包括 π - π 键、范德华力、静电吸引力和毛细作用力^[6-7]。DLC 薄膜表面的碳原子与最近的三个键结合,但是第四个键是自由或悬浮的,在大气中,这些悬浮键通常被水分子、氧、氢终止或钝化,结合为化学键和物理键。当处于高真空,一些吸附物(特别是那些物理结合的)被解吸,而那些化学结合的物种可能仍然留在表面。对这些表面进行滑动接触实验时,通过机械磨损或热脱附(摩擦加热)去除吸附在顶部表面的物质。因此,表面碳原子的强键被释放,并可与滑动界面另一侧的原子进行共价键相互作用,产生很强的附着力,从而产生高的摩擦力。当存在氧、氢和水分子时,薄膜表面碳原子的键被钝化,共价键相互作用的程度变得不那么明显,即使有些键暴露出来,也会被吸附分子迅速地重新分解,因此表现为低摩擦(如图 2 所示)。与氧环境中相比,在氢环境中的摩擦增加更加缓慢,并且相对较小,可能是由于碳与这两种物质之间的键强度不同(C—H 键能为 413 kJ/mol, C—O 键能为 358 kJ/mol)。其他学者也证实了真空中高氢 DLC 薄膜的低摩擦来源于氢原子对碳原子悬空键的钝化作用,高真空退火脱氢会使摩擦系数大幅度提高^[9]。

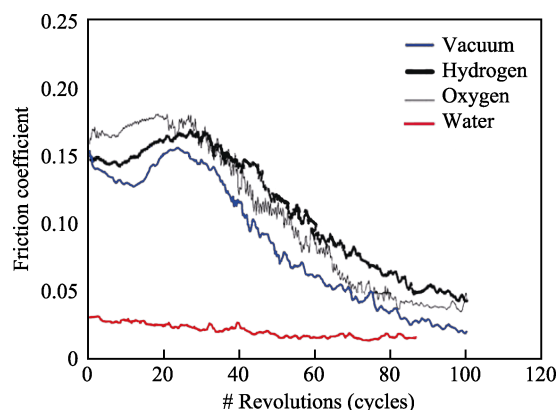


图 2 DLC 薄膜在不同环境的摩擦行为^[6]

Fig.2 Frictional behavior of DLC films in different environments^[6]

DLC 薄膜在摩擦过程中转移膜的形成主要受对摩擦材料硬度的影响。当 DLC 薄膜与高硬度材料组成摩擦副时,在摩擦过程中,会由类金刚石结构相变为不定形碳,而不是石墨,不定形碳又会向对摩擦副转移形成转移膜,降低摩擦系数^[10]。然而,转移膜也可能来源于石墨化后的转移(如图 3 所示)^[11]。C. Bindal^[12]对滑动摩擦进行观测也得到了相似结果,在过渡层观察到了石墨/不定形碳结构,较高摩擦速度缩短了达到低稳态摩擦系数的时间,这归因于石墨的形成。

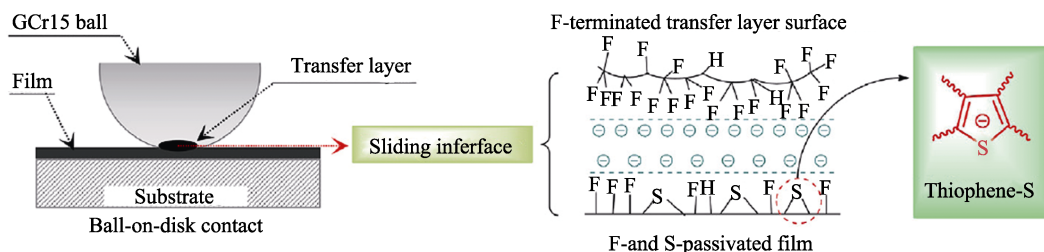


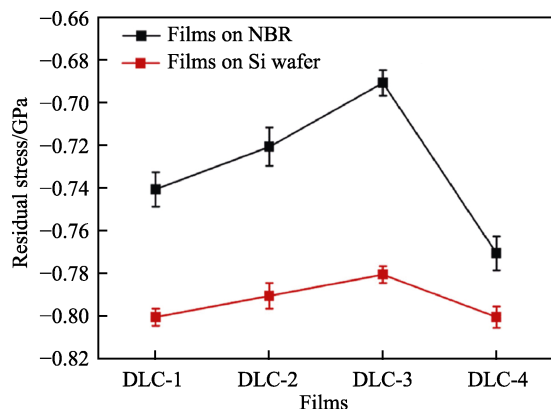
图 3 超低摩擦的滑动界面示意^[13]

Fig.3 Schematic diagram of the sliding interface for achieving ultra-low friction^[13]

1.2 元素掺杂对 DLC 薄膜摩擦学性能的影响

DLC 薄膜中掺杂的非金属元素会与碳原子成键,从而改变 sp^3/sp^2 比例,使得结构发生细微变化,从而提高热稳定性和摩擦学性能,同时薄膜的光电性能和生物相容性也可根据实际应用获得改善。研究氟含量对 DLC 薄膜摩擦学性能的影响发现^[14]:一方面,形成的一CF、—CF₂、—CF₃官能团会提高迁移率,薄膜中空隙减少,致密度上升,表面粗糙度下降;另一方面,C—F 键强度大于 C—H、C—C 键,F 的半径大,使得 C—C 键得到保护,从而降低摩擦系数和磨损率。T. Inoi 等^[15]首次以 CFI 作为前驱体制备了含碘 DLC 薄膜,该膜表面光滑,硬度下降,疏水性能提高。根据第一性原理

研究硫掺杂 DLC 薄膜的摩擦学性能发现^[16],真空中,高含量掺硫(原子数分数为 80%)DLC 薄膜,在弛豫过程中易发生石墨化,致使界面碳原子间产生强附着力,从而失效。从势能面观察,掺硫(原子数分数为 66.7%)DLC 薄膜在滑动过程中表现出明显的低摩擦路径,因此薄膜摩擦小,寿命长。在丁腈橡胶上以 Si 为过渡层制备的 Si 掺杂 DLC 薄膜,具有致密的无柱状结构^[17]。硅中间层提高了薄膜韧性、附着力和耐磨性,相比于丁腈橡胶(摩擦系数为 0.87),摩擦系数下降了 73.5%。这是由于磨损过程中产生了大量的磨屑石墨化,继而转变为易滑动的转移膜,降低了摩擦系数。如图 4 所示,由于硅原子与碳原子呈四面体键合,硅元素掺杂对 DLC 薄膜内应力降低作用不大^[18]。将硼元素掺入非晶碳基质中,易于碳原子形成碳化硼化合物,薄

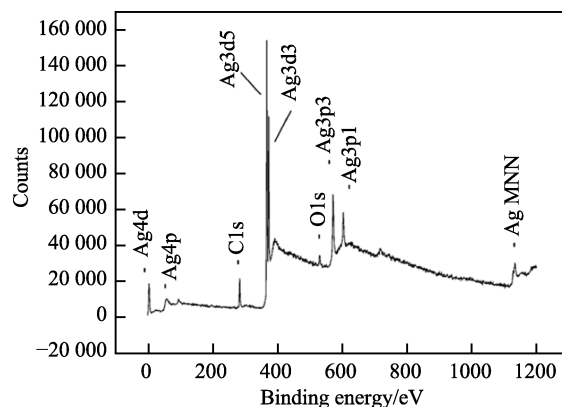
图4 薄膜在丁腈橡胶和硅片上的残余应力^[17]Fig.4 Residual stress of films deposited on NBR and Si wafer substrates^[17]

膜兼具碳化硼的高硬度和 DLC 的低摩擦, 且没有纯碳化硼薄膜的高脆性问题^[19]。掺硼 DLC 薄膜主要通过摩擦加热产生石墨化磨损, 在整个摩擦过程中, 低摩擦的持续依赖高度石墨化的摩擦片在接触区域的耐久度^[20]。即使在摩擦与磨损交互作用的海水中, 掺硼 DLC 薄膜仍保持良好的减摩耐磨效果^[21]。

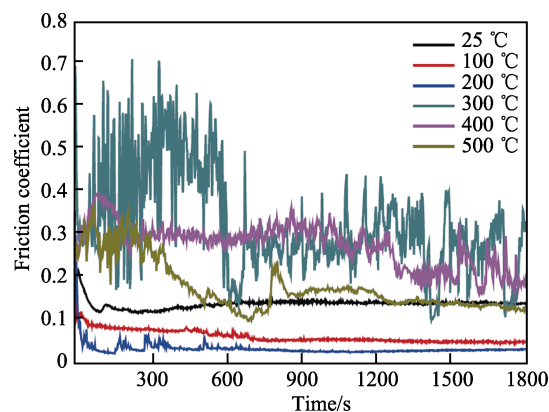
自从 Liu 用第一性原理计算出 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 可能比金刚石还要硬之后, 掀起了一阵研究掺氮碳膜的热潮。采用 PECVD 在单晶硅表面制备掺氮 DLC 薄膜, 虽得不到 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$, 但是氮原子的掺杂仍会改变薄膜各原子的键合状态。随着氮原子的增加, 硬度降低, 摩擦系数先降低、后增加, 可能是氮原子阻碍了转移膜的形成^[22]。同样的^[23], 采用离子注入的形式掺氮也可以提高摩擦和耐磨性等力学性能, 遗憾的是硬度会不可避免地下降。如果以硅氮作为中间层, 薄膜的附着力明显增加, 中间层厚度是决定薄膜性能的关键因素^[24]。当引入 SiN 时, 衬底山谷区域的氮空位中心聚集, 降低了内应力与粗糙度。随着中间层厚度增加, 过量的氮空位中心作为失配缺陷, 会使薄膜粗糙度增大。当中间层厚度在 10 nm 左右时, 薄膜性能最佳。

金属掺入 DLC 薄膜中, 掺杂元素会以固溶、纳米晶或碳化物的形式镶入到非晶碳的交联网络中, 形成纳米晶/非晶复合结构。根据能带理论, 处于高能态的过渡金属元素不能与碳成键。比如, 采用过滤阴极真空电弧法制备的 Ag-DLC 薄膜中 (如图 5 所示), Ag 以金属形式存在, 没有与基体中的 C 结合^[25]。用磁控溅射和离子注入法制备的 Ag-DLC 薄膜中, 也只能观察到非晶态碳和晶态银^[26]。

金属钨掺入非晶碳基结构后, 常以 WC_{1-x} 的形式存在。当 W 含量少时, 形成非晶-纳米晶复合结构, 摩擦系数和磨损率可低至 0.09 和 $6.6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。当 W 含量多时, 呈纳米多层超晶

图5 掺银 DLC 薄膜的 XPS 测量结果^[25]Fig.5 XPS survey spectra of Ag-doped DLC films^[25]

格结构, 此时薄膜中 WC_{1-x} 硬质相增多, 致使薄膜在摩擦过程中不能形成稳定的低剪切转移膜, 削弱了薄膜的自润滑性能^[27]。有学者^[28]成功在不锈钢和单晶硅上制备了 W-DLC 薄膜, 但在不锈钢基体上摩擦系数不稳定, 可能是由于脆性和硬质氧化钨的“滚动效应”。虽然 W-DLC 薄膜对环境气氛不敏感, 但是高温对其摩擦性能影响较大 (如图 6 所示)^[29]。一般情况下, 摩擦系数随着温度的升高而增大。当超过 500 °C, 由于 W-DLC 薄膜中的 W 被氧化成 WO_3 和摩擦诱导石墨化的共同作用, 反而会使摩擦系数变小, 遗憾的是磨损率与温度一直成正比。铬金属具有优异的耐磨性和抗氧化能力, Cr/CrN/CrNC/CrC/Cr-DLC 体系可极大地提高薄膜与钢基体的结合力。若 Cr 作为掺杂元素, 由于薄膜中 sp^3 相的形成不需要压应力去稳定, sp^2 杂化键重排会释放压应力, 所以 Cr 的含量必须控制在一个范围内才能得到低应力、高硬度的 Cr-DLC 薄膜。相关试验也证明了低 Cr 浓度具有较低的摩擦系数和良好的耐磨性^[30]。比如, 当 Cr 的质量分数不大于 11.9% 时, 既能改善 Cr-DLC 薄膜摩擦性能, 又可以大幅度提高其耐腐蚀性能^[31]。利用“从头算”

图6 W-DLC 薄膜在不同温度的摩擦系数变化^[29]Fig.6 Coefficient of friction as a function of time at different temperature^[29]

的方法计算 Cu 掺杂 DLC 薄膜的应力时发现^[32], 在 DLC 膜中掺入铜后, 残余压应力先减小、后增大, 力学性能明显恶化, 较弱的 Cu—C 键及扭曲的键角、键长会降低残余压应力, 但扭曲的 Cu—C 结构和 C—C 键长增多, 致使高残余应力, 这与实验结果一致。采用非平衡磁控溅射方法在氢化丁腈橡胶上制备 Ti-DLC 薄膜, 摩擦系数下降约 80%, 主要是由于 Ti-DLC 的化学惰性 (阻碍涂层与对应物的结合) 和碳基体中石墨团簇的润滑作用^[33]。同时, 摩擦表面易形成 TiO₂ 阻挡层, 提高耐蚀性^[34]。Mo 原子可以作为催化剂促进 DLC 膜中 sp² 位点的形成, 从而降低摩擦系数与硬度。随着 Mo 含量的增加, 会与 C 原子形成 MoC 纳米晶, MoC 纳米颗粒镶嵌在交联的非晶碳中, 有利于抑制硬度与弹性模量的损失^[35]。金属 Al 的掺杂效果与 Mo 相似, 不同的是, Al 掺杂的摩擦系数 (0.055) 与磨损率 ($2.9 \times 10^{-16} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$) 更低^[36]。利用飞秒激光和纳秒激光同时发射双激光束制备不同浓度 Ge 掺杂的 Ge-DLC 薄膜, 硬度保持在 45.4 GPa 以上, 经橡胶

棒摩擦、胶带粘结后, 无破损, 这得益于锆掺杂降低了整体的残余应力^[37]。

近年来, 许多研究人员试图通过双元素掺杂的方法来提高 DLC 薄膜的摩擦学性能。比如 SUN Li-li 等^[38]沉积的 Cu/Cr-DLC 薄膜, 随着沉积温度的升高, 由 CuO 转移膜转变为连续石墨化转移膜, Cr 的碳化物又提高了薄膜硬度与韧性。还有的学者^[39]制备了不同铝钛比例共掺杂的 DLC 薄膜, Al/Ti-DLC 膜的硬度和韧性都有了明显的提高。但随着铝钛比的降低, 摩擦系数和磨损率明显提高, 这与摩擦机理由滑动界面石墨化向悬空键钝化转变有关。如图 7 所示, 当铝钛比由 8.8 变为 5.0 时, 结构石墨化是主要的摩擦机理, 随着铝钛比进一步降低到 3.0, 低摩擦性能主要受悬空键钝化的控制。在钨/钛共掺杂的 DLC 薄膜中, Ti 对摩擦系数无明显影响, 摩擦机理为石墨化和转移膜, 但转移膜又会抑制磨损表面的石墨化^[40]。而对钛硅掺杂 DLC 薄膜进行摩擦试验发现, 转移层发生摩擦诱导石墨化和聚乙炔链 C=C 键双氢化两种摩擦化学过程^[41]。

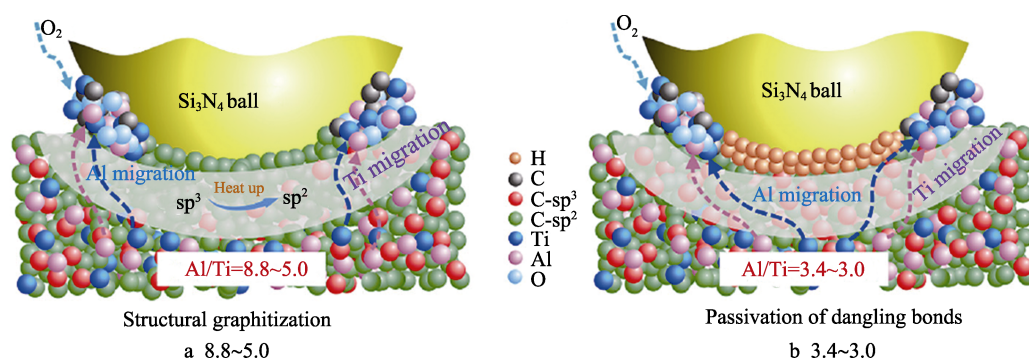


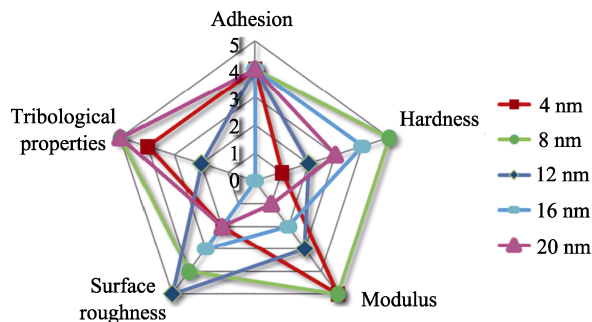
图 7 不同 Al/Ti 比的 Al/Ti-DLC 薄膜与 Si₃N₄ 球的摩擦机理示意^[36]

Fig.7 Schematic diagram of friction mechanism of Al/Ti-DLC film against Si₃N₄ ball under different Al/Ti ratios of (a) 8.8 ~ 5.0 and (b) 3.4 ~ 3.0^[36]

1.3 外部因素对 DLC 薄膜摩擦学性能的影响

除了掺杂元素对 DLC 薄膜性能的影响较大以外, 基体材料、过渡层和应用环境等条件对其性能也都有不同程度的影响。基体材料不仅仅只影响膜基结合力, 更多的是对摩擦学性能的影响。沉积在丁腈橡胶上的 Ti-DLC 薄膜可降低 80.8% 的摩擦系数, 而在聚碳酸酯上的 DLC 薄膜仅可降低 63% 左右, 但在 316L 不锈钢上主要是提高耐磨性能^[33-42]。由于大多数基体材料不易与碳形成化学键, 而且与 DLC 薄膜热膨胀系数差别较大, 因此需要过渡层来镀膜。通常不会引入额外的元素来作为过渡层, 而是采用掺杂元素的碳化物作为过渡层。比如常见的 Ti/TiC/Ti-DLC 体系和 Cr/CrN/CrCN/Cr-DLC 体

系。若基体材料是铝等弱碳金属, 也可适当引入其他元素来提高薄膜性能, 通过离子注入改性和多层化处理在铝合金表面沉积 Ti/TiN/TiCN/TiC/DLC 薄膜, 摩擦系数会大幅度降低, 且不会出现明显剥落^[43]。由于硅与陶瓷基体的硬度和热膨胀系数接近, 常用作陶瓷基体的过渡层。同等试验条件下, 在 Si₃N₄ 陶瓷表面沉积 DLC 薄膜, 以 Si 作为过渡层比 Ti 作为过渡层, DLC 薄膜的磨损率下降 1 个数量级^[44]。过渡层厚度的控制和过渡层的选择同样重要, 在硅基体上沉积不同厚度的 SiN_x 中间层, 薄膜性能如图 8 所示。在厚度为 8、20 nm 时, 薄膜摩擦学性能最优^[24]。除此之外, 过渡层在特殊情况下也许会有其独特的作用, 钛过渡层可显著提高膜基结合力, 也可阻止钴铬合金基体中钴元素限制薄膜中 sp³ 键的形成, 从而提高 DLC 薄膜硬度。

图8 不同 SiN_x 中间层厚度 DLC 薄膜的性能^[24]Fig.8 Properties of DLC films with different SiN_x interlayer thickness^[24]

除了薄膜本身的制备参数以外,不同的应用环境也会使薄膜表现出不同的性能^[45]。一般来说,DLC 薄膜的摩擦系数和磨损率都随着载荷的增加而逐渐增大,这与石墨化和转移膜的形成有关。比如,在 45 钢上制备的 DLC 薄膜,2.5 kg 与 0.5 kg 载荷下的摩擦系数(0.07、0.008)相差近 8 倍^[46]。滑动速度对 DLC 薄膜的影响与载荷影响相反,随着滑动速度的增加,DLC 薄膜的摩擦系数逐渐降低。这主要是由于滑动速度的增加产生局部高温,促进了 DLC 薄膜的石墨化转变^[47]。实际工况下通常会面临高温,DLC 薄膜的热稳定性还有待提高,大部分 DLC 薄膜在 400 °C 就会开始剥落,含氢 DLC 薄膜在 500 °C 以上就会完全转化为石墨。根据应用场合不同,对磨材料可分为陶瓷材料与金属材料。当对磨副是陶瓷材料时,在界面处常发生石墨化转变,摩擦系数与对磨副的晶化程度有关;当对磨副是金属材料时,会在界面处形成大量不连续的转移膜,摩擦系数常与硬度成反比^[48]。在不同湿度下,DLC 薄膜的摩擦学性能有着截然相反的表现。随着湿度的增加,无氢 DLC 薄膜的摩擦系数逐渐降低,是由于水分子使表面自由悬键进一步饱和,弱化粘着作用;随着湿度的增加,含氢 DLC 薄膜的摩擦系数逐渐升高,这是摩擦使 C—H 键转化为 C=O 键,剪切力增大导致的^[49]。由于测试的气氛环境不同,DLC 薄膜摩擦学性能差别很大。水蒸气能加剧摩擦副之间的摩擦化学反应,增大摩擦作用力;氧气使摩擦过程中发生摩擦氧化反应,致使摩擦时粘着力增加,摩擦系数增大;氮气的存在是维系转移膜存在的重要因素;在异丁烷气氛中可保持低摩擦,是由于基团从异丁烷分子的解离中使滑动界面钝化^[50]。

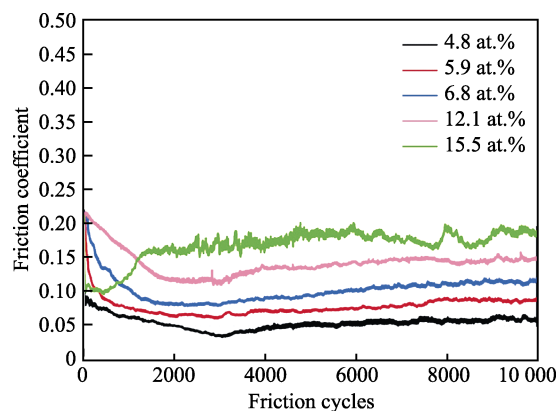
2 类富勒烯薄膜

在非晶碳基薄膜中,通常认为薄膜的高硬度来自于 sp³ 键,而 sp² 键的增加会使薄膜变软^[51]。然

而,FLC 薄膜中 sp² 杂化的碳高度交联,形成三维杂化网络结构,致使薄膜有了高硬度和高弹性。由于石墨层状平面中的 sp² 杂化短键强于金刚石中的 sp³ 杂化键,单层石墨在外力作用下产生滑行而变形,使得弯曲石墨烯镶嵌在非晶网络结构中。这种非晶网络复合结构使得薄膜有了超低的摩擦系数,甚至可以达到超润滑。这种稳定的超润滑性能,使其有望取代二硫化钼成为航空航天必不可少的材料。一些无机材料拥有了这种类富勒烯结构也会表现出低摩擦系数(0.04~0.10)^[52]。通过控制取向、卷曲率和层间交联程度可以调控类富勒烯薄膜的力学性能,通常由氢、掺和氮掺杂来实现。

2.1 氟掺杂类富勒烯薄膜

氟元素的掺入可以使 FLC 薄膜的内部结构发生转变,从而影响薄膜性能,特别是摩擦学行为受到氟含量变化的影响较大。随着氟掺入量的增加,促进组织中 sp² 杂化碳畴的形成,相关的氟碳基团类型和浓度都会发生变化。由于氟原子的单价性和高电负性,只能和一个碳原子结合,形成的 C—F 键从碳网中伸出,破坏了碳的内部微观结构,最终致使结构发生转变。利用高频脉冲等离子增强化学气相沉积技术制备掺氟类富勒烯薄膜,并通过改变 CF₄/CH₄ 的比例来控制氟含量^[53]。研究发现,当氟含量较少时,主要的碳位与临近的碳原子成键,此时薄膜结构由短程有序的一类富勒烯结构组成;随着氟含量的增加,C—F 和 C—CF 键逐步累积,CF₂ 基团开始出现在碳基体中,这些氟基团终止了碳网络,并减少了大的碳环和碳链的形成,使得富勒烯结构变得短程无序。不同氟含量类富勒烯薄膜的摩擦系数变化如图 9 所示。由于薄膜和对磨球表面氧化,在测试开始有一个磨合周期,磨合期均具有较高的摩擦系数。当氧化物耗尽,各曲线过渡到稳态。

图9 不同氟含量类富勒烯薄膜动摩擦系数^[53]Fig.9 Dynamic friction coefficients of F-DLC films with different fluorine contents^[53]

随着氟的原子数分数从 4.8% 提升到 15.5%, 对应稳态的摩擦系数逐渐从 0.052 增加到 0.175。同时磨损率与磨损深度也与氟含量呈正相关关系^[54]。

硬度是影响薄膜耐磨性的主要因素之一。有研究表明, 由于氟的掺入, C—F 键取代了 C—C 键, 致使薄膜应力与硬度降低。利用电压范围较宽的高频单极脉冲电源结合 PECVD 技术对此进行研究发现^[55], 随着衬底偏压的增大, 类富勒烯结构逐渐增多, 且向有序化转变, 层间距与石墨的六边形基面的平面间距吻合为 0.34 nm。在高衬底偏压下, 高

能量轰击 CF_4 , 有利于氟离子的产生, 使氟原子含量不断增加, 从而薄膜硬度增加。这说明掺杂氟不仅有利于平面 sp^2 配位网络扩散到三维, 而且能有效阻止层间滑移。如图 10 所示, 随着衬底偏压的增大, 在非晶态碳基体中可以明显观察到更多的富勒烯类微结构, 这些微结构由弯曲和笔直的石墨平面组成。类富勒烯微观结构具有相对较低的能量, 且其封闭的笼形结构可以消除较多悬空键的边缘增长结构, 因此它赋予薄膜更好的化学惰性和更强的抵抗气体分子吸附的能力。

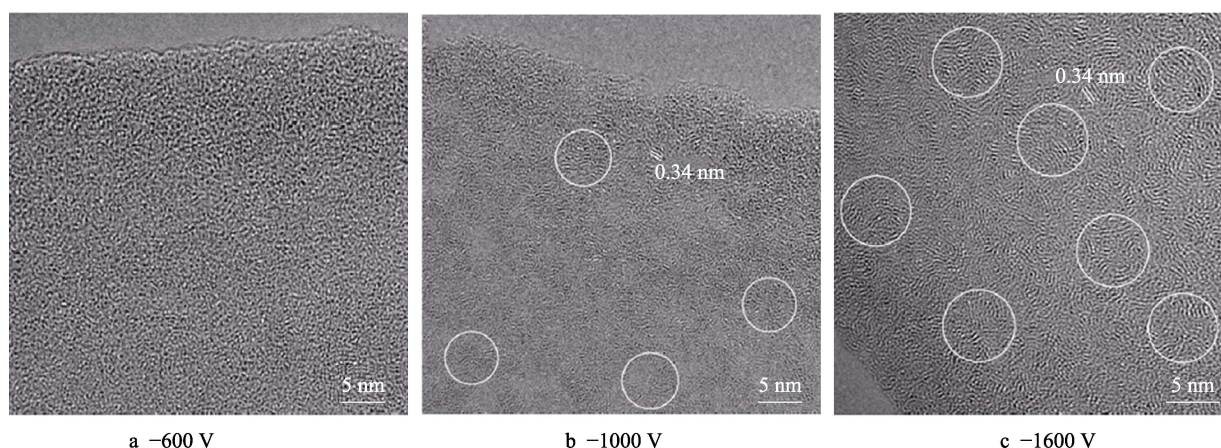


图 10 不同偏压的 F-FLC 薄膜的透射电镜图^[55]

Fig.10 HRTEM plane-view images of F-FLC films deposited at different bias voltages^[55]

2.2 氮掺杂类富勒烯薄膜

在沉积薄膜时, 高温会提高分子 (原子) 的迁移率, 从而更有利于类富勒烯结构的形成, 而氮原子的掺入有可能在较低的沉积温度下就能促使形成类富勒烯结构。冯兴国等^[56]在较低温度下设置温度梯度 (200、250、300、350 $^{\circ}\text{C}$), 用直流反应磁控溅射制备 CN_x 薄膜, 在所有沉积温度下都观察到了类富勒烯结构, 且随着温度的升高, 组织更加致密, 硬度增加。在 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 摩擦系数为 0.41; 温度增加到 350 $^{\circ}\text{C}$ 时, 摩擦系数下降了 54%。这归因于高温下 FL- CN_x 薄膜中类富勒烯微结构含量增多, 使薄膜变得更为致密光滑。同样的, 在 350 $^{\circ}\text{C}$ 下最低的比磨损率 ($4.6 \times 10^{-13} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$) 可归因于硬度的提升。有意思的是^[57], 当 FL- CN_x 薄膜与 440C 钢球为摩擦副时, 在干燥氮气与 40% 相对湿度环境下的摩擦系数相差无几。溅射镀碳基薄膜的表面是不均匀的, 由不同的杂化碳原子 (sp 、 sp^2 和 sp^3) 和悬空键组成。在潮湿空气中滑动时, 悬空键就与氧发生反应, 形成含氧极性基团 (例如 C—O—C、C—OH、C—H 和 C=O), 而水的氢键化倾向使水对表面极性敏感, FL- CN_x 薄膜悬空键较少, 对环境敏感性低 (如图 11)^[58]。相关研究^[59]

也得到了相同的研究结果 (FL- CN_x 薄膜的水吸附能力差, 对环境湿度不敏感), 但是当它与 SiC 球组成摩擦副时, 在干燥氮气环境下的摩擦系数下降 1 个数量级 (约 0.03~0.04), 磨损率无明显变化。这是由于减少了钢球的磨损, 从而降低了摩擦表面的碎片堆积, 形成了类石墨的转移膜, 并由氮促进了石墨平面间层化。低能量的离子束轰击会诱导 FL- CN_x 薄膜的非晶化和结构转变, 为降低摩擦系数提供了新方向^[60]。

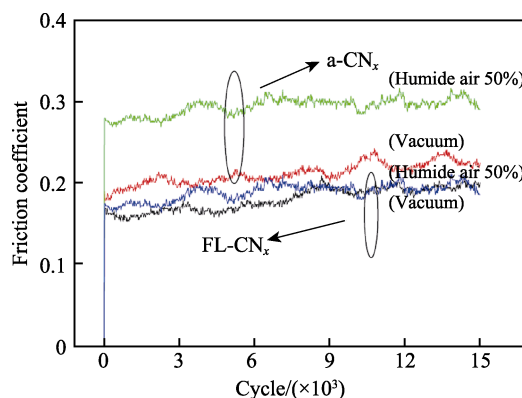


图 11 FL- CN_x 薄膜和 a- CN_x 薄膜在不同大气中的摩擦系数^[58]
Fig.11 Friction coefficients of FL- CN_x and a- CN_x films in different atmospheres^[58]

氮元素的含量在 FL-CN_x 薄膜中起主导作用。采用反应磁控溅射技术,控制通入氩气与氮气的流量(氩气流量为 40 mL/min,氮气流量分别为 5、10、20、30、40 mL/min)来控制氮元素的含量^[61]。当氮气流量为 10 mL/min(即氮气通入比例为 20%)时,薄膜有更好的致密性和弹性恢复系数。这可能是由于此流量下的薄膜具有更多的类富勒烯结构,而类富勒烯结构卷曲面的键长和键角会吸收弹性能,使薄膜具有更好的弹性恢复系数。同样的,此氮气流量下具有最低的摩擦系数(0.10)和磨损率($2.2 \times 10^{-13} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$),这归因于较高硬度使其有最佳的承载能力,类富勒烯结构提高了耐磨性。而采用 5%、10%、30%、50%、100%氮气通入比例,得到了类似结果,但不同的是在 5%下未观察到类富勒烯结构,100%下向无定形的氮化石墨纳米晶转变^[50]。进一步研究氮元素的含量的作用,采用直流磁控溅射技术,把氮气通入比例控制到 13%~19%(标记为 1CN_x, 2CN_x, ..., 7CN_x)^[62],在 3CN_x 和 4CN_x 得到了最高的弹性模量(94%、92%)和硬度(21 GPa、20 GPa)。对所测摩擦系数结果进行线性拟合,得到图 12,样品 3CN_x 和 4CN_x 摩擦系数的降低与 sp³ 键和 C—N 杂化、弹性模量和弹性恢复的增加有关,而 7CN_x 样品的摩擦系数增加与氮原子百分数降低有关。归根到底,类富勒烯薄膜的力学性能取决于类富勒烯结构。在沉积 FL-CN_x 薄膜过程中,C 原子、C 和 N 离子和 C—N 键作为薄膜的前驱体,是类富勒烯结构演化的基本单元。FL-CN_x 薄膜中 sp² C 和 sp² C—N 的减少与 sp³ C—N 的增加、氮比例、前驱体原子位置重排和氮原子的重新分布有很大关系。sp³ C—N 的增加可能是由于双五边形缺陷比单五边形缺陷能量排列更低,使得结构更抗变形,从而具有优异的力学性能^[54]。另外,在薄膜磨损过程中,由局部剪切引起的塑性再杂化而产生的润滑膜使 sp² 含量增加^[63]。

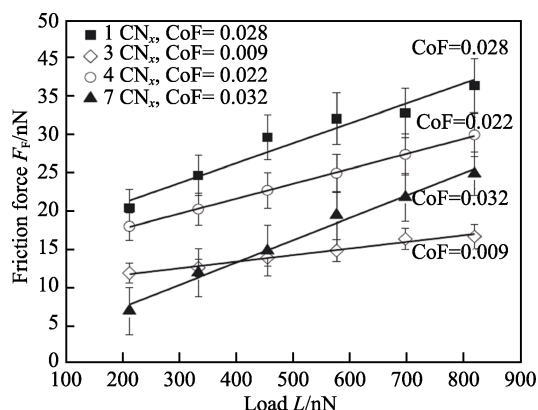
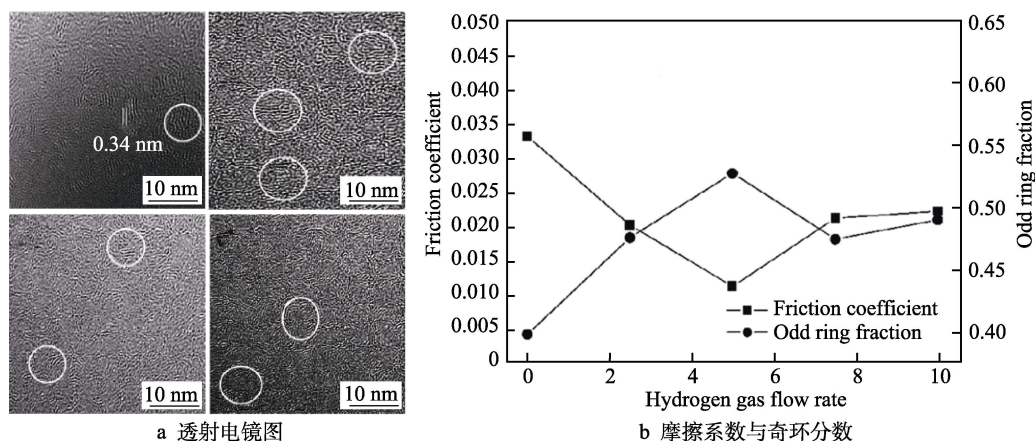


图 12 不同氮含量 FL-CN_x 薄膜的摩擦力与载荷关系^[62]
Fig.12 Friction force vs load of FL-CN_x films with different nitrogen contents^[62]

2.3 氢掺杂类富勒烯薄膜

目前,掺氢是研究类富勒烯薄膜最为普遍的手段,常用化学气相沉积和磁控溅射方法^[64],辅以等离子体、超声波等手段制备掺氢类富勒烯(FL-C:H)薄膜。然而相比于 rf-PECVD 方法得到的 FL-C:H 薄膜的摩擦系数(0.038~0.044),mc-PECVD 方法和 dc-PECVD 方法制备的掺氢类富勒烯薄膜有着更低的摩擦系数(0.018、0.023)^[65],而 mc-PECVD 方法比 dc-PECVD 方法制备的掺氢类富勒烯薄膜具有更好的力学性能。观察发现,直流法容易形成较大的石墨层叠加,脉冲法则倾向于诱导石墨层的曲率和交联程度,每一层的石墨层尺寸都较小,这种差异是低温下薄膜生长系统在很短的脉冲周期内能量最小化的结果^[66]。以 CH₄ 为单一前驱体制备 FL-C:H 薄膜,在 35%湿度下,薄膜的硬度和 FL 结构随 CH₄ 流量的增加而减少,但摩擦系数基本稳定在一个小范围内。这是由于 FL 结构使得活泼悬键 σ 键被钝化,故对 CH₄ 流量表现为不敏感。为了提高 FL-C:H 薄膜的含氢量,可以同时通入 CH₄ 与 H₂。以 CH₄ 通入量 10 mL/min, H₂ 通入量分别为 0、2.5、5、7.5、10 mL/min 制备 FL-C:H 薄膜进行研究^[67],从图 13 中可以看出, H₂ 流量对 FL 结构演变有明显影响。当奇数环较多时,具有较低摩擦系数,而奇数环的分数越高,则认为 FL 结构越多。当 H₂ 流量为 5 mL/min 时,取得了最低摩擦系数和磨损率,此时 FL 结构最多,且存在 sp³ 键及具有平面曲率的石墨原子排列和交联^[66]。对于 FL-C:H 薄膜,FL 结构主要由 sp² 杂化碳原子组成。研究发现,调整氩气的流量可以改变碳膜中 sp³/sp² 的比例,可以用氩气来调节 FL 纳米结构的含量,从而达到调节薄膜摩擦学性能的目的。氩气流量并不是越大越好,是由于氩在碳膜中不能形成化学键,限制了它的最高含量^[68]。随着沉积时间的增加,薄膜摩擦系数下降,均匀性与寿命随之改善^[69]。根据薄膜应用的基体不同,Wang Yan 等^[70]在硅、钢和 Si₃N₄ 基体上沉积了 FL-C:H 薄膜,在硅基体上观察到了叠加的无序石墨化纳米结构,同时硬度增加。与无薄膜钢或 Si₃N₄ 相比,有 FL-C:H 薄膜的钢和 Si₃N₄ 得到了较低摩擦系数(0.026、0.049),并且磨损率大幅降低(分别下降了 56%、60%),这与基体的硬度相关。利用等离子体氮化技术与 PECVD 相结合,可在钢基体上镀膜时引入铁元素,Fe 元素均匀分布在 FL-C:H 薄膜中,可显著提高减摩耐磨性能^[71]。

在实际的应用中,薄膜将面临各种苛刻的工况。对 FL-C:H 薄膜进行氮保护退火处理发现,在 300 °C 退火更有助于获得高硬度和低摩擦系数

图 13 不同氢含量 FL-C:H 薄膜测试结果^[67]Fig.13 Test results of FL-C:H films with different nitrogen contents: a) HRTEM; b) friction coefficient and odd ring fraction^[67]

(0.004), 原因在于退火过程中摩擦系数仅与曲面石墨烯有关, 氢含量的变化可忽略不计。曲面石墨烯在接触面之间进一步形成类富勒烯结构, 降低了摩擦系数。当退火温度低于 300 °C 时, 类富勒烯结构随温度的升高而增加, sp^2 键向 sp^3 键转变, 薄膜硬度增加, 磨损减少; 当退火温度高于 300 °C 时, sp^3 键向 sp^2 键转变, 薄膜开始石墨化。当载荷发生变化时, 有可能促使薄膜由低摩擦向超低摩擦转变。随着载荷从 8 N 增加到 14 N, 摩擦系数从 0.012 降低到了 0.006, 磨损面积减少, 摩擦膜变厚。在较小的尺度下, 磨损表面形成了较为完善的石墨结构, 在高载荷下发生弯曲, 从而在纳米尺度明显减少接触面积, 降低摩擦系数^[72-73]。不同的服役环境对摩擦的影响巨大。如图 14 所示, 在高真空中, 弯曲和交联的类富勒烯结构会减少悬空键, 且摩擦产生的 C—H 键断裂, 通过可逆的键旋转和键角偏转反向转化为洋葱状结构, 这使得薄膜具有良好的耐磨性^[74]。研究薄膜在氮气、氧气和空气三种气氛下的摩擦性能发现^[75], 在氮气气氛中摩擦系数最高, 但磨损率最低, 在氧气气氛中正相反。这归因

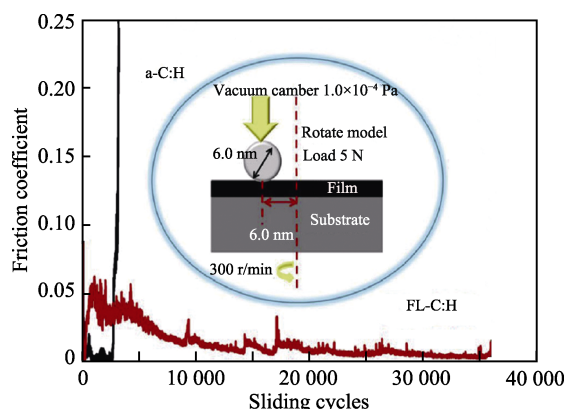
于在 O_2 中, 接触区薄膜表面发生氧化, 破坏了类富勒烯结构, 形成了具有羧基功能的氧化聚合物层。该氧化聚合物层极易发生滑动剪切, 致使摩擦系数降低, 而产生的大量润滑颗粒状磨屑增加了磨损^[76]。

3 石墨烯薄膜

石墨烯是一种单原子厚度的二维材料, 由于其独特的电子、电气、力学和热性能, 在许多不同的领域引起了极大的关注^[77]。除此之外, 石墨烯还是一种优秀的固体润滑剂, 与其他固体润滑剂相比, 石墨烯在各种测试环境下具有极强的耐磨性, 且不会造成任何不良影响。根据层数的不同, 石墨烯薄膜分为单层石墨烯、少层石墨烯 (≤ 10 层) 和多层石墨烯 (> 10 层但 ≤ 20 层)。除此以外, 还有其衍生物氧化石墨烯、氟化石墨烯和以石墨烯为基的复合薄膜。研究表明, 石墨烯不仅能减少摩擦, 还可以通过氟化或氢化等一些改变来增加摩擦。因此, 基本认识石墨烯的摩擦学特性对各种工业应用具有重要意义。

3.1 石墨烯薄膜制备技术的发展

高质量石墨烯薄膜的制备是研究其摩擦学性能的基础。在 CVD 过程中, 通过控制氢气与甲烷流量比, 可控制不同形状的石墨烯晶畴生长。在 550 °C 低温下合成石墨烯时, 氩气的参与有利于 sp^2 杂化方式成键, 形成较大的石墨烯晶畴。通过磁控溅射的方法在 Cu 基体上制备的大面积多层石墨烯薄膜, 在层数较少时摩擦力较高, 而层数超过 20 层后, 摩擦力基本不变。究其原因, 层数少时, 针尖与衬底之间的距离较小, 两者之间的范德华力较强, 从而使摩擦力增大^[78]。用多壁碳纳米管在毛玻璃上摩擦可得到厚度约 2~3 nm 的石墨烯层^[79], 为

图 14 真空中 FL-C:H 薄膜与 a-C:H 薄膜的摩擦系数^[72]Fig.14 Friction behavior of FL-C:H film and a-C:H film in high vacuum environment^[72]

研究提供了新思路,通过控制载荷就可以把石墨烯转移到基体上去。遗憾的是,会有碳纳米管在石墨烯表层的不均匀分布,使得摩擦系数略高(0.6)。氢化非晶碳膜在摩擦诱导下也会产生石墨烯层,但很难保持扁平结构,会卷曲成涡旋结构来降低能量。这与石墨化过程并不相同,形成过程如图15所示。

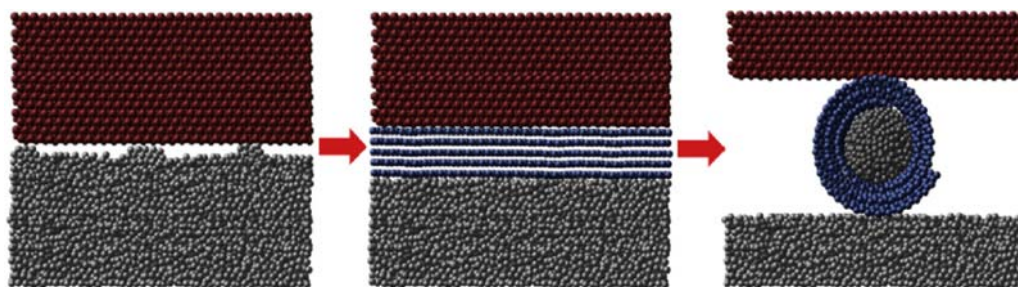


图15 非晶碳摩擦界面机理变化^[80]

Fig.15 Transformation of mechanism of amorphous carbon friction interface^[80]

当石墨烯作为润滑添加剂时,在压力和剪切作用下,剥落程度较高的石墨烯发生重叠和有序变化,会重新恢复到平行于滑动方向的层状摩擦膜^[81]。接触聚焦电子流的方法(如图16所示)可诱导a-C薄与钢球的接触区原位形成纳米石墨烯薄片。在电场力作用下,电子与碳原子碰撞,使其被激发,并重新排列轨道, sp^3 碳原子更容易以较低的成键能量被激发,然后松弛到更稳定的 sp^2 键电子态,从而形成纳米级石墨烯片^[82]。值得一提的是,由于流动电子的方向性,形成的石墨烯薄片垂直排列,以促进电子传导。施加正向电流,使摩擦系数降低了82%,而施加反向电流,摩擦系数下降了91%。采

可分为三个阶段:周期性剪切应力和摩擦加热诱导石墨烯片的形成;石墨烯片边缘活性强,易附着于非晶核表面的悬空键上,引发核壳粒子形成;滑动石墨烯片与非晶态核的三维结构相遇,形成石墨烯纳米卷轴。这种石墨烯纳米卷轴的存在使非晶碳膜摩擦系数(0.05)降低到超低宏观摩擦(0.004)^[80]。

用电泳沉积的方法在Si片上沉积石墨烯薄膜,摩擦系数降低80%以上,不同的施加电压和沉积时间组合,或不同的法向载荷,仅仅会对减摩效果的耐久性产生影响^[83]。也有人用电化学沉积石墨烯薄膜,但沉积效率不高。石墨烯的性能与其层数息息相关,所以在制备过程中控制其层数尤为重要。通过“蚀刻-沉淀”法,在 SiO_2 衬底上溅射沉积Fe-C薄膜,然后在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下用 Cl_2 有选择性地腐蚀Fe,使石墨烯通过碳的沉淀直接生长在 SiO_2 基板上,但其可控层数范围是10~40层^[84]。对于少层或单层石墨烯,在金属基体上采用化学气相沉积可控生长石墨烯,以铜、镍为基体生长的石墨烯质量最优。

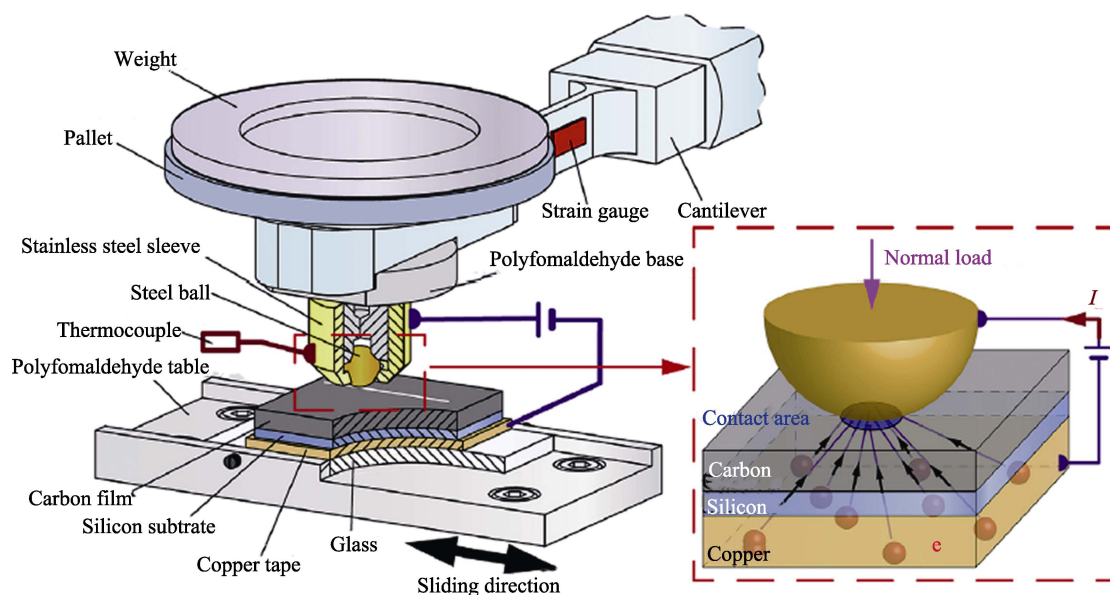


图16 接触聚焦电子流法原理^[82]

Fig.16 Principle of contact focused electron flow method^[82]

溶于镍的碳在冷却过程中析出形成石墨烯薄膜, 而铜只能溶解极少量的碳。石墨烯的形成来源于铜表面催化分解的 CH_4 , 故形成单层石墨烯后, 其生长就会停止, 但要应用到其他材料上, 就涉及到了石墨烯的洁净转移。这个问题也得到了很好的解决^[85], 在基体上预先沉积一层镍层, 气相沉积生长出石墨烯后, 在盐酸溶液中湿法刻蚀镍层和废弃层, 得到石墨烯薄膜。对于耐高温器件, 可预先沉积氧化石墨烯薄膜, 再通过 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 肼蒸气还原成石墨烯薄膜^[86]。

3.2 基体材料对石墨烯薄膜摩擦学性能的影响

由于制备工艺的不断改进和薄膜洁净转移技术的发展, 使得石墨烯薄膜得以应用在更多基体上, 这极大地拓宽了其应用领域。研究表明^[87], 石墨烯在 Si 基体上可显著降低摩擦系数, 单层石墨烯不会随滑动循环次数的增加而逐渐磨损, 只有当某一颗粒导致接触应力足以克服石墨烯的强度才会使该单层被移除, 并且在更高载荷下, 石墨烯亚层中的平面碳原子键可能断裂, 导致双层或多层石墨烯界面发生剪切而磨损。通过将在铜箔上 PECVD 法制备的石墨烯薄膜转移到 SiO_2 基体上重复摩擦^[88], 摩擦系数具有从 0.066~0.087 的周期性, 与晶格的周期性一致。这是由于界面的不可同约性在滑动下使晶格发生极小变形, 但当施加高的法向载荷时, 晶格刚度会被破坏, 不可同约性会由于系统中的错配位错而失效。在不同厚度氧化层的 SiO_2 上, 样品之间的摩擦力存在显著差异, 这归因于底层氧化层中氧缺陷的空穴-声子散射, 声子散射可以消除纳米级摩擦的振动还原, 这提供了石墨烯纳米级摩擦力的潜在可调性^[89]。由于石墨烯与金刚石表面的弱物理吸附作用, 在金刚石基体上的摩擦力略高于 Si/SiO₂ 基体表面石墨烯的摩擦力, 摩擦力变化可分为对数上升、稳态和黏性阻尼增加三个阶段^[90]。在软弹性基体上^[91], 石墨烯的纳米摩擦学性能因弹性变形而增强, 且摩擦力随石墨烯厚度的增加而减小, 并与压痕深度呈次线性关系 (如图 17 所示)。这可用皱缩效应来解释: 由于石墨烯的外平面弯曲刚度较低, 软弹性基体的弹性变形使得石墨烯从基体上部分剥落, 并与尖端结合, 从而形成褶皱, 增大了石墨烯与针尖的接触面积, 较厚石墨烯可以抑制这种皱缩效应。在自配钢表面的石墨烯薄膜可使磨损降低 3~4 个数量级, 摩擦系数降低 60%。这表明石墨烯薄膜的钝化作用不仅有助于减少腐蚀, 而且还提供了易剪切功能, 从而减少了摩擦^[92]。其缺点也很明显, 需要在运行期间不断地补

充石墨烯供应, 而且要求氮气保护, 防止石墨烯氧化。石墨烯在 201 不锈钢上可有效降低 80% 的摩擦系数, 并且仅发生 1/28 的磨损, 通常认为基体未磨损, 而只是发生了轻微变形。通过透射电镜发现, 石墨烯薄膜在摩擦过程中会部分转变成类金刚石结构, 这降低了摩擦系数, 也限制了石墨烯的层间滑移^[93]。有学者^[94]提出了石墨烯薄膜的长时间低摩擦磨损机理: 高湿度氛围下, 高含水率可以稳定并保护石墨烯的蜂巢网不受碳悬浮键水离解化学吸附的破坏, 并且摩擦过程中纹理内存储的石墨烯不断地被释放出来提供低剪切应力。可直接采用化学气相沉积在铜基体上沉积石墨烯, 其摩擦系数随层数的增加而减小, 但受初始均匀性与缺陷量的限制^[95]。高真空中, 石墨烯在 DLC 薄膜上被分割成小片重叠, 从而更有利于剪切, 石墨烯薄膜之间也会夹有一些颗粒, 有助于层间滑动。对于在摩擦中发生氧化而磨损的陶瓷类基体 (如碳化硅), 石墨烯优异的化学惰性可保护其在摩擦激活作用下不被氧化^[96-97]。石墨烯薄膜的应用受限于其与基体材料常为弱物理吸附, 通过 DET 方法发现, 应变和掺杂原子有望调整石墨烯表面的拓扑结构, 但在原始石墨烯中引入氮原子和空位缺陷并不会显著影响碳氢化合物与石墨烯之间的吸附机制^[98-99]。

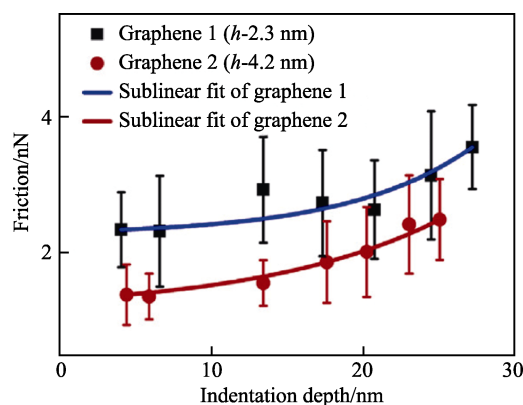


图 17 不同厚度的石墨烯在不同压痕深度下的摩擦力^[92]
Fig.17 Friction of different thickness of graphene at different indentation depth^[92]

3.3 石墨烯基复合薄膜的摩擦学性能

石墨烯除了本身优异的性能以外, 与其他减摩耐磨材料配比组合, 也可极大地提高其摩擦学性能。通过溶胶-凝胶技术制备 TiO_2 /石墨烯陶瓷薄膜, 石墨烯镶嵌在膜表面及其层间, 摩擦过程中会填充到磨损处, 增加耐磨性^[100]。进一步进行退火处理研究发现^[101], 石墨烯未被氧化, 退火后薄膜摩擦系数明显下降, 并与层数息息相关。三层膜时, 摩擦系数最小。主要是层数过多, 粗糙度和裂纹会

叠加。在 PTFE 中, 石墨烯的径厚比较大, 能在滑动中阻止摩擦引起的再撕裂, 同时以转移膜形式来实现减摩效果^[102]。通过将石墨烯复合到 SBR/NR 材料中发现, 石墨烯薄膜的不均匀分布, 限制了高分子链在橡胶中的迁移率, 导致高分子链的高储存模量和低滞后损耗, 这也仅仅提高了耐磨性, 对摩擦系数无明显影响^[103]。采用原位聚合法制备 PI/石墨烯复合薄膜, 由于石墨烯与 PI 矩阵有良好的分散性和强界面相互作用, 使抗拉强度增加了 38.2%^[104]。通过对不同载荷下石墨烯/四方氧化锆复合材料的摩擦行为研究发现, 较低载荷下, 磨损由微磨损和塑性变形引起, 而在高载荷下, 微破裂和晶粒拉出, 磨损碎片在表面形成部分覆盖的沉积层, 限制了磨损的程度^[105]。石墨烯和金属的复合方式与非金属不同, 通常石墨烯的褶皱结构有利于纳米铜的生长。在摩擦过程中, Cu/石墨烯表面的纳米铜像小的“滚动轴承”一样, 减小摩擦阻力。在 10 N 载荷下, 磨损率降低 50%^[106]。石墨烯与银复合易团聚, 影响弱的界面结合, 但也会略微降低磨损。在钛箔上用 PECVD 方法沉积的 TiC/石墨烯复合薄膜, 退火后, 发现保持了较高的屈服强度, 在维持稳定强度的情况下, 表面硬度可提高至钛箔的 2 倍。这主要归因于 TiC 层, 用纸擦拭后, Ti/TiC/石墨烯的颜色变得很浅, 这说明 Ti 与 TiC 的结合力大于 TiC 与石墨烯的结合力^[107]。石墨烯薄膜虽然性能优异, 但低的结合力一直是个困扰其应用的问题。通过在不同湿度环境下测试环氧树脂-石墨烯-MoS₂ 的摩擦学性能发现^[108], 二元环氧-MoS₂ 与水分子反应出现粘滑现象, 而石墨烯的加入限制了其与周围水分子的反应, 从而限制粘滑现象, 并填补粗糙度之间的空白连接, 通过负载分布在大的接触区域来降低表面磨损。与此同时, 石墨烯的加入形成的功能化摩擦膜(如图 18 所示)的协同作

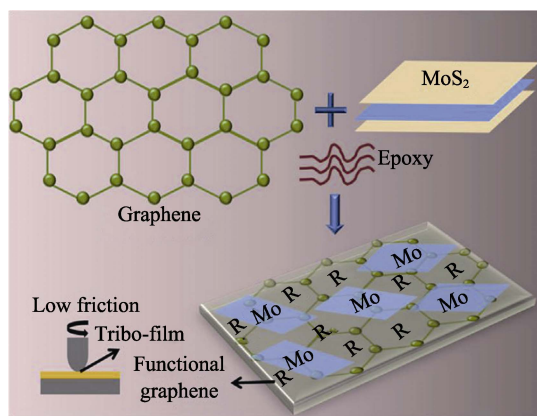


图 18 功能化石墨烯摩擦膜示意^[108]

Fig.18 Schematic representation of functional graphene in the form of tribo-films^[108]

用降低了接触滞后, 实现低摩擦特性。石墨烯与 WC/Co 复合可降低约 30% 的摩擦系数, 但耐磨性能差, 这源自石墨烯在 WC 表面形成润滑膜, 但被磨损磨出聚集后, 难以形成大范围连续的润滑膜^[109]。

4 结语

碳基固体润滑薄膜对于提高机械服役寿命具有重要意义。本文虽对几种常用碳基润滑薄膜的制备、改性、应用和减摩抗磨机理进行了介绍, 但是仍有一系列问题存在:

1) 人们对 DLC 薄膜的研究较深, 包括磨损机理、过渡层、外界因素影响等都有了详细的研究, 也得到了部分应用, 但是磨损机理尚未统一, 需进一步进行理论计算与实验探究。如对环境气氛的敏感性限制其广泛应用, 在水、油润滑下的研究还不够完善。

2) 类富勒烯薄膜中的弯曲石墨烯结构使得薄膜兼顾高硬度与低摩擦系数, 但是由于目前只能对其进行非金属元素的可控掺杂, 结合力和耐磨性急需提高, 对其在不同载荷、摩擦副、气氛等条件下的摩擦学性能还没有系统地考察。笔者认为应细化制备工艺, 做到金属掺杂的可控成膜, 另对其进行全方位系统地性能考察, 扩展其应用范围。

3) 石墨烯薄膜在短短十几年间由第一次成功制备到作为润滑添加剂的广泛应用, 发展速度不可谓不快, 但是对于在任意基体上的可控层数大面积制备、膜基结合力和耐磨性等问题还未解决, 对其成键方式、减摩机理的研究还不够细致, 这些都需要进行更深入的研究。

参考文献:

- [1] MIN Juey Yee, MUBARAK N M, ABDULLAH E C, et al. Carbon nanomaterials based films for strain sensing application—A review[J]. Nano-structures & nano-objects, 2019, 18: 100312-100327.
 - [2] SHEIDA Shahnazar, SAMIRA Bagheri, SHARIFAH Bee Abd Hamid. Enhancing lubricant properties by nanoparticle additives[J]. International journal of hydrogen energy, 2016, 41(4): 3153-3170.
 - [3] 司洪娟, 徐滨士, 王海斗. 空间技术用固体润滑薄膜及实验装置研究[C]// 全国青年摩擦学学术会议论文集. 长沙: 中国机械工程学会, 2009: 445-450.
- SI Hong-juan, XU Bin-shi, WANG Hai-dou. Solid lubrication film and experimental equipment for space technology[C]// National Youth Tribology Academic Conference. Changsha: Chinese Mechanical Engineering Society, 2009: 445-450.

- [4] SHEN Yong-qing, ZHOU Han, WANG Hao-qi, et al. Tribological behavior of diamond-like carbon coatings with patterned structure deposited by the filtered cathodic vacuum arc[J]. *Thin solid films*, 2019, 685: 123-130.
- [5] LIU Y, ERDEMIR A, MELETIS E I. An investigation of the relationship between graphitization and frictional behavior of DLC coatings[J]. *Surface & coatings technology*, 1996, 86-87: 564-568.
- [6] ANDERSSON J, ERCK R A, ERDEMIR A. Friction of diamond-like carbon films in different atmospheres[J]. *Wear*, 2003, 254(11): 1070-1075.
- [7] YANG Y, YAN M F, ZHANG Y X. Tribological behavior of diamond-like carbon in-situ formed on Fe₃C-containing carburized layer by plasma carburizing[J]. *Applied surface science*, 2019, 479: 482-488.
- [8] ENKE K, DIMIGE H, HUBSC H. Frictional properties of diamondlike carbon layers[J]. *Applied physics letters*, 1980, 36(4): 291-292.
- [9] ERDEMIR A, FENSKE G R, TERRY J, et al. Effect of source gas and deposition method on friction and wear performance of diamond like carbon films[J]. *Surface & coatings technology*, 1997, 94-95: 525-530.
- [10] LIU H, TANAKA A, KUMAGAI T. Influence of sliding mating materials on the tribological behavior of diamond-like carbon films[J]. *Thin solid films*, 1999, 352(1-2): 145-150.
- [11] LIU H, TANAKA A, UMEDA K. The tribological characteristics of diamond-like carbon films at elevated temperatures[J]. *Thin solid films*, 1999, 346(1-2): 162-168.
- [12] ERDEMIR A, BINDAL C, FENSKE G R, et al. Characterization of transfer layers forming on surfaces sliding against diamond-like carbon[J]. *Surface & coatings technology*, 1996, 86-87: 692-697.
- [13] WANG Fu, WANG Li-ping, XUE Qun-ji. Fluorine and sulfur co-doped amorphous carbon films to achieve ultra-low friction under high vacuum[J]. *Carbon*, 2016, 96: 411-420.
- [14] 魏利, 张斌, 曹忠跃, 等. 氟含量对类金刚石薄膜结构及摩擦学性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2013, 26(2): 66-71.
- WEI Li, ZHANG Bin, CAO Zhong-yue, et al. Effect of fluorine content on structure and tribological properties of diamond-like carbon films[J]. *China surface engineering*, 2013, 26(2): 66-71.
- [15] INOI T, BABA K, FLEGE S, et al. Preparation of iodine containing diamond-like carbon films by trifluoriodomethane[J]. *Materials letters*, 2018, 215: 68-70.
- [16] ZHANG Ren-hui, PU Ji-bin, YANG Ying-chang, et al. Probing the frictional properties of sulfur-doped diamond-like carbon films under high vacuum by first-principles calculations[J]. *Applied surface science*, 2019, 481: 1483-1489.
- [17] LI Qiang, BAI Chang-ning, GONG Zhen-bin, et al. Microstructure, adhesion and tribological behaviors of Si interlayer/Si doping diamond-like carbon film developed on nitrile butadiene rubber[J]. *Diamond & related materials*, 2019, 92: 208-218.
- [18] ROGER Jagdish Narayan. Laser processing of diamond-like carbon—metal composites[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 245(1-4): 420-430.
- [19] REN Zhen-cheng, QIN Hai-feng, DONG Ya-lin, et al. A boron-doped diamond like carbon coating with high hardness and low friction coefficient[J]. *Wear*, 2019, 436-437: 1-9.
- [20] ECKARDT T, BEWLOGUA K, KOLK G V D, et al. Improving tribological properties of sputtered boron carbide coatings by process modifications[J]. *Surface & coatings technology*, 2000, 126(1): 69-75.
- [21] 刘健, 曹磊, 万勇, 等. 硼掺杂 DLC 薄膜在海水环境中的腐蚀磨损性能[J]. *表面技术*, 2019, 48(8): 247-257.
- LIU Jian, CAO Lei, WAN Yong, et al. Corrosive wear properties of boron-doped diamond-like carbon films in seawater environment[J]. *Surface technology*, 2019, 48(8): 247-257.
- [22] 王成兵, 王舟, 张俊彦. 含氮类金刚石薄膜的力学和摩擦学性能的研究[J]. *摩擦学学报*, 2012, 32(1): 59-63.
- WANG Cheng-bing, WANG Zhou, ZHANG Jun-yan. Mechanical and tribological properties of nitrogenated diamond-like carbon films[J]. *Tribology*, 2012, 32(1): 59-63.
- [23] TAKASHI K, HIDEKAZU Y, SETSUO N, et al. Plasma based nitrogen ion implantation to hydrogenated diamond-like carbon films[J]. *Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms*, 2018, 433: 87-92.
- [24] CHEN Qing-yun, CHEN Zeng, MING Xu, et al. Effect of SiN_x interlayer thickness on adhesion and friction properties of diamond-like carbon films[J]. *Surface & coatings technology*, 2019, 94: 186-193.
- [25] KWOK S C H, ZHANG W, WAN G J, et al. Hemocompatibility and anti-bacterial properties of silver doped diamond-like carbon prepared by pulsed filtered cathodic vacuum arc deposition[J]. *Diamond & related materials*, 2007, 16(4-7): 1353-1360.
- [26] BABA K, HATADA R, FLEGE S, et al. Preparation and antibacterial properties of Ag-containing diamond-like carbon films prepared by a combination of magnetron sputtering and plasma source ion implantation[J]. *Vacuum*, 2013, 89(4): 179-184.
- [27] 许伟, 周克崧, 林松盛, 等. 含氢掺钨类金刚石薄膜微结构演变及其力学与摩擦学性能[C]// 粤港澳大湾区真空科技创新发展论坛暨 2018 年广东省真空学会学术年会会议论文集. 肇庆: 广东省真空学会, 2018: 132-144.
- XU Wei, ZHOU Ke-song, LIN Song-sheng, et al. Microstructure evolution and mechanical and tribological properties of hydrogen-doped tungsten diamond-like films [C]// *Vacuum Technology Innovation and Development BBS and 2018 Guangdong Vacuum Society Annual Con-*

- ference. Zhaoqing: Guangdong Vacuum Society Guangdong Vacuum Society, 2018: 132-144.
- [28] TAKENO Takeno, TOSHIFUMI Sugawara, HIROYUKI Miki, et al. Deposition of DLC film with adhesive W-DLC layer on stainless steel and its tribological properties[J]. *Diamond & related materials*, 2009, 18(5-8): 1023-1027.
- [29] 许伟, 代明江, 林松盛, 等. 掺 W 类金刚石薄膜的高温摩擦学行为[J]. *摩擦学学报*, 2017, 37(3): 379-386.
XU Wei, DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng, et al. High temperature tribological behavior of W-doped diamond-like carbon films[J]. *Tribology*, 2017, 37(3): 379-386.
- [30] DAI W, WU G, WANG A. Preparation, characterization and properties of Cr-incorporated DLC films on magnesium alloy[J]. *Diamond & related materials*, 2010, 19(10): 1307-1315.
- [31] 陈美容, 曾宪光, 孙德恩, 等. Zr 掺杂类金刚石薄膜摩擦性能及耐腐蚀性能的影响[J]. *表面技术*, 2017, 46(6): 138-142.
CHEN Mei-rong, ZENG Xian-guang, SUN De-en, et al. Effects on tribological properties and corrosion resistance of Zr-doped DLC films[J]. *Surface technology*, 2017, 46(6): 138-142.
- [32] LI X, KE P, WANG A. Stress reduction of Cu-doped diamond-like carbon films from ab initio calculations[J]. *AIP advances*, 2015, 5(1): 1-9.
- [33] BUI X L, PEI Y T, HOSSON De J Th M. Magnetron reactively sputtered Ti-DLC coatings on HNBR rubber: The influence of substrate bias[J]. *Surface & coatings technology*, 2008, 202: 4939-4944.
- [34] NATTHAPHONG Konkhunthot, PAT Photongkam, PORNWASA Wongpanya. Improvement of thermal stability, adhesion strength and corrosion performance of diamond-like carbon films with titanium doping[J]. *Applied surface science*, 2019, 469: 471-486.
- [35] LI Ji, LI Hong-xuan, ZHAO Fei, et al. Microstructure and mechanical properties of Mo/DLC nanocomposite films [J]. *Diamond & related materials*, 2008, 17(11): 1949-1954.
- [36] 周升国, 王立平, 薛群基. 磁控溅射 Al 靶功率对类金刚石薄膜结构和摩擦学性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2011, 31(3): 102-108.
ZHOU Sheng-guo, WANG Li-ping, XUN Qun-ji. Effect of Al target power of magnetron sputtering on the structure and tribological properties of diamond-like carbon films[J]. *Tribology*, 2011, 31(3): 102-108.
- [37] LU Y, HUANG G, GUO Y, et al. Diamond-like carbon film with gradient germanium-doped buffer layer by pulsed laser deposition[J]. *Surface & coatings technology*, 2018, 337: 290-295.
- [38] SUN Li-li, ZUO Xiao, GUO Peng, et al. Role of deposition temperature on the mechanical and tribological properties of Cu and Cr co-doped diamond-like carbon films [J]. *Thin solid films*, 2019, 678: 16-25.
- [39] ZHOU Yong, GUO Peng, SUN Li-li, et al. Microstructure and property evolution of diamond-like carbon films co-doped by Al and Ti with different ratios[J]. *Surface & coatings technology*, 2019, 361: 83-90.
- [40] ZHANG Shao-jun, YUE Wen, KANG Jia-jie, et al. Ti content on the tribological properties of W/Ti-doped diamond-like carbon film lubricating with additives[J]. *Wear*, 2019, 430-431: 137-144.
- [41] 姜金龙, 黄浩, 陈娣, 等. 钛硅多元掺杂类金刚石薄膜在不同气氛环境下的摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2013, 33(5): 31-37.
JIANG Jin-long, HUANG Hao, CHEN Di, et al. Tribological properties of Ti, Si doped diamond-like carbon film in different atmosphere[J]. *Tribology*, 2013, 33(5): 31-37.
- [42] WANG Y, CAO X, ZHANG Z, et al. Formation and wear performance of diamond-like carbon films on 316L stainless steel prepared by cathodic plasma electrolytic deposition[J]. *Diamond & related materials*, 2019, 95: 135-140.
- [43] XU M, CAI X, LIU Y, et al. Tribological properties of graded diamond-like carbon films on Ti ion-implanted aluminum substrate[J]. *Diamond & related materials*, 2008, 17(11): 1844-1849.
- [44] WANG Yong-xin, WANG Li-ping, XUN Qun-ji. Improving the tribological performances of graphite-like carbon films on Si₃N₄ and SiC by using Si interlayers[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(23): 10246-10253.
- [45] KAZUNORI Iga, AKINORI Oda, HIROYUKI Kousaka, et al. Formation of diamond-like carbon film using high-power impulse magnetron sputtering[J]. *Thin solid films*, 2019, 672: 104-108.
- [46] 王庆良, 孙彦敏, 张磊. PECVD 法制备类金刚石薄膜的摩擦学性能[J]. *材料研究学报*, 2011, 25(1): 73-78.
WANG Qing-liang, SUN Yan-min, ZHANG Lei. Tribological properties of diamond-like carbon films deposited by PECVD[J]. *Chinese journal of materials research*, 2011, 25(1): 73-78.
- [47] JIANG J R, ARNELL R D. The effect of sliding speed on wear of diamond-like carbon coatings[J]. *Wear*, 1998, 218: 223-231.
- [48] CHU P K, LI M. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films[J]. *Materials chemistry and physics*, 2006, 96(2-3): 253-277.
- [49] WANG Xia, WANG Peng, ZHANG Bin, et al. The tribological properties of fullerene-like hydrogenated carbon (FL-C:H) film under different humidity conditions[J]. *Tribology transactions*, 2009, 52(3): 354-359.
- [50] CHEN Lin, WANG Jing-jing, SHANG Lun-lin. Gas phase lubrication on diamond-like carbon film: Tribochemical reactions under isobutane condition[J]. *Tribology international*, 2019, 133: 152-159.
- [51] 王霞, 王鹏, 张斌, 等. 类富勒烯碳基薄膜及其摩擦学研究进展[C]// 2009 年全国青年摩擦学学术会议论文

- 集. 长沙: 中南大学, 2009: 4-9.
- WANG Xia, WANG Peng, ZHANG Bin, et al. Progress in the study of fullerene-like carbon based films and their tribology[C]// Proceedings of 2009 National Youth Tribology Academic Conference. Changsha: Central South University, 2009: 4-9.
- [52] ALBERDI A, HATTO P, BEATRIZ Diaz, et al. Tribological behavior of nanocomposite coatings based on fullerene-like structures[J]. Vacuum, 2011, 85(12): 1087-1092.
- [53] WANG J, ZHANG K, ZHANG L F, et al. Influence of structure evolution on tribological properties of fluorine-containing diamond-like carbon films: From fullerene-like to amorphous structures[J]. Applied surface science, 2018, 457: 388-395.
- [54] WANG Yan, LING Xiao, WANG Yong-fu, et al. Probing the effect of doped F and N on the structures and properties of fullerene-like hydrogenated carbon films[J]. Diamond & related materials, 2017, 79: 32-37.
- [55] WANG J, LIANG A, WANG F, et al. Controllable preparation of fluorine-containing fullerene-like carbon film[J]. Applied surface science, 2016, 370: 291-296.
- [56] 冯兴国, 杨拉毛草, 周晖, 等. 温度对类富勒烯碳氮薄膜微观结构与摩擦学性能的影响[J]. 润滑与密封, 2017, 42(11): 13-18.
- FENG Xing-guo, YANG La-mao-cai, ZHOU Hui, et al. Influence of depositing temperature on structure and tribological properties of fullerene-like CN_x thin films[J]. Lubrication engineering, 2017, 42(11): 13-18.
- [57] VOEVODIN A A, JONES J G, BACK T C, et al. Comparative study of wear-resistant DLC and fullerene-like CN_x coatings produced by pulsed laser and filtered cathodic arc depositions[J]. Surface & coatings technology, 2005, 197(1): 116-125.
- [58] LIU D G, TU J P, GU C D, et al. Synthesis, structure and mechanical properties of fullerene-like carbon nitride films deposited by DC magnetron sputtering[J]. Surface & coatings technology, 2010, 205(7): 2474-2482.
- [59] BROITMAN E, PUSHKAREV V V, GELLMAN A J, et al. Water adsorption on lubricated fullerene-like CN_x films[J]. Thin solid films, 2006, 515(3): 979-983.
- [60] CZIGANY Z S, NEIDHARDT J, BRUNELL I F, et al. Imaging of fullerene-like structures in CN_x thin films by electron microscopy; sample preparation artefacts due to ion-beam milling[J]. Ultramicroscopy, 2003, 94(3-4): 163-173.
- [61] 冯兴国, 杨拉毛草, 周晖, 等. 氮气流量对类富勒烯碳氮薄膜结构及力学性能的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 236-243.
- FENG Xing-guo, YANG La-mao-cai, ZHOU Hui, et al. Effects of N_2 gas flow on microstructure and mechanical property of fullerene-like CN_x films[J]. Surface technology, 2018, 47(2): 236-243.
- [62] FLORES-RUIZ F J, ENRIQUEZ-FLORES C I, CHINASTILLO F, et al. Nanotribological performance of fullerene-like carbon nitride films[J]. Applied surface science, 2014, 314: 193-198.
- [63] FLORES-RUIZ F J, TUCKERB M D, BAKOGLIDISB K D, et al. Micro-tribological performance of fullerene-like carbon and carbon-nitride surfaces[J]. Tribology international, 2018, 128: 104-112.
- [64] WANG P, WANG X, ZHANG B, et al. Formation of hydrogenated amorphous carbon films containing fullerene-like structures[J]. Journal of non-crystalline solids, 2009, 355(34-36): 1742-1746.
- [65] 吴坤尧, 宗彦旭, 赵更锐, 等. 类富勒烯碳基薄膜与 Al_2O_3 对偶球的摩擦学性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(6): 140-149.
- WU Kun-yao, ZONG Yan-xu, ZHAO Geng-rui, et al. Wear behavior of fullerene-like hydrogenated carbon film sliding against Al_2O_3 ball[J]. New chemical materials, 2017, 45(6): 140-149.
- [66] WANG Yong-fu, GA Kai-xiong, WANG Qi, et al. The correlation between nano-hardness and elasticity and fullerene-like clusters in hydrogenated amorphous carbon films[J]. Chemical physics letters, 2018, 692: 258-263.
- [67] WANG Y, GUO J, GAO K, et al. Understanding the ultra-low friction behavior of hydrogenated fullerene-like carbon films grown with different flow rates of hydrogen gas[J]. Carbon, 2014, 77: 518-524.
- [68] GUO J, WANG Y, LIANG H, et al. Mechanical properties and tribological behavior of fullerene-like hydrogenated carbon films prepared by changing the flow rates of argon gas[J]. Applied surface science, 2015, 364: 288-293.
- [69] 付宇, 路阳, 杨效田, 等. 沉积温度对钢球表面含氢碳薄膜结构和摩擦学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(4): 113-121.
- FU Yu, LU Yang, YANG Xiao-tian, et al. Effects of deposition temperature on structure and tribological properties of hydrogenated carbon films on steel balls[J]. China surface engineering, 2018, 31(4): 113-121.
- [70] WANG Yan, LING Xiao, WANG Yong-fu, et al. The tribological behaviors between fullerene-like hydrogenated carbon films produced on Si substrates, steel and Si_3N_4 balls[J]. Tribology international, 2017, 115: 518-524.
- [71] WANG Yong-fu, YUE Zhao-fan, WANG Yan, et al. Synthesis of fullerene-like hydrogenated carbon films containing iron nanoparticles[J]. Materials letters, 2018, 219: 51-54.
- [72] 吴坤尧, 孟志新, 李兆, 等. 低摩擦长寿命类富勒烯碳基薄膜的制备及其摩擦学特性[J]. 材料导报, 2018, 32(4): 559-562.
- WU Kun-yao, MENG Zhi-xin, LI Zhao, et al. Synthesis of low-friction fullerene-like carbon film and its frictional characteristics[J]. Materials review, 2018, 32(4): 559-562.
- [73] YUE Zhao-fan, WANG Yong-fu, ZHANG Jun-yan. Microstructure changes of self-mated fullerene-like hydro-

- generated carbon films from low friction to super-low friction with the increasing normal load[J]. *Diamond & related materials*, 2018, 88: 276-281.
- [74] SONG Hui, CHEN Jie, LIU Zhi-yong, et al. Fullerene-like nanostructure induced excellent friction behavior in high vacuum environment for hydrogenated carbon film [J]. *Vacuum*, 2017, 143: 36-39.
- [75] WANG Xia, WANG Peng, YANG Sheng-yong, et al. Tribological behaviors of fullerene-like hydrogenated carbon (FL-C:H) film in different atmospheres sliding against Si_3N_4 ball[J]. *Wear*, 2008, 265(11): 1708-1713.
- [76] WANG Peng, WANG Xia, ZHANG Bin, et al. Structural, mechanical and tribological behavior of fullerene-like carbon film[J]. *Thin solid films*, 2010, 518(21): 5938-5943.
- [77] 梁宇, 陈凯锋, 黄从树, 等. 石墨烯在功能涂料中的应用研究进展[J]. *装备环境工程*, 2019, 16(8): 95-101.
LIANG Yu, CHEN Kai-feng, HUANG Cong-shu, et al. Application research progress of graphene functional coatings[J]. *Equipment environmental engineering*, 2019, 16(8): 95-101.
- [78] 陈雷明, 徐斌, 张新月, 等. 磁控溅射制备多层石墨烯及其微观摩擦学性能[J]. *功能材料*, 2014, 45(15): 15055-15059.
CHEN Lei-ming, XU Bin, ZHANG Xin-yue, et al. Magnetron sputtering prepared multilayer graphene and its micro-tribological properties[J]. *Functional materials*, 2014, 45(15): 15055-15059.
- [79] CHEN Jin-tao, CHEN Li-qing, ZHANG Zhao-hui, et al. Graphene layers produced from carbon nanotubes by friction[J]. *Carbon*, 2012, 50(5): 1934-1941.
- [80] GONG Zhen-bin, SHI Jing, ZHANG Bin, et al. Graphene nano scrolls responding to super low friction of amorphous carbon[J]. *Carbon*, 2017, 116: 310-317.
- [81] ZHAO Jun, MAO Jun-yuan, LI Ying-ru, et al. Friction-induced nano-structural evolution of graphene as a lubrication additive[J]. *Applied surface science*, 2018, 434: 21-27.
- [82] SUN Kun, FAN Xue, ZHANG Wei-qiang, et al. Contact-focusing electron flow induced nanosized graphene sheets formation in amorphous carbon film for fast low-friction[J]. *Carbon*, 2019, 149: 45-54.
- [83] HONG Hong, CHEN Su-lin, CHEN Xi, et al. Study on the friction reducing effect of graphene coating prepared by electrophoretic deposition[J]. *Procedia cirp*, 2018, 71: 335-340.
- [84] AKIBA S, KOSAKA M, OHASHI K, et al. Direct formation of continuous multilayer graphene films with controllable thickness on dielectric substrates[J]. *Thin solid films*, 2019, 675: 136-142.
- [85] OTHMAN M, RITIKOS R, HAFIZ S M, et al. Low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition of transfer-free graphene thin films[J]. *Materials letters*, 2015, 158: 436-438.
- [86] GILJE S, HAN S, WANG M, et al. A chemical route to graphene for device applications[J]. *Nano letters*, 2007, 7(11): 3394-3398.
- [87] LIN Li-yu, KIM Dae-eun, KIM Whan-kyun, et al. Friction and wear characteristics of multi-layer graphene films investigated by atomic force microscopy[J]. *Surface & coatings technology*, 2011, 205: 4864-4869.
- [88] KIM D I, PARK S M, HONG S W, et al. The periodicity in interfacial friction of graphene[J]. *Carbon*, 2015, 85: 328-334.
- [89] MUNTHER M, PALMA T, BEHESHTI A, et al. Substrate-regulated nanoscale friction of graphene[J]. *Materials letters*, 2018, 221: 54-56.
- [90] 黄哲伟, 吉喆, 陈苏琳, 等. 石墨烯在金刚石基体表面的纳米摩擦学行为研究[J]. *摩擦学学报*, 2019, 39(2): 29-35.
HUANG Zhe-wei, JI Zhe, CHEN Su-lin, et al. Nanoscale tribological behavior of graphene on diamond substrates[J]. *Tribology*, 2019, 39(2): 29-35.
- [91] PENG Yi-tian, ZENG Xing-zhong, LIU Lei, et al. Nano-tribological characterization of graphene on soft elastic substrate[J]. *Carbon*, 2017, 124: 542-546.
- [92] DIANA Berman, ALI Erdemir, ANIRUDHA V Sumant. Few layer graphene to reduce wear and friction on sliding steel surfaces[J]. *Carbon*, 2013, 54: 454-459.
- [93] ZHANG Bin, XUE Yong, GAO Kai-xiong, et al. Pencil sketch graphene films as solid lubricant on steel surface: Observation of transition to graphene/amorphous carbon [J]. *Solid state sciences*, 2018, 75: 71-76.
- [94] LI Zheng-yang, YANG Wen-jing, WU Yan-ping, et al. Role of humidity in reducing the friction of graphene layers on textured surfaces[J]. *Applied surface science*, 2017, 403: 362-370.
- [95] WON M S, PENKOV O V, KIM D E. Durability and degradation mechanism of graphene coatings deposited on Cu substrates under dry contact sliding[J]. *Carbon*, 2013, 54(2): 472-481.
- [96] ZHANG Li-li, PU J, WANG Li-ping, et al. Frictional dependence of graphene and carbon nanotube in diamond-like carbon/ionic liquids hybrid films in vacuum[J]. *Carbon*, 2014, 80: 734-745.
- [97] YUAN Ze-wei, HE Yan, CHENG Kai, et al. Effect of self-developed graphene lubricant on tribological behaviour of silicon carbide/silicon nitride interface[J]. *Ceramics international*, 2019, 45: 10211-10222.
- [98] DOBROTA A S, PATI I A, MENTUS S V, et al. Altering the reactivity of pristine, N- and P-doped graphene by strain engineering: a DFT view on energy related aspects [J]. *Applied surface science*, 2020, 514: 1-12.
- [99] LI Kun, LI Ni, YAN Ning-ning, et al. Adsorption of small hydrocarbons on pristine, N-doped and vacancy graphene by DFT study[J]. *Applied surface science*, 2020, 515: 1-9.

- in air[J]. *Acta energiae solaris sinica*, 2011, 32(8): 1186-1189.
- [10] 龙超, 陈军燕, 杨雨川, 等. 温度变化下研磨金属表面反射率和发射率的测量[J]. *发光学报*, 2016, 37(12): 1566-1570.
- LONG Chao, CHEN Jun-yan, YANG Yu-chuan, et al. Temperature dependence of reflectance and irradiation of the ground metallic target[J]. *Chinese journal of luminescence*, 2016, 37(12): 1566-1570.
- [11] 刘丰, 朱忠博, 崔万照, 等. 太赫兹技术在空间领域应用的探讨[J]. *太赫兹科学与电子信息学报*, 2013, 11(6): 857-864.
- LIU Feng, ZHU Zhong-bo, CUI Wan-zhao, et al. Application of terahertz techniques in space science[J]. *Journal of terahertz science and electronic information technology*, 2013, 11(6): 857-864.
- [12] 刘彦, 张庆明, 黄风雷, 等. 反射面变形对天线辐射特性的影响[J]. *北京理工大学学报*, 2004, 24(6): 541-544.
- LIU Yan, ZHANG Qing-ming, HUANG Feng-lei, et al. Influence of distortion of a shaped beam reflector on the radiation characteristics of an antenna[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2004, 24(6): 541-544.
- [13] ULABY F T, MOORE R K, FUNG A K. *Microwave remote sensing fundamentals and radiometry*[M]. New Jersey: Addison-Wesley Publishing Company, 1981: 153-165.
- [14] DU Xin-kang, WANG Cong, WANG Tian-min, et al. Microstructure and spectral selectivity of Mo-Al₂O₃ solar selective absorbing coatings after annealing[J]. *Thin solid films*, 2008, 516(12): 3971-3977.
- [15] DAVID M P. *微波工程*[M]. 第三版. 张肇仪, 周乐柱, 吴德明, 译. 北京: 电子工业出版社, 2015.
- DAVID M P. *Microwave engineering*[M]. Third Edition. ZHANG Zhao-yi, ZHOU Le-zhu, WU De-ming, et al. Translated. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2015.
- [16] 闫克丁. 随机粗糙表面光散射场分布特性的机理研究[J]. *光散射学报*, 2017, 29(3): 197-202.
- YAN Ke-ding. Study on the scattering characteristics mechanism of random rough surfaces[J]. *The journal of light scattering*, 2017, 29(3): 197-202.

(上接第 96 页)

- [100] 方燕洁, 白涛. 石墨烯/TiO₂ 陶瓷薄膜的制备及其摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2017, 37(3): 297-304.
- FANG Yan-jie, BAI Tao. Preparation and tribological properties of graphene/TiO₂ ceramic films[J]. *Tribology*, 2017, 37(3): 297-304.
- [101] BAI Tao, FANG Yan-jie, WANG Jia-le. Preparation and tribological properties of graphene/TiO₂ ceramic films[J]. *Tribology*, 2017, 43(16): 297-304.
- [102] 刘虎. 石墨烯对聚四氟乙烯导热和摩擦磨损性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(11): 123-126.
- LIU Hu. Effect of graphene on thermal conductivity, friction and wear properties of PTFE[J]. *Engineering plastics application*, 2017, 45(11): 123-126.
- [103] LEYU Lina, NICHOLAS Ecke, SEBASTIAN Kamberling, et al. Study on the impact of graphene and cellulose nanocrystal on the friction and wear properties of SBR/NR composites under dry sliding conditions[J]. *Wear*, 2018, 414-415: 43-49.
- [104] LIU Xiao-yu, LI Yan-peng, GUO Wen-mao, et al. Dielectric and mechanical properties of polyimide composite films reinforced with graphene nanoribbon[J]. *Surface & coatings technology*, 2016, 320: 497-502.
- [105] GUTIERREZ-MORA F, MORALES-RODRIGUEZ A, GALLARDO-LOPEZ A, et al. Tribological behavior of graphene nanoplatelet reinforced 3YTZP composites[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, 39: 1381-1388.
- [106] 卢晓通, 张志刚, 罗洪杰, 等. 石墨烯/铜复合材料的制备与摩擦性能测试[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(1): 72-79.
- LU Xiao-tong, ZHANG Zhi-gang, LUO Hong-jie, et al. Preparation and friction property test of graphene/Cu composites[J]. *The Chinese journal of nonferrous metals*, 2019, 29(1): 72-79.
- [107] LUO Bing-wei, ZHOU Hai-tao, LIU Da-bo, et al. One-step in-situ reaction synthesis of TiC/graphene composite thin film for titanium foil surface reinforcement[J]. *Vacuum*, 2019, 160: 472-477.
- [108] UPADHYAY R K, KUMAR A. Effect of humidity on the synergy of friction and wear properties in ternary epoxy-graphene-MoS₂ composites[J]. *Carbon*, 2019, 146: 717-727.
- [109] 于洋, 田浩亮, 王长亮, 等. 石墨烯含量对石墨烯改性 WC-Co 自润滑耐磨涂层性能的影响[J]. *金属热处理*, 2018, 43(10): 173-178.
- YU Yang, TIAN Hao-liang, WANG Chang-liang, et al. Effect of graphene content on properties of self-lubrication and wear resistant GO/WC-Co coating[J]. *Heat treatment of metals*, 2018, 43(10): 173-178.