

# C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量对 WC-DLC 涂层结构与性能的影响

谢焕钧<sup>1</sup> 徐长云<sup>1</sup> 唐令<sup>2</sup> 韩明月<sup>2</sup> 罗阳<sup>2</sup> 李刘合<sup>2\*</sup>

(1. 中国航发中传机械有限公司 长沙 410200; 2. 北京航空航天大学 机械工程及自动化学院 北京 100191)

## Effect of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Flow Rate on the Structure and Properties of WC-DLC Coatings

XIE Huanjun<sup>1</sup>, XU Changyun<sup>1</sup>, TANG Ling<sup>2</sup>, HAN Mingyue<sup>2</sup>, LUO Yang<sup>2</sup>, LI Liuhe<sup>2\*</sup>

(1. AECC Zhongchuan Transmission Machinery Co. Ltd., Changsha 410200, China; 2. School of Mechanical Engineering and Automation, Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract** WC-DLC wear-resistant coatings were prepared by DC magnetron sputtering, and the influence of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> gas flow rate on surface morphology, microstructure, mechanical and tribological properties of WC-DLC coatings prepared with a flow rate of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> at 10–50 mL/min was investigated. Results show that, with the increasing flow rate of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, the content of carbon in the coatings increases, the constituent of the coating gradually changes from columnar grain to fine grain, and the coating becomes denser. The nano-hardness of the coating is closely related to the content of hybridized sp<sup>3</sup> carbon atoms. As the content of sp<sup>3</sup>-C in the coating increases, the hardness and wear rate of the coatings increase first and then decrease. When the carbon atom exceeds a certain content, a large amount of amorphous carbon will appear, the surface of the coating will become amorphous, and the friction coefficient gradually decreases and becomes more stable.

**Keywords** WC-DLC coating, Rate of flow, Nano-hardness, Bonding strength, Tribological properties

**摘要** 文章采用直流磁控溅射技术制备 WC-DLC 耐磨涂层,为了探究 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量对 WC-DLC 涂层表截面形貌、微观结构、力学和摩擦学性能的影响,在 10–50 mL/min C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量下制备了 WC-DLC 涂层并进行表征分析。结果表明,随着 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量的增加,涂层中碳含量增加,晶粒逐渐细化,由柱状晶逐渐转变为细晶粒,涂层变得更加致密;涂层纳米硬度与 sp<sup>3</sup> 杂化的 C 原子含量密切相关,随着涂层中 sp<sup>3</sup>-C 含量的增加,硬度先升高然后降低,磨损率也先升高降低;随着碳原子含量升高,涂层中出现大量的非晶碳,表面晶粒非晶化,涂层的摩擦系数逐渐减小且更加稳定。

**关键词** WC-DLC 涂层 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量 纳米硬度 结合力 摩擦磨损

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

doi: [10.13922/j.cnki.cjvst.202311011](https://doi.org/10.13922/j.cnki.cjvst.202311011)

DLC 涂层具有良好的耐蚀性、耐磨性,高硬度和化学稳定性好等优点,被广泛用于机械电子、生物医学、航空航天等领域的固体润滑与防护<sup>[1-4]</sup>。因 sp<sup>3</sup> 与 sp<sup>2</sup> 杂化 C 原子价键之间交联扭曲引起内应力和 DLC 涂层与工件基体之间的热膨胀系数差异引起的热应力<sup>[5]</sup>,使得 DLC 涂层内应力较大,导致涂层易发生剥落失效<sup>[6]</sup>,限制了其在重载高速等恶劣服役环境中的应用。为了提高 DLC 涂层环境的适应性,通过不同种类的元素掺杂,能够实现对 DLC 涂层的性能有效调控<sup>[7-8]</sup>,利用掺杂金属纳米相

提升涂层的韧性<sup>[9]</sup>,提高 DLC 涂层的耐磨性能<sup>[10]</sup>。掺杂元素能改变 DLC 中 C 原子网络的成键方式<sup>[11-13]</sup>,降低内应力并改善涂层的脆性<sup>[14]</sup>,提高涂层的环境适应性,这种多相复合结构可以增强耐磨涂层的机械强度和韧性,减小涂层的内应力<sup>[15]</sup>。如掺杂金属 W 形成纳米晶-非晶复合结构,可增强韧性、提高结合力<sup>[16-17]</sup>,掺杂 Cr 可提高涂层的抗裂性和附着力<sup>[18]</sup>,Fe 和 W 共掺杂制备的涂层表现出低摩擦系数、磨损率<sup>[19]</sup>。WC 掺杂 DLC(WC-DLC)纳米复合涂层由于其良好的力学和摩擦学性能,被广泛应

用于航空航天、机械加工等领域,其中磁控溅射制备 WC-DLC 涂层组织致密,性能优良且工艺调节性好<sup>[20-21]</sup>。元素掺杂过程中,可以通过改变 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量或百分比影响靶材溅射产额,进而影响 AlCrSi 等元素掺杂 DLC 涂层结构和非晶碳含量,也能够调节掺杂 DLC 涂层中掺杂元素含量,从而显著改变涂层的力学和摩擦学性能<sup>[22-23]</sup>。

作为制备 WC-DLC 涂层工艺过程中的重要影响因素,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量对 WC-DLC 涂层的影响机理研究目前相对较少,本文以 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量作为研究对象,探究了 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量对 WC-DLC 涂层的物相结构,晶粒大小,涂层粗糙度及力学和摩擦学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 WC-DLC 涂层的制备

实验采用自主研制的全方位多功能真空复合镀膜设备,待强化基体材料为 9310 齿轮钢,尺寸为  $\Phi 30\text{ mm} \times 9\text{ mm}$ ,所有试样均用砂纸打磨后对表面进行抛光处理,随后在丙酮和酒精中进行超声清洗并烘干以清除油脂等污染物,最后将试样放置在镀膜设备中。实验采用的靶材为 WC(99.95%)靶,镀膜前先将设备抽真空至  $5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ ,加热至 200℃ 时对试样进行离子辉光清洗,通入纯度为 99.999% 的氩气,在 2 Pa 气压下在基体表面施加-1000 V 偏压,利用高能氩离子轰击 35 min 以清除样品表面的杂质和水分。为了进一步提高 WC-DLC 涂层和齿轮钢基体之间的结合力,实现金属和非金属之间的良好过渡,在沉积 DLC 之前利用 Cr 靶(99.95%)在基体表面沉积一层 Cr 和 CrN 过渡层,因此 WC-DLC 涂层与齿轮钢基体过渡层结构为 Cr/CrN 涂层<sup>[24]</sup>。沉积 Cr 过渡层时,把直流电源接到 Cr 靶上,电流为 3 A,同时在基体上连接-100 V 直流偏压,向反应腔体内通入氩气,磁控溅射沉积纯 Cr 过渡层;接下来,调节直流电源的电流为 5 A,氩气流量不变,同时还通入 N<sub>2</sub>,改变偏压为-75 V,沉积 CrN 过渡层。

最后将 WC 靶接入直流电源,电源功率不变,氩气流量不变以制备 DLC 涂层,为了研究不同 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量对制备 WC-DLC 涂层性能的影响,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量分别控制为 10, 20, 30, 40, 50 mL/min,溅射反应时间为 60 min,具体实验参数如表 1 所示。

表 1 涂层制备试验工艺参数

Tab. 1 Process parameters of the coatings

参数	涂层类别		
	Cr	CrN	WC-DLC
靶-基距/cm	9	9	9
温度/℃	100	100	100
工作气体/Pa	0.6	0.7	1.2
氩气流量/(mL/min)	200	200	200
N <sub>2</sub> 流量/(mL/min)	—	40	—
乙炔流量/(mL/min)	—	—	10/20/30/40/50
靶电流/A	3	5	5
直流偏压/A	100	75	60
平均电压/V	224	335	365
沉积时间/min	3	30	60

### 1.2 表征方法

采用 ZEISS SUPRA 55 场发射扫描电子显微镜(SEM)观察涂层的表面形貌和断面形貌。采用日本理学 X 射线衍射仪 Rigaku MiniFlex 600 分析涂层的物相结构。采用 Nano-Indentor G200 纳米压痕仪测试涂层的硬度,压入深度为 400 nm,根据压痕过程中采集的压力和压入深度关系得到的载荷-压深曲线来分析涂层的硬度和弹性模量<sup>[25]</sup>。为了对比涂层的结合强度,采用洛氏压痕法在涂层表面通过压头施加合适的载荷,压入涂层试样,载荷大小为 150 kg,保持载荷 15 s,通过光镜观察压痕周围涂层的剥落情况以判断涂层结合强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 WC-DLC 涂层的微观结构

图 1 为不同 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量下制备的齿轮钢耐磨涂层的表面形貌,随着乙炔气体流量的增加,WC 靶溅射效率降低,沉积粒子的减少抑制了 WC 晶粒的快速生长,使涂层整体的晶粒更加细化致密。

图 2 为以 Cr/CrN 为过渡层,在不同乙炔流量下制备的 WC-DLC 涂层的断面形貌。在乙炔流量较小情况下,金属离子较多,涂层生长较快。当乙炔流量增大时,柱状晶粒逐渐消失,晶粒变得更加密实,出现细化和非晶化。涂层表面的 WC-DLC 晶粒随着乙炔流量的不断增加,抑制了柱状晶的快速生长,使晶粒出现不断细化并逐渐呈现非晶化趋势,同时涂层变得更加致密。

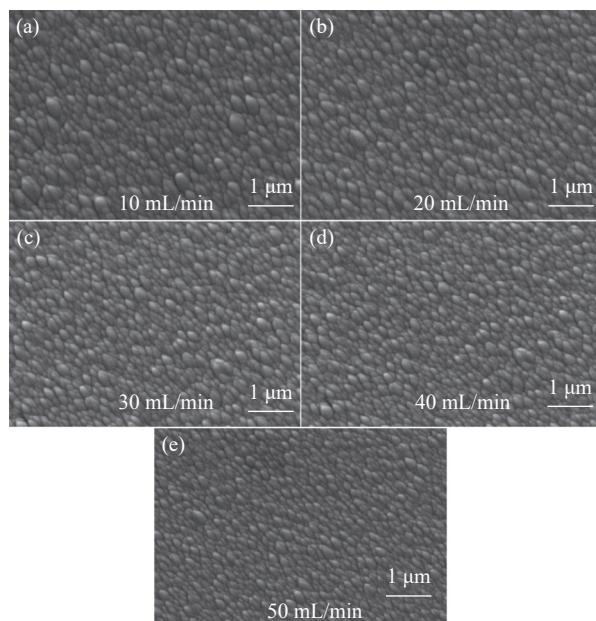


图1 不同  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体流量的涂层表面形貌。(a) 10 mL/min, (b) 20 mL/min, (c) 30 mL/min, (d) 40 mL/min, (e) 50 mL/min

Fig. 1 Surface morphology of the coatings with different  $\text{C}_2\text{H}_2$  gas flow rates. (a) 10 mL/min, (b) 20 mL/min, (c) 30 mL/min, (d) 40 mL/min, (e) 50 mL/min

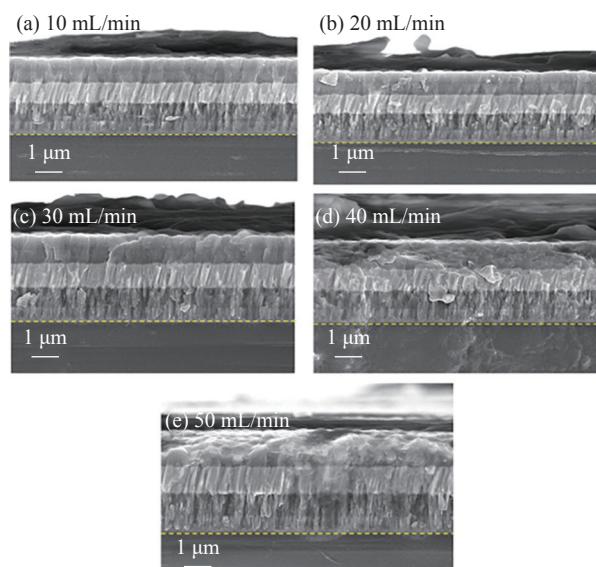


图2 不同  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体流量的涂层断面 SEM 图。(a) 10 mL/min, (b) 20 mL/min, (c) 30 mL/min, (d) 40 mL/min, (e) 50 mL/min

Fig. 2 Section morphology of the coatings with different  $\text{C}_2\text{H}_2$  gas flows. (a) 10 mL/min, (b) 20 mL/min, (c) 30 mL/min, (d) 40 mL/min, (e) 50 mL/min

## 2.2 WC-DLC 涂层的物相结构分析

采用 XRD 表征了不同乙炔气体流量下 W 掺杂的复合涂层物相组成, 如图 3 所示。当  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体

流量较低时, C 原子含量低, 涂层中的物相主要包括  $\text{WC}_{1-x}$  ( $2\theta=37.0^\circ, 42.9^\circ$ ) 和  $\beta$ -WC 相 ( $2\theta=64.0^\circ$ )。随着  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体流量增加,  $\text{WC}_{1-x}$  相逐渐减少, 出现大量的非晶碳相( $\alpha$ -C) ( $2\theta=30.5^\circ, 34.6^\circ$ ) 和  $\alpha$ -WC 相 ( $2\theta=31.5^\circ$ ), 碳氢离子团在表面聚集。整体而言, WC-DLC 涂层表现出典型的非晶态特征, 伴随有 WC 纳米晶形成。

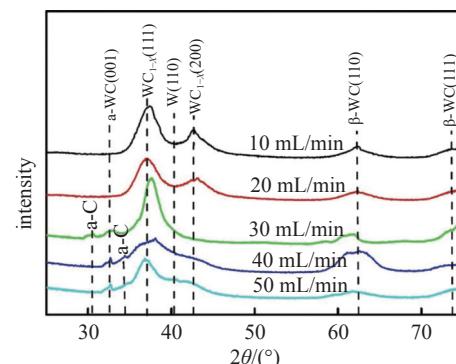


图3 不同  $\text{C}_2\text{H}_2$  流量的涂层 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the coatings with different  $\text{C}_2\text{H}_2$  flow rates

通过对不同  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体流量下制备 WC-DLC 涂层拉曼图谱进行高斯拟合处理, 结果如图 4 所示, 根据拟合结果可得到 D 峰和 G 峰的峰位, 半峰高宽,  $I_D/I_G$  等数据, 如表 2 所示。DLC 的拉曼光谱在  $1000 \text{ cm}^{-1} \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$  之间出现了一个不对称的“骆驼状”宽峰, 高斯拟合可得到位于  $1350 \text{ cm}^{-1}$  左右的 D 峰和  $1580 \text{ cm}^{-1}$  左右的 G 峰, 呈现出了 DLC 涂层的典型特征峰, 这说明实验中所制备的涂层均含有类金刚石相, 同时结合图 3 中 XRD 物相分析, 涂层中有 WC,  $\text{W}_2\text{C}$  等物相, 可判断涂层为 WC-DLC 涂层。D 峰与 G 峰的强度之比 ( $I_D/I_G$ ) 反映了涂层中  $sp^2$  和  $sp^3$  的相对比例, 直接影响着 WC-DLC 涂层的力学性能。若  $I_D/I_G$  的比值越小, DLC 结构中  $sp^3$  杂化 C 原子含量越高; 若  $I_D/I_G$  比值越大,  $sp^2$  杂化 C 原子含量越高。

从拉曼光谱图 4 中可以看出, 当乙炔气体流量为 10 mL/min 时, 反应腔室中碳离子较少, D 峰和 G 峰强度都较小,  $I_D/I_G$  为 3.24, 涂层中类金刚石相较少; 乙炔气体流量不断增加, D 峰峰位从 10 mL/min 时  $1358 \text{ cm}^{-1}$  漂移到 20 mL/min 的  $1352 \text{ cm}^{-1}$ , 30 mL/min 的  $1356 \text{ cm}^{-1}$ , 40 mL/min 的  $1351 \text{ cm}^{-1}$ ; G 峰峰位先向低波段移动, 然后再向高波段移动到  $1558 \text{ cm}^{-1}$ , G 峰半峰宽 (FWHM) 由 126.6 增加到 137.4, 然后在

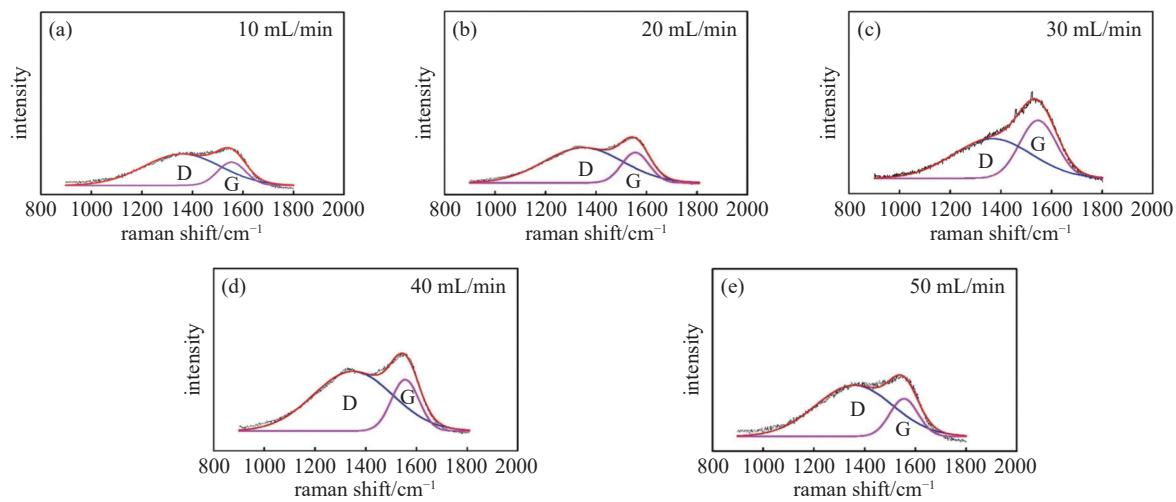


图4 不同 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量制备的 WC-DLC 的拉曼光谱拟合曲线。(a) 10 mL/min, (b) 20 mL/min, (c) 30 mL/min, (d) 40 mL/min, (e) 50 mL/min

Fig. 4 Raman spectra and Gaussian fitting curves of WC-DLC films prepared with different C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rates. (a) 10 mL/min, (b) 20 mL/min, (c) 30 mL/min, (d) 40 mL/min, (e) 50 mL/min

表2 不同 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量下制备的 DLC 薄膜 Raman 高斯拟合结果

Tab. 2 Raman Gaussian fitting results of DLC films prepared at different C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rates

不同乙炔气体 流量样品	D peak		G peak		$I_D/I_G$
	Position (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	Position (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	
10 mL/min	1358	357.7	1556	126.6	3.24
20 mL/min	1352	367.2	1554	128.3	2.71
30 mL/min	1356	363.9	1546	137.4	1.67
40 mL/min	1351	363.2	1557	127.2	2.23
50 mL/min	1357	357.7	1558	131.7	2.61

50 mL/min 时为 131.7,  $I_D/I_G$  值从 10 mL/min 时 3.54 降低到 30 mL/min 时为 1.67, 在 50 mL/min 时升高为 2.61。这说明随着乙炔气体流量不断增加, 反应室中离子碰撞几率增加, 乙炔气体电离出更多的碳氢离子团, WC-DLC 涂层中  $sp^3$ -C 含量增加, 当乙炔气体流量进一步增加到 50 mL/min 时, G 峰峰位从 1546 cm<sup>-1</sup> 漂移到 1554 cm<sup>-1</sup>, G 峰的半峰宽(FWHM)从 30 mL/min 时 137.4 减小到 131.7,  $I_D/I_G$  从 30 mL/min 时的 1.67 增加到 2.61, 表明 WC-DLC 涂层中  $sp^3$  键的含量随乙炔流量的增加而减少,  $sp^2$  杂化 C 原子增多, 涂层出现石墨化现象, 这和涂层的颜色逐渐变深是一致的。

### 2.3 WC-DLC 涂层的结合力分析

通过洛氏压痕法可以对比涂层的结合强度, 在 150 kg 加载力下金刚石压头加载 15 s 卸载后得到

的压痕形貌如图 5 所示。在低乙炔流量下, 涂层中  $sp^3$  含量较高, 涂层应力较大; 与无掺杂 DLC 涂层差异不大, 随着 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量的增加, 压痕周围的涂层脱

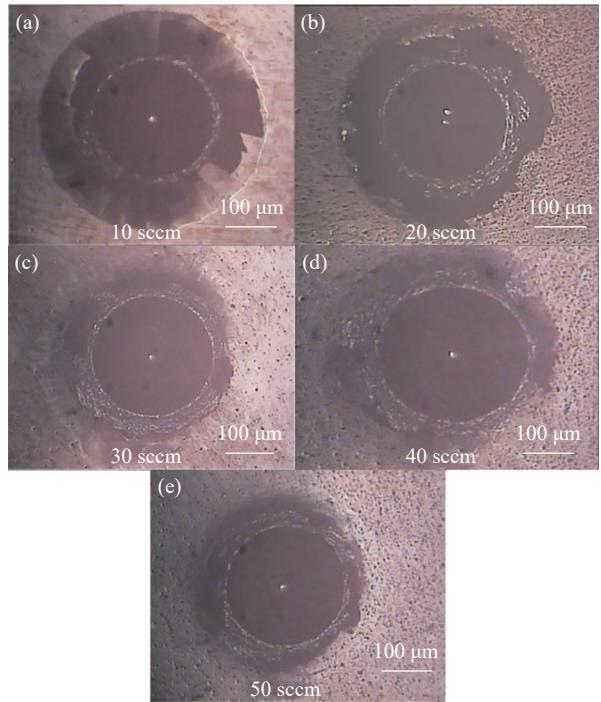


图5 不同 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体流量的 WC-DLC 涂层的结合力测试。(a) 10 mL/min, (b) 20 mL/min, (c) 30 mL/min, (d) 40 mL/min, (e) 50 mL/min

Fig. 5 Adhesion tests of WC-DLC coating with different C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rates. (a) 10 mL/min, (b) 20 mL/min, (c) 30 mL/min, (d) 40 mL/min, (e) 50 mL/min

落减少, 可判断涂层的压应力有一定的缓解, 说明  $C_2H_2$  气体流量对 WC-DLC 涂层与基体之间的结合力有着显著影响。

#### 2.4 WC-DLC 涂层的纳米硬度分析

如图 6 所示, 随着乙炔气体流量从 10 mL/min 增加到 50 mL/min 过程中, WC-DLC 涂层纳米硬度分布为 21.68 GPa, 35.24 GPa, 36.72 GPa, 31.87 GPa, 32.58 GPa, 总体变化趋势是随着乙炔气体流量增加, 呈先上升后下降的趋势, 在 30 mL/min 时达到最大

值。WC-DLC 的纳米硬度与涂层中  $sp^3$  键相对含量密切相关,  $sp^3$ -C 越多, 涂层的纳米硬度也就越高。 $C_2H_2$  流量为 10 mL/min 时, 涂层中出现少量的  $sp^3$  和  $sp^2$  杂化碳原子, 纳米硬度较低; 当乙炔流量为 20 mL/min 和 30 mL/min 时,  $sp^3$  键含量较高, 涂层的硬度也随着升高, 当  $C_2H_2$  流量增至 40 mL/min 和 50 mL/min 时, 涂层表面的碳离子团增多, 离子碰撞加剧, 涂层中出现大量的非晶碳,  $sp^2$  键含量增多, 导致涂层纳米硬度出现一定的下降。

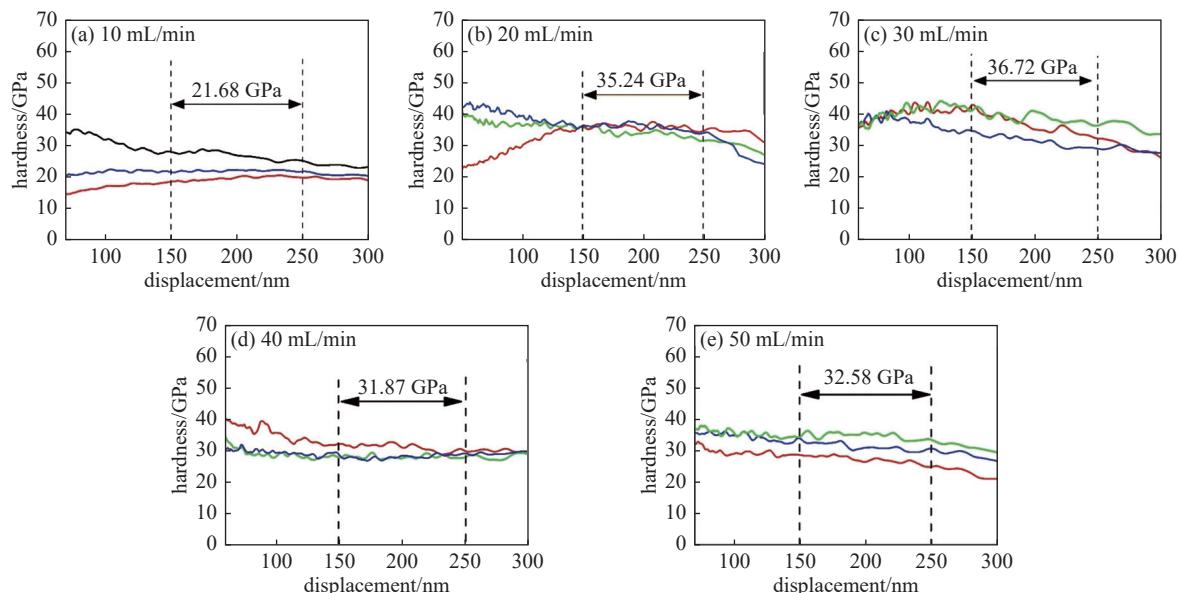


图6 不同  $C_2H_2$  气体流量 WC-DLC 涂层的纳米硬度随压入深度变化曲线。(a) 10 mL/min, (b) 20 mL/min, (c) 30 mL/min, (d) 40 mL/min, (e) 50 mL/min

Fig. 6 Nano hardness of WC-DLC coating with different  $C_2H_2$  flow rates with indentation depth. (a) 10 mL/min, (b) 20 mL/min, (c) 30 mL/min, (d) 40 mL/min, (e) 50 mL/min

#### 2.5 WC-DLC 涂层摩擦学性能

不同乙炔气体流量下沉积 WC-DLC 涂层的摩擦系数曲线分布如图 7 所示, 在低  $C_2H_2$  流量时, 涂

层中碳原子含量较低,  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化 C 原子相对较少, 主要是  $WC_{1-x}$  等晶相, 晶粒尺寸大小不一, 且涂层表面粗糙度较大, 因此摩擦系数相对较高。随着乙炔流量增加, 工件表面生成大量的石墨相 C 原子, 特别是含有大量  $sp^2$  杂化 C 原子的涂层具有润滑性, WC-DLC 涂层的摩擦系数出现了明显的降低。摩擦系数的大小与工件表面的粗糙度以及涂层中的  $sp^2$  含量紧密相关, 乙炔流量增加, 涂层的晶粒大小变得均匀, 更加细化致密, 粗糙度同时降低, 使得 WC-DLC 涂层具有较低的摩擦系数。

WC-DLC 涂层结构不仅有利于提高其摩擦性能的稳定性, 同时能减少在摩擦过程中出现剥落现象, 避免了严重的磨粒磨损的现象, 可在一定程度上提高涂层的抗磨损性能。图 8 和图 9 分别为不同

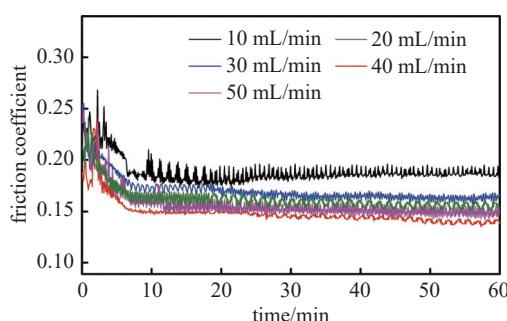


图7 不同  $C_2H_2$  流量下制备 WC-DLC 涂层的摩擦系数曲线

Fig. 7 Friction coefficient of WC-DLC coating prepared at different  $C_2H_2$  flow rates

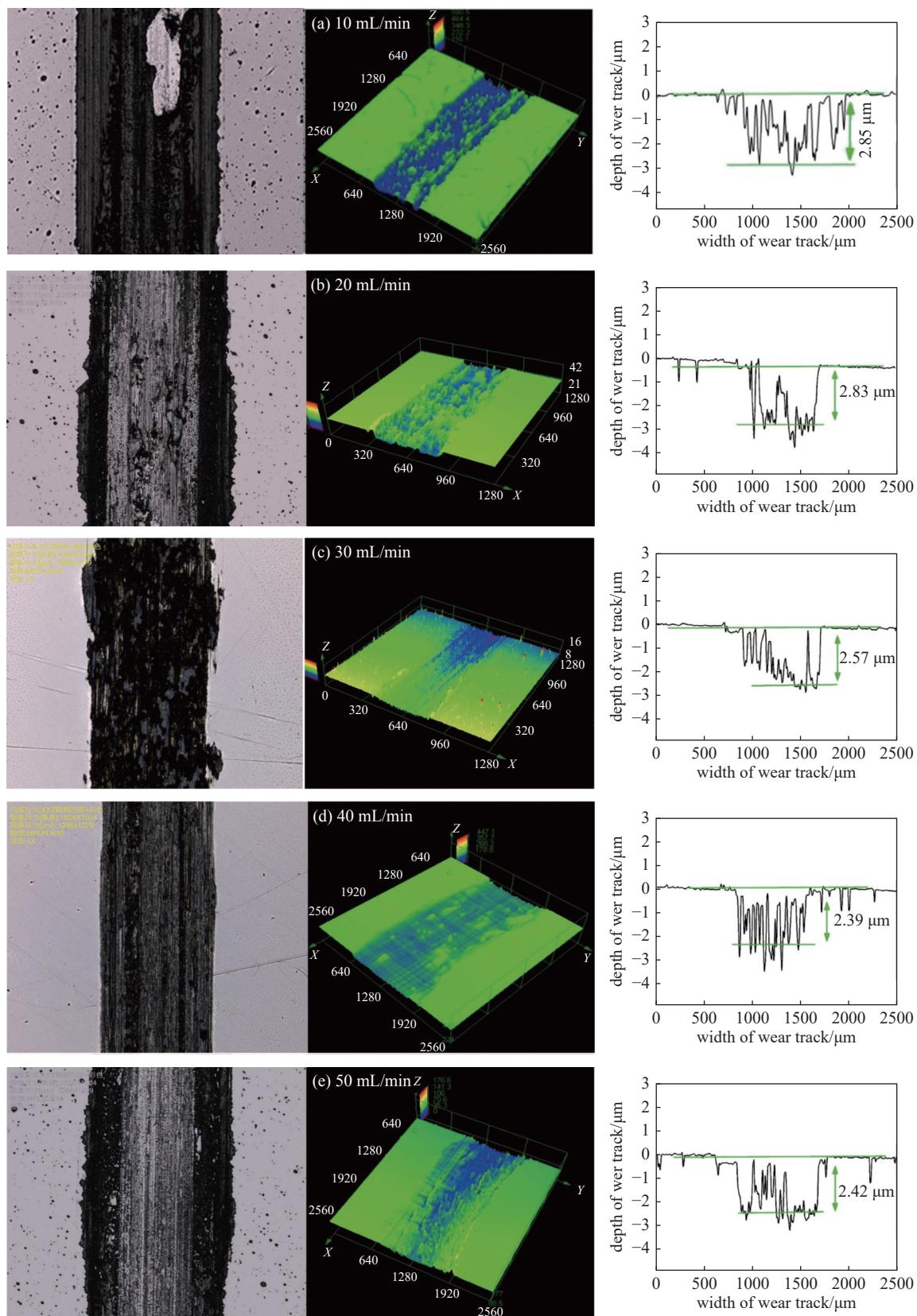


图8 不同 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量的涂层摩擦磨痕形貌。(a) 10 mL/min, (b) 20 mL/min, (c) 30 mL/min, (d) 40 mL/min, (e) 50 mL/min

Fig. 8 Coating friction and wear marks with different C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rates. (a) 10 mL/min, (b) 20 mL/min, (c) 30 mL/min, (d) 40 mL/min, (e) 50 mL/min

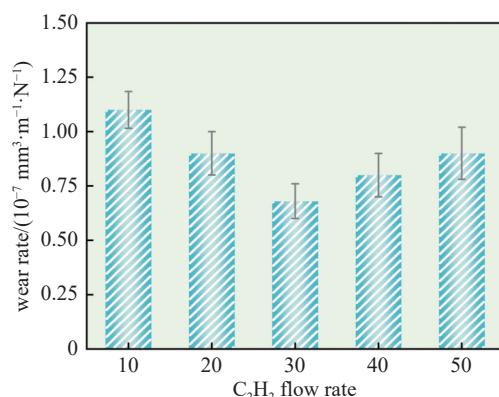


图9 常温下不同C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>流量下WC-DLC涂层的磨损率

Fig. 9 Wear rates of WC-DLC coating under different C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow rates at room temperature

乙炔流量制备的WC-DLC涂层的磨痕形貌、磨痕深度和磨损率。乙炔流量为10 mL/min时，涂层的磨损较严重，磨痕较宽；通过对比发现30 mL/min的涂层磨痕宽度窄，磨损量最小，这与涂层的纳米硬度、涂层中sp<sup>3</sup>相对含量密切相关。当乙炔为30 mL/min时，sp<sup>3</sup>含量较高，涂层的纳米硬度为36.73 GPa，保持相对较高的硬度对涂层的抗磨损性能具有重要的积极意义。当乙炔含量超过30 mL/min时，涂层中出现大量非晶碳相，sp<sup>2</sup>含量增加，sp<sup>3</sup>含量相对降低，涂层的纳米硬度和模量降低，磨痕变深，涂层的磨损量增加。

### 3 结论

(1)WC-DLC涂层的制备过程中改变乙炔流量能够有效调控WC-DLC涂层的组分和微观结构，涂层中包含大量的非晶和纳米晶，粗糙度随着乙炔流量增加不断减小。

(2)随着乙炔流量的增加，涂层中C原子含量增加，涂层表面晶粒出现细化，晶粒尺寸减小，表现出细化和非晶化趋势，应力逐渐降低，涂层与基体结合力逐渐增强。

(3)随着乙炔流量的增加，WC-DLC涂层中石墨相不断增加，sp<sup>2</sup>和sp<sup>3</sup>含量比先升高后降低，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，同时涂层的磨痕深度和磨损率是最小，具有最佳的摩擦学性能。

### 参 考 文 献

- [1] Mayrhofer P H, Mitterer C, Hultman L, et al. Microstructural design of hard coatings[J]. *Progress in Materials Science*, 2006, 51: 1032–1114
- [2] Shen Y, Liao B, Zhang Z, 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] Cao H, Ye X, Li H, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of multilayer Ti-DLC thick films on Al alloys by filtered cathodic vacuum arc technology[J]. *Materials & Design*, 2021, 198: 109320
- [4] Zhang S, Yan M, Yang Y, et al. Excellent mechanical, tribological and anti-corrosive performance of novel Ti-DLC nanocomposite thin films prepared via magnetron sputtering method[J]. *Carbon*, 2019, 151: 136–147
- [5] Shiri S, Ashtijoo P, Odeshi A, et al. Evaluation of Stoney equation for determining the internal stress of DLC thin films using an optical profiler[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 98–100
- [6] Chen K T, Chang J H, Wu J Y. Modified stoney's equation for evaluation of residual stresses on thin film[J]. *Applied Mechanics & Materials*, 2015, 789–790: 25–32
- [7] Guo Y, Sun L, Guo P, et al. Preparation and properties of diamond-like films and doped with self-organized gradient layered structures[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2018, 38(9): 764–771 (郭有志, 孙丽丽, 郭鹏, 等. 自组织梯度分层结构金属掺杂类金刚石薄膜的制备及其性能研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2018, 38(9): 764–771(in Chinese))
- [8] Wu Y, Chen J, Li H, et al. Preparation and properties of Ag/DLC nanocomposite films fabricated by unbalanced magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 284: 165–170
- [9] Jiang X H, Zhou B, Pilipetsou D G, et al. Structure and mechanical properties of (Cu, Ti)-binary metal doped diamond-like carbon films[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 150–151: 217–222
- [10] Lin S, Dai M, Hou H, et al. Microstructure of Ti doped DLC films[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2007, 27(5): 418–421 (林松盛, 代明江, 侯惠君, 等. 掺钛类金刚石膜的微观结构研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(5): 418–421(in Chinese))
- [11] Barriga J. Tribological performance of titanium doped and pure DLC coatings combined with a synthetic bio-lubricant[J]. *Wear*, 2006, 261: 9–14
- [12] Kalin M, Roman E, Obolt L, et al. Metal-doped (Ti, WC) diamond-like-carbon coatings: Reactions with extreme-

- pressure oil additives under tribological and static conditions[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518: 4336–4344
- [13] Yao S H, Su Y L, Lai Y C. Antibacterial and tribological performance of carbonitride coatings doped with W, Ti, Zr, or Cr deposited on AISI 316L stainless steel[J]. *Materials*, 2017, 10: 1189
- [14] Zahid R, Masjuki H H, Varman M, et al. Effect of lubricant formulations on the tribological performance of self-mated doped DLC contacts: a review[J]. *Tribology Letters*, 2015, 58: 32
- [15] Zahid R, Hassan M B H, Varman M, et al. A review on effects of lubricant formulations on tribological performance and boundary lubrication mechanisms of non-doped DLC/DLC contacts[J]. *Critical Reviews in Solid State & Materials Sciences*, 2017, 1-28
- [16] Antunes R A, Lima N B D, Rizzutto M D A, et al. Surface interactions of a W-DLC-coated biomedical AISI 316L stainless steel in physiological solution[J]. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 2013, 24: 863–876
- [17] Wang X, Dai M, Dai D, et al. Study on microstructure of WC/DLC nano multilayers[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2013, 33(1): 41–44 (王翔, 代明江, 戴达煌, 等. WC/DLC 纳米多层膜微观结构研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2013, 41–44(in Chinese))
- [18] Guo T, Kong C, Li X, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti/Al co-doped DLC films: Dependence on sputtering current, source gas, and substrate bias[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 410: 51–59
- [19] Bobzin K, Brögelmann T, Stahl K, et al. Friction reduction of highly-loaded rolling-sliding contacts by surface modifications under elasto-hydrodynamic lubrication[J]. *Wear*, 2015, 328–329: 217–228
- [20] Mistry K K, Morina A, Neville A. A tribochemical evaluation of a WC-DLC coating in EP lubrication conditions[J]. *Wear*, 2011, 271: 1739–1744
- [21] Nemati N, Penkov O V, Kim D E. Superior surface protection governed by optimized interface characteristics in WC/DLC multilayer coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 385: 125446
- [22] Dai W, Kwon S H, Wang Q, et al. Influence of frequency and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> flow on growth properties of diamond-like carbon coatings with AlCrSi co-doping deposited using a reactive high power impulse magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2018, 647: 26–32
- [23] Tillmann W, Ulitzka H, Lopes Dias N F, et al. Effects of acetylene flow rate and bias voltage on the structural and tribo-mechanical properties of sputtered a-C: H films[J]. *Thin Solid Films*, 2020, 693: 137691
- [24] Fu Z Q, Wang C B, Zhang W, et al. Influence of W content on tribological performance of W-doped diamond-like carbon coatings under dry friction and polyalphaolefin lubrication conditions[J]. *Materials & Design*, 2013, 51: 775–779
- [25] 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