·综述·

文章编号：1003－1251(2026)05－0085－12

类金刚石碳涂覆改性橡胶的力学和摩擦学性能研究进展

文 峰[1,2]，胡跃斌[3]，邓乔元[1,2]

(1. 热带海洋工程材料及评价全国重点实验室，海口 570228；2. 海南省特种玻璃重点实验室，海口 570228；
3. 海南大学 物理与光电工程学院，海口 570228)

摘 要：橡胶的力学和摩擦学性能直接影响其使用寿命，在橡胶表面涂覆硬质涂层改善其性能是表面工程领域的重要研究内容，且近年来该研究方向聚焦于多场景适配、传统工艺创新及关键参数的精准调控。本文梳理了橡胶表面硬质涂层材料的分类，特别强调了类金刚石碳(diamond-like carbon，DLC)用于橡胶密封件涂层的显著优势，简述了DLC涂层的改性作用机理与制备工艺，总结了DLC涂层改性研究的四个基本方向，即调控涂层原子排列方式与化学键合状态的结构改性、引入异质元素改变涂层化学组成的组分改性、强化涂层与橡胶结合力的界面改性、设计涂层表面微结构以增强性能的形貌改性，并对各方向的研究进展进行了综述。

关 键 词：橡胶表面改性；类金刚石碳涂层；界面优化；摩擦学性能

中图分类号：TQ330.7⁺5；TB34 **文献标志码**：A **DOI**：10.3969/j.issn.1003－1251.2026.05.012

Research Progress on Mechanical and Tribological Properties of Diamond-like Carbon Coated Modified Rubber

WEN Feng[1,2]，HU Yuebin[3]，DENG Qiaoyuan[1,2]

(1. State Key Laboratory of Tropic Ocean Engineering Materials and Materials Evaluation，Haikou 570228，China；
2. Special Glass Key Laboratory of Hainan Province，Haikou 570228，China；3. Hainan University，Haikou 570228，China)

Abstract：The mechanical and tribological properties of rubber directly affect its service life. Coating rubber surfaces with hard coatings to improve its performance is an important research topic in the field of surface engineering. In recent years，this research direction has focused on multi-scenario adaptation，innovation of traditional processes，and precise regulation of key parameters. This paper reviewed the classification of hard coating materials for rubber surfaces，particularly highlighting the significant advantages of diamond-like carbon (DLC) coatings for rubber seals. The modification mechanisms and preparation processes of DLC coatings were briefly described，and four fundamental directions in DLC coating modification research were summarized，including structural modification to regulate atomic arrangement and chemical bonding state，compositional modification by introducing hetero-elements to alter chemical composition，interfacial modification to enhance adhesion between coatings and rubber，and morphology modification to design microstructures to improve performance. The research progress in each direction was also reviewed.

收稿日期：2025－09－30

基金项目：国家自然科学基金项目(51461015)

作者简介：文峰(1976—)，男，教授，博士，博士生导师。

Key words: rubber surface modification; diamond-like carbon coatings; interface optimization; tribological performance

橡胶作为具有复合物理化学性质的高分子材料,在人类生产力发展过程中起到了不可替代的作用,广泛用于工业制造、交通运输、医疗卫生等领域,特别是因其具有黏弹特性,多用在动态密封、减震降噪、柔性传输等场景[1-2],由此也对其弹性回复、耐磨、介质兼容性等性能提出了较高的要求[3]。耐磨性与介质兼容性一般通过界面优化进行改进[4],弹性回复特性可通过橡胶本体改性进行改进[5]。

橡胶在复杂工况下易因老化、磨损及摩擦热积累导致使用寿命衰减,摩擦性能的提升会减少橡胶工件在工作中的磨损,延长其使用寿命,对工业生产成本控制具有重要意义。因此,通过界面优化提升橡胶的摩擦性能成为凝聚态物理与材料科学领域中硬涂层研究的重要方向[3]。橡胶表面改性的核心始终是克服橡胶材料(尤其是非极性橡胶,如天然橡胶、丁苯橡胶、丁二烯橡胶、三元乙丙橡胶等)固有的低表面能、高化学惰性、弱边界层等问题,以实现提高黏附性能、增强表面性能、引入特定功能三个主要目标。表面硬涂层涂覆可以较好地实现耐磨橡胶工件性能优化的目标,类金刚石碳(diamond-like carbon,DLC)是目前实践中优选的硬涂层材料之一,在橡胶表面改性研究中日益受到关注[6-7]。

本文聚焦于橡胶表面硬涂层材料领域,系统概述以 DLC 为核心的硬涂层材料体系,重点总结 DLC 材料通过多机制协同改性优化橡胶力学与摩擦学性能的研究进展,并简要评述计算材料学在 DLC 涂层研发中的推动作用。本文旨在基于现有成果,促进橡胶表面硬涂层材料的开发从精细化向规范化发展。

1 橡胶表面硬涂层材料的分类

研究弹性体材料的摩擦学特性时,表面化学组成和拓扑结构至关重要,因其强烈影响接触材料表面之间的相互作用[8]。微观尺度的界面调控需要与基体材料的力学本征性协同考虑:橡胶特有的低模量(1 ~ 10 MPa)使其在承受高硬度涂层时易产生应力集中。受橡胶弹性模量限制,当其表面涂层硬度大于 50 MPa 时,将导致不可逆界面失效。因此,橡胶表面硬涂层通常指硬度为 10 ~ 50 MPa 的涂层。

根据化学组成通常将硬质涂层分为氮化物涂层、碳化物涂层、氧化物涂层、硼化物涂层和碳基涂层[8]。氮化物、碳化物、氧化物、硼化物一般具有较高的硬度,但其与橡胶表面结合性较差,多作为填料对橡胶本体进行改性[9-11],部分化合物(如 TiN、CrN、Al_2O_3 与 ZrO_2 等涂层材料)由于沉积温度过高、弹性模量失配等原因[12-14],很难沉积在作为密封件的橡胶表面或沉积后表现出较差的摩擦学性能。因此,提高橡胶本体热载荷耐受性、利用物理化学过程提高橡胶表面粘结性能、通过掺杂改性减小橡胶与涂层间弹性模量差异也是重要的研究内容。也有部分材料(如 TiO_2)具有优异的光电化学特性和亲水特性,日本神奈川科学技术研究院光催化剂研究团队以 SiO_2 作为中间层,通过液相沉积方法在天然橡胶表面制备了具有光致亲水转换性能的锐钛矿相 TiO_2 硬质抗老化涂层,但该方法制备的涂层存在机械耐久性不强的问题[15-16]。

碳基涂层材料因具有独特的化学稳定性、优异的力学性能以及可调控物性参数,在先进表面工程领域占据重要地位。原子间的不同化学键合方式导致碳存在多种同素异构体,如晶体金刚石与非晶 DLC。表 1 所示为不同种类涂层在沉积工艺方面的对比,其中 PVD 表示物理气相沉积,CVD 表示化学气相沉积,PECVD 表示等离子体增强化学气相沉积。通过与金刚石及其他种类涂层材料对比可知,DLC 涂层具有更低的工艺适配临界温度,能保持橡胶基体原有的弹性模量和表面完整性。

金刚石涂层制备属于热力学驱动相变过程,而橡胶为有机高分子材料,无法在沉积中维持原有结构或性质,通常以金刚石涂层改进耐热基材表面性能;与金刚石涂层制备需要高温驱动碳原子重排结晶不同,DLC 涂层制备是通过动力学过程直接沉积碳原子[18],沉积温度可按目标性能定制[19],同时 DLC 涂层还具有与金刚石涂层类似的化学惰性,良好的导热性能、耐磨性能、湿热稳定性,且可通过掺杂改性实现材料性能优化。DLC 涂层材料在医学、航空航天、化工等诸多行业中均具有良好的应用前景[20-21],是橡胶表面硬涂层领域的研究热点。

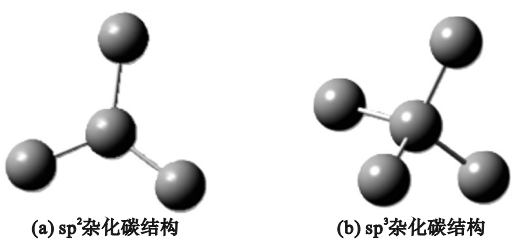
表 1　不同种类涂层的沉积工艺对比

Table 1　Comparison of deposition processes for different types of coatings

涂层类型	典型沉积方法	沉积温度/℃	对模具基体要求
氮化物	多弧/磁控溅射 PVD	150 ~ 450	常规模具钢均适用[10]
碳化物	等离子热喷涂	>1 000	必须使用耐高温基体[10-11]
氧化物	等离子热喷涂	>2 000	必须使用耐高温基体[12]
硼化物	PVD/CVD	400 ~ 1 000	中温 PVD 工艺适用模具钢,高温 CVD 工艺适用硬质合金或陶瓷基体[13-14]
碳基涂层(DLC)	PECVD/PVD	室温 ~ 200	适用所有模具钢,可用部分非金属材料[15-16]
碳基涂层(金刚石)	CVD	800 ~ 1 000	仅限于硬质合金、陶瓷、硅等耐高温基体[17]

2　橡胶表面 DLC 涂层的改性作用机制及制备工艺

DLC 并非单一物相,其具有由金刚石的四面体(sp^3 杂化)结构和石墨的平面三配位(sp^2 杂化)结构共存形成的一种复杂网络结构[18-19],图 1 所示为 DLC 中碳原子的两种不同杂化形式。sp^3/sp^2 杂化的不同占比使 DLC 表现出不同的宏观物理性质:当以 sp^3 杂化为主时,三维共价网络形成对称 σ 键并消除悬空键,导致 C—C 键键长增大,赋予材料高硬度与优异的热稳定性,材料的绝缘特性源于其禁带宽度超过 5 eV;sp^2 杂化形成的石墨层状结构因范德华力作用可以实现层间滑移,使材料硬度显著下降,且通过吸附极性分子形成转移膜后摩擦系数可降至 0.05,展现出自润滑特性,此外 sp^2 杂化产生的离域 π 键体系可使氢化非晶碳涂层(a-C:H)电阻率控制在 $10^3 \sim 10^4$ Ω·cm。DLC 材料的非晶态结构特征会导致大量未饱和悬空键和 sp^3/sp^2 混合杂化轨道的形成,这种微观结构的协同效应最终演化为显著的内应力积累。



(a) sp^2杂化碳结构　　(b) sp^3杂化碳结构

图 1　DLC 中碳原子的杂化形式

Fig. 1　Hybridization formation of carbon atom in DLC

为解决 DLC 高内应力的问题,在实践中引入 H 原子进行钝化,通过 H 原子与悬空键结合来稳定 DLC 结构,同时降低其内应力[19],图 2 所示为 H 原子钝化悬空键的示意图。需要注意的是,即使引入了 H 原子钝化悬空键,DLC 材料仍然存在大量的悬空键[21]。H 原子核外仅有一个 s 能级电子且其原子半径远小于 C 原子,H 原子通过占据 sp^2 杂化碳网络中的活性位点形成 C—H 共价键,在局部区域产生电子密度再分布和应力场调制效应,这种作用促使部分 sp^2 杂化碳向 sp^3 杂化碳转化,从而优化三维碳骨架的拓扑结构。因此,适量的 H 原子掺杂会增强 DLC 材料的硬度与耐磨性,而当 H 原子的含量(原子分数)大于 40% 时,过量的 H 掺杂会破坏网络结构,导致 DLC 材料软化。

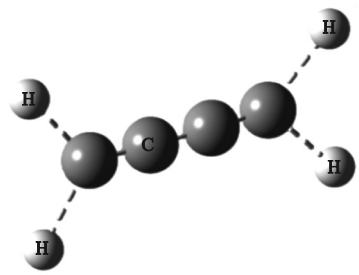


图 2　H 原子钝化悬空键

Fig. 2　Passivation of dangling bonds by H

除了硬度方面的机械性能提升,H 掺杂还可使 DLC 在真空/惰性环境中抑制 C—C 键断裂,形成石墨转移层,从而获得超润滑特性;但残留的悬空键与水分子形成 C—H…O,氢键虽然可以降低摩擦系数,但高湿度下腐蚀介质聚集会加剧 DLC 的氧化磨损,进而导致其摩擦学性能恶化。由于 C—H 键阻断了 sp^2 杂化碳团簇的电子通路,所以 H 掺杂的 DLC(H-DLC)适用于绝缘涂层。

与 C—C 键相比,C—H 键具有更高的键能与更显著的空间位阻,更难被氧化[18,21-22],故 sp^3/sp^2 杂化占比以及 H 原子占比对材料性质具有较大的影响。根据 sp^3/sp^2 杂化占比不同,DLC 可分为非晶碳(amorphous carbon,a-C)材料、具有高比例四面体配位 sp^3 杂化键合碳原子的四面体非晶碳(tetrahedral amorphous carbon,ta-C)材料两类;根据 H 原子占比又可分为含氢碳(a-C:H、ta-C:H)

材料和无氢碳(a-C、ta-C)材料两大类。图 3 所示为 DLC 材料的三元相图,由上述四种基本类型在图中所处的位置可知,DLC 涂层的性能可通过精准调控 sp^3/sp^2 杂化占比与 H 原子占比进行连续设计,从而满足从高硬度到高韧性等多样化的表面工程需求。四种基本类型 DLC 材料参数对比如表 2 所示。此外,根据所含元素类型不同,DLC 材料还可大致分为含金属元素的无氢非晶碳(a-C:Me,Me 表示金属元素)、含金属元素的氢化非晶碳(a-C:H:Me)、含非金属元素的氢化非晶碳(a-C:H:X,X 表示非金属元素)。橡胶表面 DLC 硬涂层主要使用含氢非晶碳(a-C:H)及其改性材料,这是由碳膜性能与橡胶表面结合性能共同决定的[21]。

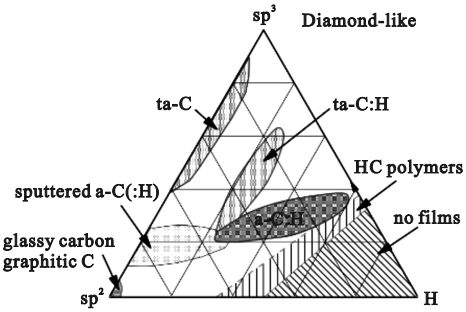


图 3 DLC 材料的三元相图(sp^2-sp^3-H)[19]

Fig. 3 Ternary phase diagram of DLC materials(sp^2-sp^3-H)[19]

表 2 四种基本类型 DLC 材料参数对比[21]

Table 2 Comparison of parameters about four fundamental DLC materials[21]

材料类型	sp^3 杂化碳含量/%	氢含量/%	纳米硬度/GPa	摩擦系数	
				潮湿空气	干燥空气
a-C	0	0	10~80		
ta-C	70~90	~1	~80	0.05~0.25	0.6
a-C:H	20~60	10~50	10~30	0.02~0.2	0.02~0.3
ta-C:H	50~70	10~30	>60		

硬质涂层的制备方法主要分为 PVD 与 CVD 两大类,一般根据涂层目标性能、工艺成本等因素进行选择[18]。PVD 方法制备 DLC 涂层的基本原理是,通过高能粒子轰击碳靶材或通入碳氢气体,使碳原子沉积到基底上。与 CVD 方法相比,PVD 方法的副产物少、更加环保,同时工艺灵活性强,具有多元材料兼容、低温沉积、厚度与结构精准调控等优势,且工业适应性强,但该工艺对真空环境要求较高,膜厚度受到一定限制。PVD 工艺主要有磁控溅射沉积(magnetron sputtering deposition,MSD)、脉冲激光沉积(pulsed laser deposition,PLD)、离子镀沉积(ion plating deposition,IPD)、离子束沉积(ion beam deposition,IBD)等[22-27]。CVD 技术的基本原理是通过气态碳源激发等离子体,使碳原子在基材表面反应沉积。CVD 工艺主要是等离子体辅助化学气相沉积(plasma assistant chemical vapor deposition,PACVD),也称为等离子体增强化学气相沉积(plasma enhanced chemical vapor deposition,PECVD),利用射频或微波产生等离子体,激活和分解碳氢气体,再通过施加负偏压于基体,实现在较低温度下沉积高质量的薄膜。该工艺具有低温沉积优势,且适合复杂形状基底,可用于橡胶表面涂层制备[8,18,24]。

3 橡胶表面 DLC 硬涂层的摩擦磨损机制与超润滑物理机制

3.1 橡胶表面 DLC 硬涂层的摩擦磨损机制

橡胶表面硬涂层改性研究主要围绕减小摩擦磨损展开,弹性体表面硬涂层的摩擦磨损机制一直是表面工程领域研究的重要方向。橡胶表面硬涂层摩擦磨损机制受涂层自身特性、橡胶基底的黏弹性变形、涂层-基底界面行为以及环境因素等共同影响[21-22,24]。

在摩擦过程中,橡胶-DLC 涂层-对偶件的能量耗散机制占据主要作用[7],减小橡胶表面硬涂层摩擦的主要途径是减小黏着分量与变形分量、降低剪切强度并形成转移膜[28]。黏着分量主要受涂层表面黏着、黏弹性滞后以及硬涂层-橡胶的耦合效应影响,DLC 材料中部分亚稳态 a-C 型涂层具有较高的表面自由能,在接触过程中易与橡胶基材形成分子级黏着,从而产生黏着功。黏着功 W_{ad} 一般通过测定接触面各自表面能的色散分量和极性分量计算得到,计算式[22]为

$$W_{ad}=2\left(\sqrt{\gamma_1^d\cdot\gamma_2^d}+\sqrt{\gamma_1^p\cdot\gamma_2^p}\right) \tag{1}$$

式中:γ_1^d 与 γ_2^d 分别为接触面 1 和接触面 2 的表面能色散分量;γ_1^p 与 γ_2^p 分别为接触面 1 和接触面 2 的表面能极性分量。综上,降低黏着分量主要从降低 DLC 材料表面能与增加涂层-橡胶界面结合力的方向开展研究。

变形分量受橡胶在滑动过程中的黏弹性耗散影响,主要考虑涂层压入对磨面、橡胶基底形变、应力场耦合三个方面。硬涂层压入对磨材料会产生额外犁沟阻力,引发橡胶基底产生压缩与剪切

形变,橡胶黏弹性的恢复会消耗能量,产生形变耗散能。一般根据循环滞回曲线进行数值积分计算单位体积上的形变耗散能 W_d,计算式为[28]

$$W_d = \oint \sigma d\varepsilon \tag{2}$$

式中:σ 为应力;ε 为应变。增加涂层硬度可减小橡胶形变以降低基体黏弹性影响,进而降低橡胶 – DLC 涂层的应力场耦合。因此,减小变形分量主要从增大涂层硬度的方向开展研究[7]。

在黏着分量与变形分量的基础上,界面剪切与转移膜的形成也对摩擦机制有重要影响。摩擦诱发剪切应力集中、键能衰减及局部瞬态闪温(300 ~ 800 ℃),机械力与热激活使碳网络解离为纳米碎片,其择优取向堆叠形成低阻滑移层状石墨化结构,可实现超润滑特性。考虑到摩擦工况复杂多变,对橡胶表面硬涂层界面剪切与转移膜形成的研究主要围绕避免剪切失效、抗氧化腐蚀与抗疲劳剥离展开[24,28]。

橡胶 – DLC 涂层的磨损机制主要分为黏着、磨粒、疲劳与化学磨损四个类型。黏着磨损主要由法向压力下的剪切力主导;磨粒磨损由硬质颗粒刮擦涂层表面引起;疲劳磨损主要由交变剪切应力主导;化学磨损由环境介质参与下的摩擦化学反应主导。因此,避免橡胶 – DLC 涂层磨损主要从调控界面结合强度、界面清洁、形成具有自润滑特性的中间层、环境钝化四个角度协同研究[21,28]。

3.2　橡胶表面 DLC 涂层的超润滑物理机制

橡胶表面硬涂层实现超润滑的物理基础是原子尺度界面剪切异质化、纳米尺度转移膜自组织、微米尺度黏弹性能量耗散优化三个尺度的协同作用,其关键在于化解橡胶与硬质涂层间的力学冲突。

原子尺度上,超润滑机制主要源于界面剪切异质化,其核心是硬涂层表面剪切软化层形成与 H 原子量子隧穿效应。通过剪切软化将滑动能转化为 sp^2 杂化层的声子振动能而实现能量耗散,通过 H 原子的量子隧穿减少接触面积而降低黏着分量。纳米尺度上,双向转移膜协同机制源于低剪切滑移面形成与阻尼应力波传播,DLC 材料结构中 sp^2 杂化碎片在剪切场诱导下沿滑动方向形成 15° ~ 30°择优取向(能量最小化),并通过释放碎片填充缺陷。微米尺度上,橡胶 – DLC 涂层通过动态模量匹配设计适配实际工况中的低频振动与高速滑动特性,从而减少滞后损耗并抑制大变形黏着[28 - 29]。

在上述三个尺度协同作用下,橡胶表面与 DLC 涂层的摩擦界面形成易于剪切、低黏附的转移层,此即其超润滑性能的核心物理机制。

4　橡胶表面 DLC 涂层改性研究进展

20 世纪末,为了应对橡胶密封件表面耐磨性较差的问题,研究人员开始探究橡胶表面改性方法,主要集中在化学处理、辐射交联和简单涂层工艺上。1971 年,Aisenberg 等通过离子束沉积获得含高比例 sp^3 杂化碳的非晶碳膜,开创了 DLC 涂层的制备,在后续研究中发现 DLC 涂层可以改善测试刀片磨损时的摩擦性能[20,28],此时 DLC 沉积工艺尚无法同时兼顾橡胶基体耐受温度与橡胶基体结合力,因此橡胶表面硬涂层研究以同时降低工艺温度和增加结合力的思路为主。1997 年,Voevodin 团队首次报道了在磁控溅射与脉冲激光沉积复合工艺中实现技术突破,通过金属(Ti)结合层 – 碳化物(TiC)支撑层 – 耐磨 DLC 层的梯度过渡机制,解决了低温工艺(100 ℃ ± 2 ℃)下 DLC 涂层与橡胶表面的膜基结合问题,为实现橡胶表面 DLC 硬涂层的工业化生产奠定了基础[29]。碳化钛(Ti_xC_y)薄膜的 X 射线光电子能谱(XPS)如图 4 所示,图 4(a)中虚线表示密排六方结构金属态钛(α-Ti)与 TiC 的结合能位置,图 4(b)中虚线表示非晶碳(a-C)与 TiC 的结合能位置。由图 4 可知:碳含量高时,薄膜表面以非键合碳和 TiC 为主;钛含量高时,薄膜表面主要为金属钛和 TiC 的混合相。

上述阶段的研究虽然并未解决所有关键技术难题,但明确了接下来需要重点攻克的技术方向:低温沉积工艺、界面结合强化和薄膜韧性优化。进入 21 世纪后,橡胶表面硬涂层技术在上述研究方向上迎来了突破,实现了橡胶表面硬涂层在工业生产中从无到有的进程。随着汽车工业的蓬勃发展,DLC 材料作为橡胶密封件表面硬涂层逐渐实现了大规模应用,其改性研究也被越来越多的学者关注。橡胶表面硬涂层改性一般分为四个方向:调控涂层原子排列方式与化学键合状态的结构改性、引入异质元素改变涂层化学组成的组分改性、强化涂层与橡胶结合力的界面改性、设计涂层表面微结构以增强性能的形貌改性。

4.1　调控涂层原子排列方式与化学键合状态的结构改性

调控涂层原子排列方式与化学键合状态的结

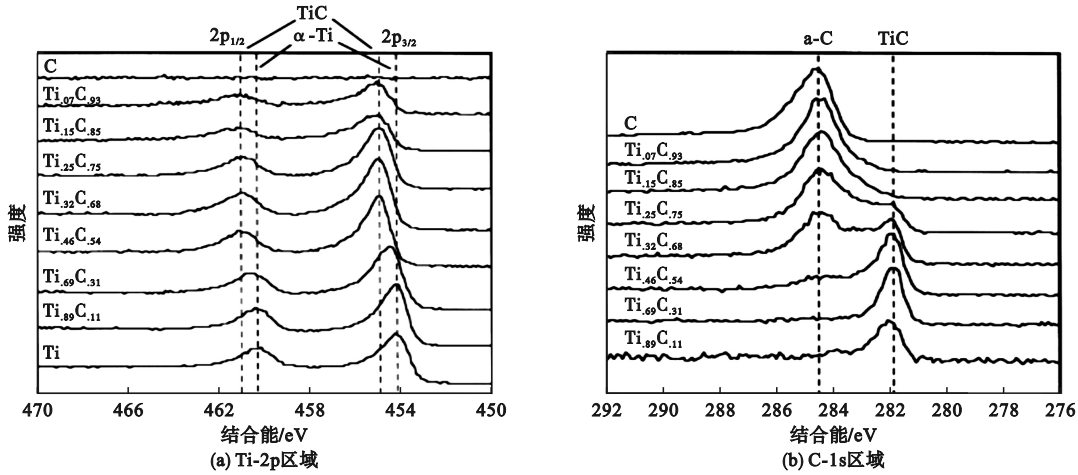


图 4 Ti_xC_y 薄膜的 XPS 能谱[29]

Fig. 4 XPS spectra for Ti_xC_y[29]

构改性基本原理是:控制 DLC 中两种关键碳相(sp^3 杂化碳与 sp^2 杂化碳)的比例、分布及团簇大小,一般可以通过调节离子能量、沉积温度、工作气压等沉积工艺参数实现。目前该改性机制较为明确,已经广泛应用于涂层的实际工业生产中。不同原子排列与化学键合状态对 DLC 材料性能的影响可参照表 2。

2009 年,Bui 等使用磁控增强型等离子体化学气相沉积(ME-PCVD)工艺在氩等离子体预处理氢化丁腈橡胶(HNBR)表面沉积了氢化 DLC 涂层,在 400 V 基材偏压预处理下沉积的厚约 300 nm 涂层具有极低的摩擦系数(0.175),且结合力较大,3 N 载荷下几乎无磨损,摩擦学性能优于其他更厚的 DLC 涂层及金属掺杂 DLC(Me-DLC)涂层,在上述研究基础上,采用 C_2H_2 等离子体对基材表面进行预处理,得到了在 50% 应变拉伸下仍能保持低摩擦系数(0.19)的 DLC 涂层[30]。2011 年,Schenkel 等使用 PACVD 工艺在丙烯酸酯橡胶(ACM)表面制备了 DLC 膜,且实验结果表明,采用调整偏压预处理时间的方法可以定制 DLC 涂层的微观结构与柔韧性,摩擦测试结果显示最佳配比涂层的磨损与摩擦系数(均在 0.22 以下)较低,证实了 DLC 作为橡胶密封件保护涂层的优势[31-32]。该团队在后续研究中分析了裂纹网络形成机制及其对 DLC 涂层摩擦性能的影响,并提出了橡胶密封件沉积柔性超低摩擦薄膜设计规则[33]。

4.2 引入异质元素改变涂层化学组成的组分改性

DLC 涂层的组分改性主要通过引入异质元素实现,不同种类的异质元素往往会带来不同的性能变化。该过程与 DLC 沉积过程同步进行,常用技术有适合钛、钨等金属靶材的磁控溅射技术,适合氧、氮、硅等非金属靶材的等离子体气相沉积技术。引入异质元素主要通过调整 sp^3/sp^2 杂化碳的比例、形成新化学键与相、改变氢含量与键合状态、形成纳米复合结构等四个方面进行性能优化。

以 Si 掺杂为例:Si 原子倾向 sp^3 杂化,但因 Si—C 键弱于 C—C 键且 Si 原子半径更大,会破坏维持 sp^3 杂化的高压应力环境,导致 sp^3 杂化碳含量降低;同时,Si 原子中断石墨烯域连续性,减小 sp^2 杂化碳团簇尺寸,并能钝化悬空键。力学性能方面,适量硅元素的引入会诱导碳网络局部非晶化与键角偏移,通过晶格应变梯度调节内部残余应力。当 Si 原子分数为 10% 时,体系中同时存在的非晶碳相与有序的 SiC 纳米析出相可协同释放基体内剪切应变能,使总内应力降至最小值。然而,由于 Si—C 键键能低于 C—C 键,体系整体硬度降低,但会促进界面形成 SiC 梯度层,强化膜基结合力。摩擦学性能方面,Si 掺杂 DLC(Si-DLC)在高湿度空气与油润环境中摩擦系数显著低于纯 DLC,其抗氧化能力与热稳定性因形成 Si—O 层而得到提升,失稳温度和氧化起始温度均提高至 500 ℃[27]。

20 世纪 70—80 年代,McKenzie 等采用直流磁控技术制备了 a-$Si_xC_{(1-x)}$ H 薄膜,改善了 DLC 的光学性能[34]。1990 年初,Oguri 等通过 PECVD 方法制备了含氢非晶硅碳薄膜(a-C:H:Si),研究发现 Si 原子与 C 原子的物质的量比为 0.15 ~ 0.4 时,a-C:H:Si 在潮湿/干燥环境中的摩擦系数明显低于纯 a-C:H。非金属元素掺杂可调控表面能(掺杂 F、Si 降低表面能,掺杂 B、N、O 提高表面能),制得的涂层兼具 a-C:H:Si 的低摩擦与纯

DLC 的低磨损性能[35]。2008 年,De Hosson 团队在橡胶表面沉积了 W 掺杂 DLC(W-DLC,其中 W 的原子分数约为 20%)涂层,证实了 HNBR 基底 W-DLC 涂层的摩擦性能与钢基 Me-DLC 涂层相当,但高热膨胀致 HNBR 断裂并引起颗粒磨损[36]。同年,该团队在 HNBR 上沉积了 Ti 掺杂 DLC(Ti-DLC)涂层,采用 300 V 高偏压提升了涂层的附着与摩擦性能[37]。2011 年,Masami 等改进了等离子体基离子注入(PBII)工艺,实现了在氟橡胶(FKM)表面 30 ℃低温沉积 Si-DLC,避免了热损伤,并获得 0.2 ~0.25 的低摩擦系数涂层[38]。

上述研究工作明确了在不同工况下不同含量、不同结合方式的异质元素掺杂 DLC 涂层的性能表现,为后期多机制协同改性工作开展做出了重要的贡献。图 5 所示为 De Hosson 团队制备的 W-DLC 涂层橡胶的摩擦学性能,可见覆膜后橡胶的摩擦学性能显著提升,摩擦系数与载荷呈正相关,这源于涂层与橡胶基体间的界面结合力。基材种类是影响界面结合力的关键因素:FKM 表面为致密玻璃态,附着力差,摩擦性能改善受限且易损;HNBR 与 ACM 因涂层具有裂纹网络(主要存在于 HNBR)与生长缺陷(主要存在于 ACM)结构,获得适应大弹性变形所需的柔性,表现优异。图 6 所示为上述团队在不同偏压下制备的 Ti-DLC 涂层橡胶的摩擦学性能及最佳偏压下不同载荷对摩擦系数的影响,可见基底偏压是影响摩擦学性能的关键因素,偏压越大,涂层附着力越强,在 300 V 偏压下,HNBR 表面涂层性能最优。在此偏压下,摩擦系数与载荷呈负相关,该反常现象的出现是由于在 1 N 法向载荷下涂层与橡胶之间接触压力引起的微观突起不足以促进涂层表面石墨化,这也是设计 DLC 涂层时需要考虑的问题之一。

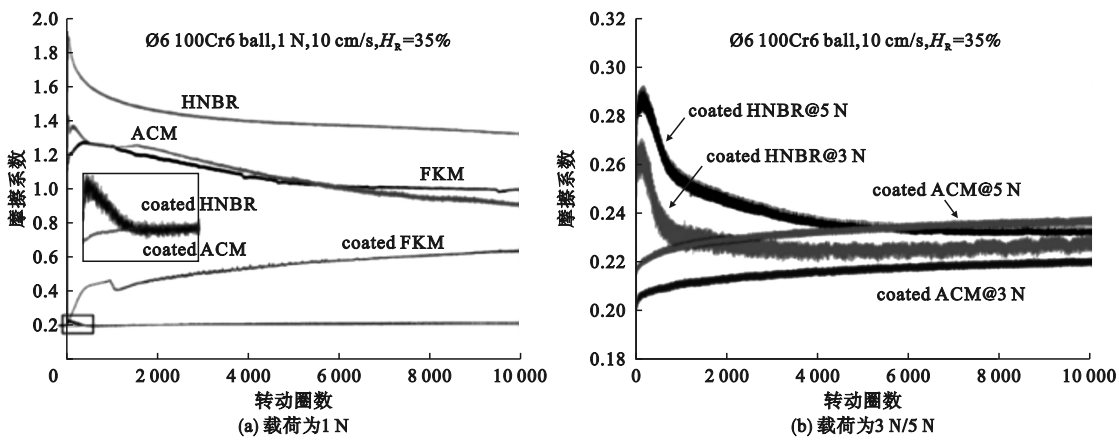


图 5　不同载荷下 W-DLC 涂层橡胶的摩擦系数[36]

Fig. 5　Friction coefficients of rubber with W-DLC coatings under different loads[36]

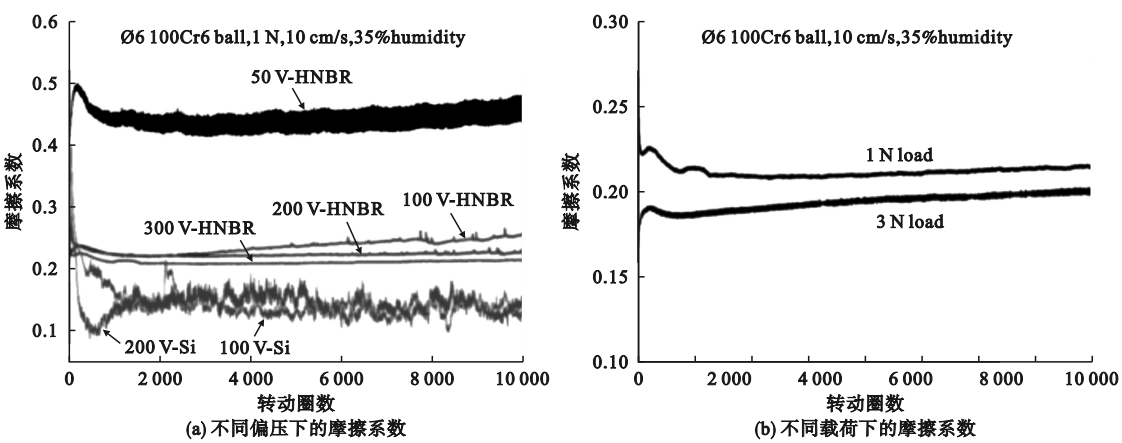


图 6　不同偏压和不同载荷下 Ti-DLC 涂层橡胶的摩擦系数[37]

Fig. 6　Friction coefficients of rubber with Ti-DLC coatings under different bias voltages and loads[37]

尽管目前对 Si、F、W、Ti 等常见异质元素掺杂 DLC 涂层的改性机制已建立了较为明确的理论框架,但其全要素、跨尺度的协同作用机理仍需深化。此外,对于更多潜在元素特别是多元素共

掺杂体系的改性效果与内在机制尚缺乏系统性的实验研究与理论分析。

4.3 多机制协同改性

橡胶与 DLC 涂层结合力的提升主要依赖于界面改性和表面形貌优化两大路径。尽管通过等离子体预处理、化学修饰等手段可显著增强初始附着力,但多局限于短期服役场景;微结构调控虽能改善长期摩擦学性能,却难以弥补界面结合强度的不足[39]。因此,将表面化学功能化与微观形貌设计有机结合,通过多机制协同作用实现“强 – 稳”联合优化,成为提升 DLC 涂层综合性能的重要途径。

在改性策略中,界面化学改性(如引入极性官能团)可为微结构提供更稳定的结合基础。例如:等离子体处理在去除表面污染物的同时活化橡胶表面,通过激光织构化设计的定向微沟槽不仅能增加接触面积,还可引导 DLC 涂层在微观尺度内的择优生长。这种“化学 – 形貌”协同调控策略可同时满足高附着力与长期耐磨性的需求。然而,在实践中,该方法面临两大核心挑战:其一,需通过多场耦合模型精准预测不同改性机制间的协同与竞争效应;其二,需构建可控的多功能表面制备技术体系,以实现化学修饰与微织构工艺在空间与能量尺度上的深度集成。

随着研究的不断深入,综合上述四种机制的多机制协同改性成为 DLC 涂层研究的主要方向,其本质是通过时空 – 横向界面匹配、纵向梯度设计、能量 – 摩擦功非破坏性转化三者协同实现的性能解耦重构。2010 年前后关于 DLC 涂层的相关研究几乎不再只探究单一改性过程对特定性能的影响,而是通过多机制协同来达到改性目标。

2012 年,Lubwama 等发现 C-Si 过渡层可增强涂层 – 橡胶附着力,并证实潮湿环境下无过渡层 DLC 在 5 N 载荷下性能最优,而低载(1 N)下 Si-DLC 更具优势[39-40],为潮湿/干燥环境下橡胶工件表面涂层的性能优化提供了理论参考。上述研究就是综合界面改性、组分改性等开展的多机制协同改性。图 7 所示为 DLC 与 Si-DLC 的拉曼光谱,并对半峰宽度变化进行了拟合,图中 I_D 与 I_G 分别为 D 峰强度与 G 峰强度。由拉曼光谱中 G 峰半峰宽与 I_D/I_G 的变化规律可知,掺入 Si 元素及使用 C-Si 中间层均能有效调控 DLC 涂层的结构。

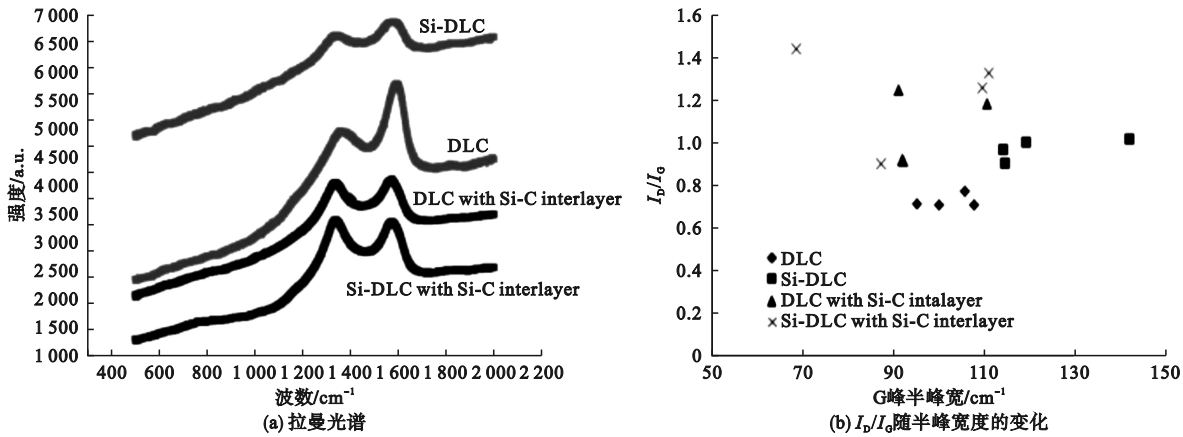


图 7 拉曼光谱及其拟合半峰宽[39]

Fig. 7 Roman spectra and fitted full width at half maxima[39]

中国科学院兰州化学物理研究所张俊彦团队对 DLC 改性进行了系统研究:2012 年,通过 Si 掺杂提升了 DLC 的热稳定性,使其在 500 ℃高温下保持了良好的摩擦性能[41];2013 年,采用磁控溅射方法制备了低浓度 Ti 掺杂 DLC,在轻微牺牲硬度的情况下显著降低了内应力与摩擦系数[42];2015 年,开发了 W/Ti 共掺杂 DLC,优化了硬度 – 摩擦学 – 内应力协同性能[43];2016 年,揭示了 DLC-H 与 DLC 在不同湿度下的摩擦机制[44];2018—2019 年,于丁腈橡胶(NBR)表面通过氩等离子体预处理与 Si 掺杂工艺提升了膜基结合力与韧性[45-46];2020 年,阐明了偏压对硅夹层结构的影响,并创新性地提出使用纳米六方氮化硼包裹碳颗粒、金属纳米粒子(Cu/Ni)及 Al_2O_3 纳米颗粒等参与界面组成的超润滑策略[47-50],图 8 所示为硅夹层与基底偏压对 Si-DLC 薄膜摩擦系数的影响,可见硅过渡层的引入能显著提升 Si-DLC 涂层在 NBR 橡胶上的结合强度与耐久性(尤其在较高偏压下),而缺乏该过渡层时涂层在摩擦中易发生早期失效;2021 年,通过多气体等离子体预处理强化了界面

结合力[51];2024 年,通过复合 MoS_2/氧化石墨烯解决了 H-DLC 在活性/惰性气氛中的失效问题[52]。

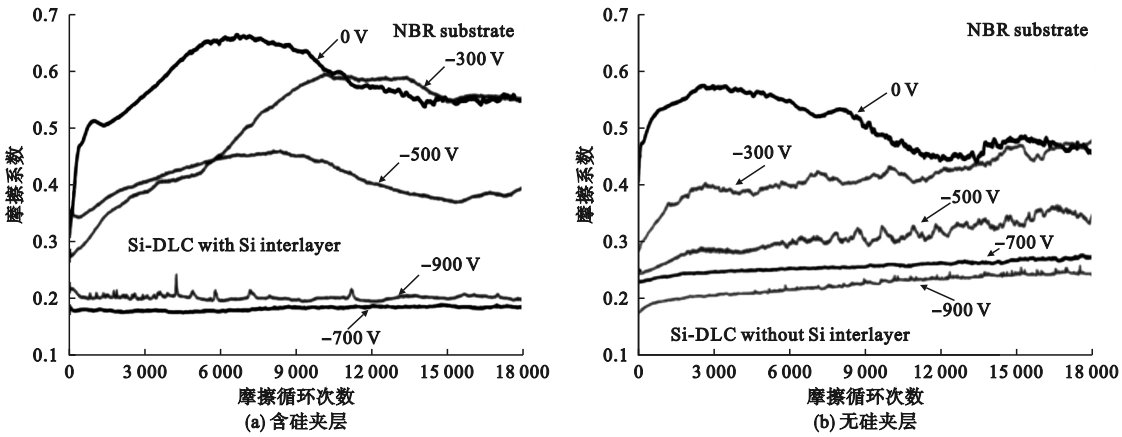


图 8　不同基底偏压下于 NBR 橡胶上沉积的 Si-DLC 薄膜摩擦系数曲线[47]

Fig. 8　Friction coefficient curves of Si-DLC films deposited on NBR rubber under different substrate bias voltages[47]

近年研究中,海南大学文峰团队利用直流磁控溅射在 NBR 基体上沉积了 N-DLC,得到了厚度为 370 ~ 455 nm、硬度为 33 MPa 的涂层[25,53],并开发了 DLC/N-DLC 复合涂层,实现了摩擦学与机械性能的协同提升,但存在工艺窗口窄、极端工况验证不足的工业化挑战[54]。此外,该团队针对 ACM 基体提出了基于偏压梯度调控的 DLC 沉积策略,通过分层应力补偿设计有效解决了单一涂层体系在界面结合强度与服役稳定性间的矛盾[55]。哈尔滨工业大学吴健团队探索了填料与 DLC 协同改性聚四氟乙烯(PTFE),为橡胶表面性能改进提供了新思路[56]。

4.4　计算材料科学在 DLC 涂层改性中的应用

计算材料科学为 DLC 涂层改性研究开辟了新的路径。借助模拟计算方法,研究人员能够深入理解 DLC 涂层的原子结构、电子特性与其力学和摩擦学性能之间的关系。通过分子动力学模拟,可以探究异质元素掺杂对 DLC 涂层微观结构和性能的影响机制,从而为实验设计提供理论指导[57]。密度泛函理论计算则有助于揭示涂层表面与对磨副之间的相互作用,优化涂层成分以降低摩擦系数和提高耐磨性。此外,多尺度模拟方法能够将原子尺度的信息与宏观性能相关联,为多机制协同改性提供全面的理论支持[58]。计算材料科学的应用不仅能够加速新涂层材料的开发进程,还可减少实验试错的成本,推动 DLC 涂层技术向更高性能和更广泛应用的方向发展。

近年来,机器学习在 DLC 涂层改性领域展现出较大的应用潜力,其可高效解析海量实验数据并识别潜在规律与模式,为改性路径探索提供新思路。通过精准建模可预测不同改性条件下 DLC 涂层的性能表现,从而指导实验设计以优化工艺。例如,利用机器学习算法对异质元素掺杂 DLC 涂层的摩擦学性能进行预测,能够快速筛选出性能优异的涂层组合,显著缩短研发周期[59]。此外,机器学习还可应用于涂层制备过程的监控与优化,通过实时分析制备数据,及时调整工艺参数,确保涂层质量的稳定性和一致性。随着机器学习技术的不断进步和完善,其在 DLC 涂层改性领域的应用前景将更为广阔。

然而,当前实验所获得的数据量相对有限,尚不足以训练出一个成熟且具备准确预测能力的机器学习模型,这一挑战正是当前计算材料科学亟待攻克的难关。

5　结束语

5.1　当前研究面临的主要挑战与局限

橡胶表面 DLC 涂层技术面临的核心挑战主要集中在界面结合力薄弱、受热敏感性制约、存在动态疲劳失效及复杂曲面适应性差等方面。

界面结合力不足主要源于橡胶与涂层间的物理化学性质失配:温度波动超过 50 ℃时,界面剪切应力可高于 100 MPa,导致涂层龟裂或翘曲[20,28];同时橡胶表面惰性官能团(如—CH)难以与碳网络形成稳定化学键,其硬度划痕临界载荷通常低于 5 N,远低于工业应用所需的 15 N 以上。

热敏感性是另一个关键技术瓶颈,橡胶基体耐受温度通常低于 200 ℃,而传统沉积工艺需高于 300 ℃,易导致基体热降解变形[2]。若低于

150 ℃沉积,因碳离子动能不足,会显著降低 sp^3 杂化碳含量,使涂层硬度降至 10 GPa 以下。此外,低温等离子体密度低(不高于 1×10^{10} cm^{-3}),成膜速率小于 0.1 μm/h,工业化效率受限。

动态工况下的疲劳失效问题突出,橡胶在反复形变时,其高弹性(弹性模量 1 ~ 10 MPa)与低刚性(剪切模量 50 ~ 100 GPa)无法协同,导致界面剪切应力积累。实验表明[24],弯折超过 10 000 次后涂层发生局部剥落,尤其在密封件等动态载荷场景下失效风险更高。此外,复杂曲面覆盖均匀性差也制约涂层性能。由于橡胶件(如 O 型圈、波纹管)的曲面几何效应,传统 PVD 直视线沉积时,基体边缘存在显著遮蔽效应,接收到的粒子通量更高,使得膜的边缘厚度相比中心厚度高一倍以上,且离子轰击角度差异会引起涂层结构不均匀,局部应力集中,加剧剥落风险。内应力控制与功能化需求存在矛盾:生长过程的高残余应力(可达 10 GPa)需通过掺杂(如 Si、W)缓解,但掺杂可能牺牲其他性能[39]。

总体而言,当前 DLC 涂层技术在工艺成本、界面适配、疲劳失效及复杂曲面覆盖均匀性等方面仍存在局限,需在低温沉积、应力调控、动态耐久性及曲面均匀沉积等环节实现突破,才能满足高端密封与生物医疗等领域的应用需求。

5.2 未来研究方向与展望

DLC 材料在橡胶表面涂覆的研究正逐渐从传统实验向模拟计算验证转变,其前沿发展紧密融合了计算建模与人工智能。在建模层面,结合机器学习势函数的第一性原理分子动力学模拟,突破了传统建模的精度与尺度限制,得以在原子层面揭示界面氢转移与结构有序化等主导超滑行为的关键机理;同时,非线性有限元模型则能精准预测复合材料在大变形下的宏观力学响应[57-58]。在人工智能层面,机器学习正被用于构建工艺参数与 DLC 薄膜性能间关系的精准预测模型,实现虚拟筛选,同时数字孪生与虚拟配方系统则显著加速了与之匹配的橡胶基底设计[59]。不过,目前仍然存在数据量稀缺、模型可解释性弱、跨尺度融合困难、工业生产与模拟脱节等一系列挑战,这些都是该领域亟待解决的难题。

综上所述,未来研究将聚焦于以下方向:

1)多尺度界面强化机制——通过分子动力学模拟与原位表征,揭示热膨胀/收缩循环中界面应力演化规律,开发梯度过渡层或仿生微纳结构界面,实现机械互锁与化学键合的协同增效;

2)柔性 - 刚性协同涂层设计——构建非晶/纳米晶复合体系(如含金属纳米颗粒的韧性 DLC),平衡高硬度与可变形性,同步探索热/湿响应型智能涂层,提升极端工况下的环境适应性;

3)绿色制备工艺革新——开发低温等离子体沉积技术,降低基体损伤,推进环保镀膜装备在橡胶带材中的产业化应用;

4)智能化寿命预测系统——构建多物理场耦合的失效数据库,融合机器学习算法建立寿命预测模型,为航空航天、深海装备等领域定制化涂层设计提供理论支撑。

参考文献(References):

[1] 刘轶平,余金桂,章桥新. 橡胶的老化与寿命评估[J/OL]. 材料导报,2025:1 - 25[2025 - 09 - 20]. https://link.cnki.net/urlid/50.1078.tb.20250428.2123.016.
Liu Y P, Yu J G, Zhang Q X. Aging and life assessment of rubber[J/OL]. Materials Reports, 2025:1 - 25[2025 - 09 - 20]. https://link.cnki.net/urlid/50.1078.tb.20250428.2123.016. (in Chinese)

[2] Raghavan Vijayaram T. A technical review on rubber[J]. International Journal on Design and Manufacturing Technologies, 2009, 3(1):25 - 37.

[3] Guo L L, Huang Z Q, Huang H, et al. Dynamic sealing simulation and performance optimization of conical rubber core in rotary blowout preventer[J]. Scientific Reports, 2025, 15(1):9442.

[4] Graves D F. Rubber[M]//Kent J A. Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology: Vol. 1. 11th ed. New York: Springer, 2007:689 - 718.

[5] Rezaeian I, Zahedi P, Rezaeian A. Rubber adhesion to different substrates and its importance in industrial applications: a review[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2012, 26(6):721 - 744.

[6] 王建刚,范宇星,张欣,等. 磁控溅射类金刚石薄膜耐磨润滑性的研究综述[J]. 材料保护,2025,58(4):30 - 39.
Wang J G, Fan Y X, Zhang X, et al. Research review on wear resistance and lubricity of diamond-like carbon films by magnetron sputtering[J]. Materials Protection, 2025, 58(4):30 - 39. (in Chinese)

[7] Persson B N J. Theory of rubber friction and contact mechanics[J]. The Journal of Chemical Physics, 2001, 115(8):3840 - 3861.

[8] 李根,张高会. 硬质薄膜研究综述[J]. 宁波教育学院学报,2010,12(5):82 - 85.
Li G, Zhang G H. The research status and prospect of carbide films[J]. Journal of Ningbo Institute of Education, 2010, 12(5):82 - 85. (in Chinese)

[9] Xie X, Yang D. Multi-functionalization of Al_2O_3 nanoparticles for enhancing thermal conductivity of epoxy natural rubber composites[J]. Applied Surface Science, 2022, 602:154335.

[10] Sarkar Roy P, Biswas A, Bhattacharyya K, et al. High performance symmetric supercapacitors based on Au incorporated CrN thin films fabricated by reactive magnetron sputtering[J]. Electrochimica Acta, 2024, 498:144680.

[11] Zhang Y J, Cheng Y T, Grummon D S. Novel tribological

systems using shape memory alloys and thin films[J]. Surface and Coatings Technology,2007,202(4/5/6/7):998 – 1002.

[12] Jin C K,Jeong M G,Kang C G. Fabrication of titanium bipolar plates by rubber forming and performance of single cell using TiN-coated titanium bipolar plates[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2014,39(36):21480 – 21488.

[13] Gao W J,Ma F L,Yin Y H,et al. Robust and durable transparent superhydrophobic F-TNTs/TiN coating fabricated by structure tuning on surface of TiN hard coating[J]. Applied Surface Science,2023,613:155967.

[14] Li K K,Yao W,Xie Y X,et al. A strongly hydrophobic and serum-repelling surface composed of CrN films deposited on laser-patterned microstructures that was optimized with an orthogonal experiment[J]. Surface and Coatings Technology,2020,391:125708.

[15] Jin M,Zhang X T,Emeline A V,et al. Surface modification of natural rubber by TiO_2 film[J]. Surface and Coatings Technology,2008,202(8):1364 – 1370.

[16] Hu Y H,Ma X F,Bi H H,et al. Robust superhydrophobic surfaces fabricated by self-growth of TiO_2 particles on cured silicone rubber[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects,2020,603:125227.

[17] Nemanich R J,Carlisle J A,Hirata A,et al. CVD diamond:research,applications,and challenges[J]. MRS Bulletin,2014,39(6):490 – 494.

[18] Huang Y Q,Zhuo P,He Z H,et al. Reactive molecular dynamics investigation on the interfacial-bond-induced atomic-scale wear process of diamond-like carbon:effect of carbon hybridization states[J]. Applied Surface Science,2025,696:162924.

[19] Robertson J. Comparison of diamond-like carbon to diamond for applications[J]. Physica Status Solidi(a),2008,205(9):2233 – 2244.

[20] 王瑞圆,张卫方. 复杂服役环境下橡胶密封件性能退化研究现状[J]. 装备环境工程,2025,22(6):44 – 54.
Wang R Y,Zhang W F. Research status on the performance degradation of rubber seals in complex service environments[J]. Equipment Environmental Engineering,2025,22(6):44 – 54.(in Chinese)

[21] Rajak D K,Kumai A,Behera A,et al. Diamond-like carbon(DLC) coatings:classification,properties,and applications[J]. Applied Sciences,2021,11(10):4445.

[22] Malisz K,Świeczko-Żurek B,Sionkowska A. Preparation and characterization of diamond-like carbon coatings for biomedical applications-a review[J]. Materials(Basel),2023,16(9):3420.

[23] 杨发展,王世庆,沈丽如,等. 不同方法制备的类金刚石薄膜的 XPS 和 Raman 光谱的研究[J]. 光谱学与光谱分析,2011,31(7):1800 – 1803.
Yang F Z,Wang S Q,Shen L R,et al. XPS and Raman studies of diamond-like carbon films prepared by various deposition techniques[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2011,31(7):1800 – 1803.(in Chinese)

[24] Mayrhofer P H,Clemens H,Fischer F D. Materials science-based guidelines to develop robust hard thin film materials[J]. Progress in Materials Science,2024,146:101323.

[25] Yang T,Han C X,Deng Q Y,et al. Optimized tribological performance of nitrogen-doped diamond-like carbon films on NBR:influence of bias voltage of DC magnetron sputtering[J]. Nanomaterials,2024,14(7):564.

[26] Tiss B,Martínez-Martínez D,Mansilla C,et al. Protective coatings for complex organic flexible materials I:characterization and tribological performance of TiO_2 and ZnO films deposited by magnetron sputtering on cork[J]. Applied Surface Science Advances,2025,27:100753.

[27] Anders S,Raoux S,Krishnan K,et al. Plasma distribution of cathodic arc deposition systems[J]. Journal of Applied Physics,1996,79(9):6785 – 6790.

[28] Aisenberg S. Properties and applications of diamondlike carbon films[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A:Vacuum Surfaces and Films,1984,2(2):369 – 371.

[29] Voevodin A A,Capano M A,Laube S J P,et al. Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti-C thin films[J]. Thin Solid Films,1997,298(1/2):107 – 115.

[30] Bui X L,Pei Y T,Mulder E D G,et al. Adhesion improvement of hydrogenated diamond-like carbon thin films by pre-deposition plasma treatment of rubber substrate[J]. Surface and Coatings Technology,2009,203(14):1964 – 1970.

[31] Schenkel M,Martínez-Martínez D,Pei Y T,et al. Tribological performance of DLC films deposited on ACM rubber by PACVD[J]. Surface and Coatings Technology,2011,205(20):4838 – 4843.

[32] Martínez-Martínez D,Schenkel M,Pei Y T,et al. Microstructural and frictional control of diamond-like carbon films deposited on acrylic rubber by plasma assisted chemical vapor deposition[J]. Thin Solid Films,2011,519(7):2213 – 2217.

[33] Bewilogua K,Hofmann D. History of diamond-like carbon film:from first experiments to worldwide applications[J]. Surface and Coatings Technology,2014,242:214 – 225.

[34] McKenzie D R,Savvides N,Mills D R,et al. Optical constants of amorphous hydrogenated carbon and silicon-carbon alloy films and their application in high temperature solar selective surfaces[J]. Solar Energy Materials,1983,9(1):113 – 126.

[35] Oguri K,Arai T. Tribological properties and characterization of diamond-like carbon coatings with silicon prepared by plasma-assisted chemical vapour deposition[J]. Surface and Coatings Technology,1991,47(1/2/3):710 – 721.

[36] Pei Y T,Bui X L,Zhou X B,et al. Microstructure and tribological behavior of tungsten-containing diamondlike carbon coated rubbers[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A:Vacuum,Surfaces,and Films,2008,26(4):1085 – 1092.

[37] Bui X L,Pei Y T,De Hosson J T M. Magnetron reactively sputtered Ti-DLC coatings on HNBR rubber:the influence of substrate bias[J]. Surface and Coatings Technology,2008,202(20):4939 – 4944.

[38] Masami I,Haruho M,Tatsuya M,et al. Low temperature Si-DLC coatings on fluoro rubber by a bipolar pulse type PBII system[J]. Surface and Coatings Technology,2011,206(5):999 – 1002.

[39] Lubwama M,Mcdonnell K A,Kirabira J B,et al. Characteristics and tribological performance of DLC and Si-DLC films deposited on nitrile rubber[J]. Surface and Coatings Technology,2012,206(22):4585 – 4593.

[40] Lubwama M,Corcoran B,Sayers K,et al. Adhesion and composite micro-hardness of DLC and Si-DLC films deposited on nitrile rubber[J]. Surface and Coatings Technology,2012,206(23):4881 – 4886.

[41] Yang B P,Zheng Y,Zhang B,et al. The high-temperature tribological properties of Si-DLC films[J]. Surface and Interface Analysis,2012,44(13):1601 – 1605.

[42] Qiang L,Zhang B,Zhou Y,et al. Improving the internal stress

and wear resistance of DLC film by low content Ti doping [J]. Solid State Sciences, 2013, 20: 17 – 22.

[43] Qiang L, Gao K X, Zhang L F, et al. Further improving the mechanical and tribological properties of low content Ti-doped DLC film by W incorporating[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 522 – 529.

[44] Shi J, Gong Z B, Wang Y F, et al. Friction and wear of hydrogenated and hydrogen-free diamond-like carbon films: relative humidity dependent character[J]. Applied Surface Science, 2017, 422: 147 – 154.

[45] Qiang L, Bai C N, Liang A M, et al. Enhancing the adhesion and tribological performance of Si-DLC film on NBR by Ar plasma pretreatment under a high bias[J]. AIP Advances, 2019, 9: 015301.

[46] Bai C N, Liang A M, Cao Z Y, et al. Achieving a high adhesion and excellent wear resistance diamond-like carbon film coated on NBR rubber by Ar plasma pretreatment[J]. Diamond and Related Materials, 2018, 89: 84 – 93.

[47] Qiang L, Yu S C, Liu G Q, et al. Comparative study on the influence of bias on the properties of Si-DLC film with and without Si interlayer on NBR: the role of Si interlayer[J]. Diamond and Related Materials, 2020, 101: 107614.

[48] Bai C N, An L L, Zhang J, et al. Superlow friction of amorphous diamond-like carbon films in humid ambient enabled by hexagonal boron nitride nanosheet wrapped carbon nanoparticles[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 126206.

[49] Li R Y, Yang X, Wang Y F, et al. Graphitic encapsulation and electronic shielding of metal nanoparticles to achieve metal-carbon interfacial superlubricity[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(2): 3397 – 3407.

[50] Shi P F, Sun J H, Liu Y H, et al. Running-in behavior of a H-DLC/Al_2O_3 pair at the nanoscale[J]. Friction, 2021, 9(6): 1464 – 1473.

[51] Bai C N, Gong Z B, An L L, et al. Adhesion and friction performance of DLC/rubber: the influence of plasma pretreatment[J]. Friction, 2021, 9(3): 627 – 641.

[52] Yu G M, Chen W J, Wang H, et al. The establishment of superlubricity in engineering field for H-DLC composite in multi-environments[J]. Carbon, 2024, 230: 119621.

[53] Yang T, Xie M X, Wang W Q, et al. Low friction and wear of nitrogen-doped diamond-like carbon films deposited on NBR with different flows of N_2 by DC-MS[J]. Vacuum, 2024, 220: 112774.

[54] Song Y Q, Han C X, Zhen N N, et al. Nitrogen-doped diamond-like carbon buffer layer enhances the mechanical and tribological properties of diamond-like carbon films deposited on nitrile rubber substrate[J]. Coatings, 2024, 14(4): 515.

[55] Han C X, Yang T, Lin X K, et al. Effect of bias gradient delta on mechanical and tribological properties of DLC films sputtered on ACM[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 481: 130626.

[56] Chen Z H, Wu J, He S X, et al. Combining nano diamond-like carbon coatings with fillers for enhanced wear resistance of PTFE: nodal support-lubrication mechanism[J]. Surface and Coatings Technology, 2025, 497: 131807.

[57] Luo H B, Lü Y J, Zhao X W, et al. Modulation of bonding structure and mechanical properties of DLC coatings by binary doping: molecular dynamics simulation[J]. Diamond and Related Materials, 2025, 157: 112465.

[58] Vetter J, Hofmann P, Günther M, et al. Micromechanical investigation of DLC based coating systems by means of combined characterization and simulation methods[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 494: 131424.

[59] Yao C F, Cao H H, Xu Z Y, et al. Shear deformation of DLC based on molecular dynamics simulation and machine learning [J]. Computer Modeling in Engineering & Sciences, 2024, 141(3): 2107 – 2119.

(责任编辑:宋颖韬)