doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20161117005

退火处理对WC-DLC薄膜结构及性能的影响

刘正兵1,周升国1,吴杨敏1,王顺才2

(1. 江西理工大学 材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 南安普顿大学 国家先进摩擦学中心, 英国 南安普顿 SO17 1BJ)

摘 要:为研究退火处理对WC-DLC薄膜结构与性能的影响,采用磁控溅射技术在高速钢表面沉积WC-DLC薄膜,并 作不同温度下的退火处理,对不同温度退火处理后的WC-DLC薄膜的结构、摩擦学性能与耐腐蚀性能进行系统表征。 结果表明:WC-DLC薄膜呈现出非晶态特征,随着退火温度的上升,薄膜中sp³-C相对含量下降;当退火温度在250 ℃ 时,WC-DLC薄膜在大气环境下与去离子水环境下分别表现出最优的摩擦学性能,磨损率分别为1.25×10⁻⁷ mm³/Nm 与1.02×10⁻⁷ mm³/Nm。同时,当退火温度低于250 ℃时,WC-DLC薄膜的耐腐蚀性能无明显变化,但当退火温度高于 250 ℃时,WC-DLC薄膜的耐腐蚀性明显下降。退火处理对WC-DLC薄膜的热稳定性、摩擦学性能及耐腐蚀性能有重 要影响。

关键词:WC-DLC薄膜;退火;摩擦学性能;耐腐蚀性能 中图分类号:TG174.444 文献标志码:A 文章编号:1007-9289(2017)03-0016-09

Effects of Annealed Treatment on Structure and Performance of WC-DLC Films

LIU Zheng-bing¹, ZHOU Sheng-guo¹, WU Yang-min¹, WANG Shun-cai²

School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi;
 National Centre for Advanced Tribology at Southampton (nCATS), University of Southampton, Southampton SO17 1BJ, UK)

Abstract: In order to study the effects of annealing on the structure and properties of WC-DLC films, WC-DLC films were deposited on the surface of high speed steel by magnetron sputtering and annealed at different temperatures. The structure, tribological properties and corrosion resistance of the WC-DLC films annealed at different temperatures were systematically characterized, respectively. The results show that the WC-DLC films are amorphous. With the increase of the annealing temperatures, the relative content of sp³-C decreases. WC-DLC films annealing at 250 °C presents the optimal friction performances with wear rate is 1.25×10^{-7} mm³/Nm in ambient air and is 1.02×10^{-7} mm³/Nm under deionized water. The corrosion resistance of WC-DLC film has no evident changes under 250 °C but degrades obviously when the annealing temperature is higher than 250 °C. The annealing treatment has important influence on the thermal stability, tribological properties and corrosion resistance of WC-DLC films.

Keywords: WC-DLC films; annealing treatment; friction performance; corrosion resistance performance

收稿日期: 2016-11-17; 修回日期: 2017-04-24

- 网络出版日期: 2017-05-05 16:36; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170505.1636.006.html
- 通讯作者:周升国(1981—),男(汉),副教授,博士;研究方向:低维材料结构及摩擦学性能; E-mail: zhousg@jxust.edu.cn
- 基金项目:国家自然科学基金(51365016, 51611130190);江西理工大学清江青年英才支持计划

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51365016, 51611130190) and Program for Excellent Young Talents, JXUST

引文格式: 刘正兵,周升国,吴杨敏,等. 退火处理对WC-DLC薄膜结构及性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(3): 16-24.

LIU Z B, ZHOU S G, WU Y M, et al. Effects of annealed treatment on structure and performance of WC-DLC films[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(3): 16-24.

0 引 言

类金刚石(DLC)薄膜是由石墨结构(sp²-C)和金 刚石结构(sp³-C)组成的非晶态结构,具有许多优 异的性能,如高硬度^[1]、耐磨损^[2]、低摩擦因数^[3]、 良好的化学稳定性以及耐腐蚀性^[4]等,在耐磨与减 磨方面有广泛的应用。但是,由于DLC薄膜具有 较高的内应力严重限制了其制备与应用,报导指 出DLC薄膜的内应力可高达10 GPa^[5]。

DLC薄膜常用的降低内应力的方法有掺杂其 他元素与退火外理。其中,WC掺杂制备WC-DLC 薄膜因其优秀的摩擦学性能已广泛应用^[6],WC-DLC薄膜的内应力仍较高,可达2.4 GPa^[2],因此 对WC-DLC薄膜采用退火处理以进一步释放DLC 薄膜内应力显得非常重要。在退火过程中在纯sp³-C 中生成了少量的sp²-C,使内应力得到释放^[7-8]。然 而DLC薄膜的热稳定性较差,高温下DLC薄膜的 结构易发生转变,在温度达到300 ℃以上就会分 解,而不能保持DLC薄膜优异的摩擦学性能^[9]。

王永霞等^[10]的研究显示随着退火温度的上升, DLC薄膜的内应力明显下降,但不能完全消除。 Li Hongxuan等^[11]的研究表明当退火温度低于300 ℃ 时,DLC薄膜的结构与摩擦学性能均未表现出明 显的变化,但当退火温度高于300 ℃时,DLC薄 膜中sp²-C的相对含量急剧升高,摩擦学性能明显 下降。此外,水环境作为薄膜材料典型的工况环 境备受关注,而水分子的引入必然导致表界面的 腐蚀行为的产生。报导指出DLC薄膜的腐蚀行为 与薄膜中微小孔隙有关,水分子经DLC薄膜中的 微孔渗透进入,进而导致腐蚀行为的产生^[12]。

关于退火处理后的DLC薄膜大气环境下的摩 擦学性能有许多相关研究,但是关于WC-DLC薄 膜的热稳定性与退火处理后的WC-DLC薄膜的摩 擦学性能与耐腐蚀性能的研究却鲜有报导。文中 采用直流溅射系统,在高速钢基底上制备WC-DLC 薄膜,对所制得的WC-DLC薄膜作不同温度下的 退火处理,并研究退火处理后的WC-DLC薄膜在 大气环境与去离子水环境下的摩擦磨损行为,以 及耐腐蚀性能。

1 试验与方法

1.1 试验材料及制备

采用HauzerFlexcoat 1500磁控溅射沉积系统制

备WC-DLC薄膜样品。靶材选取WC靶、高纯Cr靶 (99.99%),基底材料选用尺寸为20 mm×20 mm× 2 mm并已镜面抛光的M2高速钢(表面粗糙度小于 10 nm)。镀膜前先对高速钢进行表面预清洁处 理,先后用丙酮与乙醇各超声清洗20 min,接着 用干燥的氮气吹干置于真空腔内,然后对真空腔 体抽真空至1×10⁻³ Pa,刻蚀清洗基底表面10 min清 除基底表面的氧化层及其他黏附物。薄膜制备过 程分为Cr、WC与WC-DLC层,其具体沉积参数如 表1所示。制备获得的WC-DLC薄膜的截面如图1 所示,薄膜厚度约为1.43 μm,其中W元素的原子 百分数约为0.04%,完成WC-DLC薄膜的制备后, 分别对样品作150,250,350和450 ℃退火处理, 退火时间60 min。

表 1	WC-DLC薄膜的沉积参数
-----	---------------

Table 1 Parameters for fabrication process of wC-DLC film							
Film	Parameters	Values					
	Cr target / kW	5.5→0					
Cr interlayer	Time / min	30					
WOLL	WC target / kW	5.5					
WC interlayer	Time / min	30					
	WC target / kW	5.5					
WC-DLC film	C_2H_2 flow rate / (cm ³ ·min ⁻¹)	240					
	Time / min	120					



图 1 WC-DLC薄膜的断面形貌 Fig.1 Cross section morphology of WC-DLC film

1.2 表征与分析

采用扫描探针显微镜(SPM)对WC-DLC薄膜进 行三维形貌表征及表面粗糙度测定。用Raman光 谱仪对WC-DLC薄膜进行Raman光谱分析。采用 MTS-G200纳米压入仪以连续刚度法对薄膜硬度、 弹性模量进行测试,依据薄膜厚度,选取连续压 入深度为1 µm,并选用10%~12%薄膜厚度处的取 值。采用UMT-3摩擦试验机对WC-DLC薄膜在大 气环境与去离子水摩擦学性能进行检测(每个试验 参数重复3次),对偶球选用直径为6 mm的Si₃N₄ 球,摩擦频率为5 Hz,载荷为5 N,摩擦行程5 mm, 检测时间为60 min,并对WC-DLC薄膜摩擦磨测 试后的磨痕与对偶球的磨斑进行SEM表征。

Alpha-StepIQ型台阶仪对薄膜的磨痕轮廓进行 检测,并用如下公式计算薄膜摩擦磨损测试的磨 损率:

$$K = V/SF \tag{1}$$

其中, *K*表示磨损率, mm³/Nm; *V*表示磨损 体积, mm³; *F*表示加载载荷, N; *S*表示滑动总路 程, m。

进一步采用Modulab电化学工作站对薄膜的耐腐蚀性能进行表征。采用AgCl电极作参比电极, 铂丝作辅助电极对WC-DLC薄膜的腐蚀行为进行 测试。极化测试起始电位为-1.6 V,终止电位为 1.0 V,扫描频率为3 mV。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的结构表征

为了对薄膜的相结构进行表征,对不同温度 退火处理后的WC-DLC薄膜进行XRD分析,如图2 所示。分析可知:所制备薄膜除了基底峰外仅在 36°附近出现了峰位,对应于WC_{1-x}(111)晶面,与 报导的结果相一致^[13],WC-DLC薄膜表现出典型 的非晶态特征,仅有WC纳米晶形成。半峰宽体现 了重要的相结构信息,能反映晶面所对应的晶粒







尺寸信息^[14],WC_{1-x}相对应的峰峰强较弱并且宽 化,表明WC_{1-x}相在薄膜中结晶程度较低且所形成 晶粒的尺寸较小。不同退火温度处理后的WC-DLC薄膜WC_{1-x}的峰位与峰强无明显变化,这表明 不同温度退火处理后的WC-DLC薄膜相结构无明 显变化。WC在高温下表现出良好的稳定性^[15],因 而不同温度退火处理后的WC-DLC薄膜的衍射峰 无明显的变化。

为了研究WC-DLC薄膜各元素的化学状态, 采用XPS对不同退火温度的WC-DLC薄膜表征, 如图3所示。由图3(a)(b)可知不同退火温度的WC-DLC薄膜的C 1s的结合能为284.6 eV,同时WC-DLC薄膜的C 1s曲线通过Gaussian拟合成结合能为 284.5、285.4与286.9 eV的3条曲线,分别对应于 sp²-C、sp³-C与C-O/C=O键^[1, 16],并且无W-C键 的相关信息,这与W的低含量有关。sp³-C的相对 含量对DLC薄膜的性能有重要影响^[17],对不同退 火温度的C 1s曲线Gaussian拟合后的sp²-C与sp³-C峰位积分并计算 $sp^3/(sp^2+sp^3)$ 值,如图3(d)所示。 随着退火温度的升高, sp³/(sp²+sp³)呈现下降趋 势,当退火温度高于250℃,sp³/(sp²+sp³)快速下降。DLC 薄膜属于亚稳态结构,当sp3-C受到加热能量的激 发越过能垒分解形成sp²-C,随着退火温度上升, WC-DLC薄膜中sp³-C分解量增加导致了sp³-C相对 含量的快速下降。

同时,在大气环境下的退火过程中,WC-DLC 薄膜中的C元素容易被氧化形成C-O/C=O键或者 以CO₂的形式挥发,造成C元素含量的下降与O元 素含量的上升^[10-11]。图3(d)显示O元素含量随着退 火温度的上升而增加,当温度高于250℃后O元素 含量急剧上升。图3(c)所示为不同退火温度的WC-DLC薄膜的W4f精细谱,图谱显示W元素以WC的 形式存在,而且随着退火温度的上升W元素含量 无明显的变化,这与WC稳定的结合能有关。

Raman光谱是碳材料的常用测试方法,DLC 薄膜的Raman光谱一般为1 500 cm⁻¹附近的一个宽 峰,通过计算拟合可以得到1 560 cm⁻¹和1 350 cm⁻¹ 为中心所对应的Gaussian峰(G峰和D峰)^[1,5],D峰与 G峰强度积分比*I*_D/*I*_G与DLC薄膜中的sp³-C与sp²-C的相对含量有重要关系,随着*I*_D/*I*_G值的上升、G 峰峰位向高波数漂移,对应着DLC薄膜中sp³-C相 对含量减少,sp²-C相对含量增加^[18-19]。



图 3 不同温度退火后的WC-DLC薄膜的C 1s、W 4f谱图、sp³/(sp²+sp³)值与O元素含量以及制备的WC-DLC薄膜的C 1s图谱 Fig.3 C 1s, W 4f spectra, value of sp³/(sp²+sp³) and O concentration of the WC-DLC films annealed at different temperatures and C 1s spectra of the as-prepared WC-DLC film

对不同退火温度处理的WC-DLC薄膜进行Raman 光谱测试,并对所获得的Raman光谱曲线拟合, 如图4所示。Raman光谱显示不同温度退火后的 WC-DLC薄膜仍呈现出典型的DLC薄膜特征,拟 合结果(图4(b))显示随着退火温度的上升 I_D/I_G 呈现 上升趋势,G峰峰位向高波数飘移。当退火温度低 于250 °C, I_D/I_G 缓慢上升,G峰峰位向高波数缓慢 飘移,而当退火温度高于250 ℃,*I*_D/*I*_G的上升与 G峰向高波数漂移表明在退火温度低于250 ℃时, sp³-C相对含量缓慢减少,sp²-C相对含量缓慢增 加;而当退火温度高于250 ℃时,sp³-C相对含量 快速减少与sp²-C相对含量快速增加。退火保温期 间,WC-DLC薄膜内亚稳态sp³-C随退火温度的上 升易向sp²-C转变。当温度低于250 ℃时,能量较





低, sp³-C受激发概率较低不易向sp²-C转变,而当 温度高于250 ℃时,高能量的供应使sp³-C易激发 向sp²-C转变。

图5和图6分别为不同退火温度下WC-DLC薄 膜的SPM三维形貌和表面形貌。当退火温度低于 250℃时,WC-DLC薄膜表面无明显的变化;但当 退火温度为350℃时,WC-DLC薄膜表面出现局部 明显浮凸;而当退火温度为450℃时,WC-DLC薄 膜表面遍布严重浮凸。同时,所对应的平均表面 粗糙度(Ra)显示出了对应的变化趋势。WC-DLC薄 膜退火过程中,sp³-C分解形成sp²-C时局部膨胀, 破坏了WC-DLC薄膜结构并形成大颗浮凸表面, 当退火温度低于250℃时,sp³-C分解量较少,sp³-C的少量分解能填充部分孔隙,因而Ra无明显变 化,而当退火温度高于350℃时,sp³-C易被激发 快速向sp²-C转化,同时WC-DLC薄膜表面氧化也 加速了Ra的上升。

由图6可知: WC-DLC表面呈现出均匀分布的



图 5 不同温度退火后WC-DLC薄膜的SPM形貌

Fig.5 SPM morphologies of the WC-DLC films annealed at different temperatures



图 6 不同温度退火后WC-DLC薄膜的表面形貌



微小裂纹特征,这与薄膜制备的过程中的高内应 力有关,当退火温度为150℃时,薄膜表面的裂 纹有所降低,当退火温度达到250℃时,裂纹明 显减少,而当退火温度继续上升,裂纹反而继续 增加,裂纹长度也表现出明显的上升趋势。较低 温度(低于250℃)退火过程中sp³-C向sp²-C转变时 局部膨胀,使薄膜的裂纹被填充,表现出裂纹减 少的现象,而当温度高于250℃时,薄膜氧化加 剧,裂纹间隙优先被氧化,使裂纹重新显现出来 并随温度上升长度增加。

2.2 WC-DLC薄膜的硬度与弹性模量

不同退火温度下WC-DLC薄膜的弹性模量与 硬度如图7所示。DLC薄膜的硬度与薄膜中sp³-C相 对含量有直接关系,随着退火温度的上升WC-DLC薄膜的硬度与弹性模量呈现出明显的下降趋 势,当退火温度低于250℃时薄膜的硬度与弹性 模量下降不明显,而当退火温度高于250℃时, 薄膜的硬度与弹性模量急剧下降。DLC薄膜退火 过程中硬度与弹性模量急剧下降。DLC薄膜退火 过程中硬度与弹性,模量的变化与薄膜中sp³-C向 sp²-C转变引起的石墨化有关^[20],结合XPS与 Raman的结果可知,当退火温度低于250℃时, WC-DLC薄膜的微结构无明显变化,薄膜仅出现 sp³-C相对含量缓慢下降,因而退火温度低于250℃ 时,WC-DLC薄膜的硬度与弹性模量缓慢下降, 而当退火温度高于250℃时薄膜中sp³-C相对含量 快速下降。





Fig.7 Hardness and elastic modulus of the WC-DLC films annealed at different temperatures

2.3 WC-DLC薄膜的摩擦行为

图8为不同退火温度下WC-DLC薄膜大气环境 下的摩擦曲线。在大气环境下,随着退火温度的 上升WC-DLC薄膜的平均摩擦因数呈现出先下降



图 8 不同温度退火后WC-DLC薄膜在大气环境下的摩擦因数 Fig.8 Friction coefficient in atmospheric of the WC-DLC films annealed at different temperatures

后升高的趋势,而当退火温度为250℃与450℃时 分别有最低与最高的平均摩擦因数为0.10与0.12。

图9为不同退火温度下WC-DLC薄膜大气环境 下的磨痕与磨斑形貌。可以看出:随着退火温度 的上升,薄膜的磨痕宽度下降,在250℃时无明 显磨痕出现,对应磨损率为1.25×10⁻⁷ mm³/Nm, 而当退火温度继续上升,磨痕开始变宽,450℃ 磨损率达到3.98×10⁻⁷ mm³/Nm。

DLC薄膜的低摩擦特性主要与摩擦过程中sp³-C 向sp²-C转化形成石墨化的转移膜有关^[2,21],结合前 面的XPS与Raman分析可知,随着退火温度的上升 (低于250℃),薄膜中sp²-C的相对含量上升,有利 于摩擦过程中薄膜与对偶球接触面间的转移材料 快速石墨化并形成转移膜,薄膜的表面粗糙度仅 出现了微小的变化,由6.0 nm上升至7.25 nm,同 时薄膜的硬度与弹性模量仅呈现出微弱的下降, 因而摩擦因数下降,同时石墨化转移膜的快速形 成有效地降低了摩擦过程中剪切应力对薄膜与对 偶球接触面的破坏使磨损率降低,但是当温度高 于250℃时,薄膜中sp²-C相对含量快速上升,薄 膜的结构被破坏,导致硬度与弹性模具急剧下 降,表面粗糙度迅速上升,且磨斑直径明显变大, 在摩擦过程中表现出更高的摩擦因数与磨损率。

图10为不同温度退火处理后WC-DLC薄膜在 去离子水环境下的摩擦曲线,曲线显示在去离子 水环境下,未作退火处理的WC-DLC薄膜与退火 温度为150℃的薄膜有相似的摩擦因数约为0.065, 但当温度上升至250℃时摩擦因数明显下降至 0.058,而当退火温度高于250℃时摩擦因数又开 始上升。





(e2) 450 °C, abrasive morphology

图 9 不同温度退火后WC-DLC薄膜在大气环境下的磨痕与磨 斑形貌

Fig.9 Wear track and abrasive morphologies of the WC-DLC films annealed at different temperatures in atmosphere

图11为不同温度退火处理后的WC-DLC薄膜 去离子水环境下摩擦测试的磨痕与磨斑的形貌。 可见对偶球表面均未有效地形成石墨化的转移 膜,当退火温度低于250℃时,随着退火温度的 上升,薄膜的磨痕宽度下降,在250℃时只显示 出轻微的磨损痕迹,磨损率为1.02×10⁻⁷ mm³/Nm, 而当退火温度上升至350℃时,磨痕开始变宽,



图 10 不同温度退火后WC-DLC薄膜在去离子水环境下的摩擦 因数

Fig.10 Friction coefficient in deionized water of the WC-DLC films annealed at different temperatures

磨痕局部出现块状剥落,当退火温度继续上升至 450 ℃时,薄膜出现大量剥落,磨损率达到6.27× 10⁻⁷ mm³/Nm。

在低退火温度(低于250℃)下薄膜结构与力学 性能无明显改变,因而在150℃时薄膜的摩擦因 数与未作退火处理的薄膜相比无明显的变化,当 退火温度达到250 ℃时, sp3-C向sp2-C转化量增 加,应力释放,阻止了薄膜内的孔隙贯穿,使水 分子不能有效地向薄膜内渗透,水环境下Si₃N₄与 H₂O发生反应生成SiO₂并形成SiO₂胶体,而形成的 SiO。胶体在循环剪切应力作用下作为重要的转移 材料在工作面与对偶球之间来回转移,有效地隔 离了对磨面的接触起到了重要的润滑作用[22],同 时因水润滑的作用,摩擦因数与磨损率下降,但 当退火温度继续上升,薄膜部分氧化并形成 C-O/C=O或CO2使薄膜硬度与弹性模量明显下 降,表面粗糙度显著上升,并形成新的微孔缺 陷, 使水分子的渗透加剧, 在高剪切应力作用 下,微孔内的水分子以高作用力作用在薄膜内 部,长时间作用后薄膜形成块状剥落,并导致摩 擦因数与磨损率上升。

2.4 WC-DLC薄膜的耐腐蚀性能

图12为不同温度退火处理WC-DLC薄膜的电 化学测试极化曲线,相应的拟合结果如表2所示。 结果显示当退火温度的低于250℃时,WC-DLC薄 膜的自腐蚀电位*E*_{corr}无明显变化,但当退火温度 高于250℃时,自腐蚀电位*E*_{corr}与自腐蚀电流密度 *I*_{corr}均明显上升。低退火温度(低于250℃)时, WC-DLC薄膜的结构无明显变化,少量sp³-C转化





 (b_1) 150 °C, wear track



 (c_1) 250 °C, wear track



(d₁) 350 °C, wear track





(e₁) 450 °C, wear track

(e2) 450 °C, abrasive morphology

图 11 不同温度退火后WC-DLC薄膜去离子水环境下的磨痕与 磨斑形貌

Fig.11 Wear tracks and abrasive morphologies of the WC-DLC films annealed at different temperatures in deionized water

为sp²-C降低了薄膜的电阻率,同时有助于填充薄 膜内因内应力而产生的孔隙,有效地阻止薄膜内 的孔隙贯穿,WC-DLC薄膜的自腐蚀电位 E_{corr} 降 低,由-0.24 V下降至-0.27 V,而自腐蚀电流密度 Icorr无明显变化, 而当退火温度高于250 ℃时, WC-DLC薄膜的sp³-C含量明显降低,电阻率显著 降低,薄膜内的孔隙加速水分子离子的渗透,使



图 12 不同温度退火后WC-DLC薄膜的极化曲线

Fig.12 Polarization curves of the WC-DLC films annealed at different temperatures

表 2 WC-DLC薄膜的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of the WC-DLC films

Parameters	As-prepared	150 °C	250 ℃	350 ℃	450 ℃
$E_{\rm corr}$ / V	-0.24	-0.27	-0.27	-0.30	-0.38
$I_{\rm corr} / (10^{-8} {\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2})$	4.17	4.83	3.91	9.10	755

电阻率进一步降低,故而腐蚀电位 E_{corr} 显著下降 与腐蚀电流密度Icorr明显上升。

3 结 论

WC-DLC薄膜退火处理后结构与性能均表现 出规律性的变化:

(1) 随着退火温度的上升, WC-DLC薄膜sp²-C 相对含量上升, sp³-C相对含量下降, 当退火温度 低于250 ℃时, WC-DLC薄膜结构无明显变化, 硬 度与弹性模量缓慢下降,而当退火温度高于250℃ 时,WC-DLC薄膜内sp³-C相对含量、硬度与弹性 模量急剧下降。

(2) 在温度为250 ℃时, 退火处理的WC-DLC 薄膜表现出最优的摩擦学性能,大气环境与去离 子水环境下的磨损率分别为1.25×10⁻⁷ mm³/Nm 与1.02×10⁻⁷ mm³/Nm_o

(3) 在退火温度为250 ℃时, WC-DLC薄膜能 保持优秀的耐腐蚀性能,自腐蚀电位为-0.27 V, 自腐蚀电流密度为3.91×10⁻⁸A/cm⁻²。

参考文献

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



(b₂) 150 °C, abrasive morphology

(d₂) 350 °C, abrasive morphology

- [2] ZHOU S, WANG L, WANG S C, et al. Comparative study of simplex doped nc-WC/a-C and duplex doped nc-WC/a-C(Al) nanocomposite coatings[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(15): 6971-6979.
- [3] 谷坤明, 吕乐阳, 毛斐, 等. 厚度对DLC薄膜内应力的影响 研究[J]. 功能材料, 2011, 42(S1): 102-105.
 GU K M, LV L Y, MAO F, et al. Thickness dependence of internal stress in DLC films[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(S1): 102-105 (in Chinese).
- [4] ZOU C W, WANG H J, FENG L, et al. Effects of Cr concentrations on the microstructure, hardness, and temperature-dependent tribological properties of Cr-DLC coatings[J]. Applied Surface Science, 2013, 286(4): 137-141.
- [5] YANG W, GUO Y, XU D, et al. Microstructure and properties of (Cr:N)-DLC films deposited by a hybrid beam technique[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 261: 398-403.
- [6] 王佳凡, 陈克选, 王永欣, 等. Cr/WC/DLC薄膜的多环境摩 擦学性能[J]. 中国表面工程, 2015, 28(3): 49-55.
 WANG J F, CHEN K X, WANG Y X, et al. Tribological properties of Cr/WC/DLC film in multiple environment[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(3): 49-55 (in Chinese).
- [7] KELIRES P C. Intrinsic stress and stiffness variations in amorphous carbon[J]. Diamond & Related Materials, 2001, 10(2): 139-144.
- [8] CHEN X, SULLIVAN J P, FRIEDMANN T A, et al. Fluctuation microscopy studies of medium-range ordering in amorphous diamond-like carbon films[J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(15): 2823-2825.
- [9] 肖剑荣, 徐慧, 王焕友, 等. 退火对氟化类金刚石膜结构及
 电学性能的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2007, 38(4): 669-673.

XIAO J R, XU H, WANG H Y, et al. Effects of annealing on structural and electric property of fluorinated diamond-like carbon thin films[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2007, 38(4): 669-673 (in Chinese).

- [10] 王永震, 治银平, 李红轩, 等. 退火温度对a-C: H膜结构及摩 擦学性能的影响[J]. 无机材料学报, 2011, 26(2): 209-213.
 WANG Y X, YE Y P, LI H X, et al. Effect of annealing temperature on the structure and tribological property of a-C: H film[J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(2): 209-213 (in Chinese).
- [11] LI H X, XU T, WANG C B, et al. Annealing effect on the structure, mechanical and tribological properties of hydrogenated diamond-like carbon films[J]. Thin Solid Films,

2006, 515(4): 2153-2160.

- [12] ZENG A, LIU E, ANNERGREN I F, et al. EIS capacitance diagnosis of nanoporosity effect on the corrosion protection of DLC films[J]. Diamond & Related Materials, 2002, 11(2): 160-168.
- [13] GUBISCH M, LIU Y, SPIESS L, et al. Nanoscale multilayer WC/C coatings developed for nanopositioning: Part I. Microstructures and mechanical properties[J]. Thin Solid Films, 2005, 488(1/2): 132-139.
- [14] IONESCU V, LUNGU C P, OSIAC M, et al. Silver containing carbon amorphous nanocomposite films deposited by termionic vacuum arc technique[J]. Romanian Journal of Physics, 2010, 55: 119-126.
- [15] TARRAGÓ J M, COUREAUX D, TORRES Y, et al. Microstructural effects on the R-curve behavior of WC-Co cemented carbides[J]. Materials & Design, 2016, 97: 492-501.
- [16] CUI J, LI Q, ZHANG B, et al. Mechanical and tribological properties of Ti-DLC films with different Ti content by magnetron sputtering technique[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(12): 5025-5030.
- [17] JELINEK M, ZEMEK J, VANDROVCOVÁ M, et al. Bonding and bio-properties of hybrid laser/magnetron Cr-enriched DLC layers[J]. Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications, 2016, 58: 1217-1224.
- [18] ZHAO F, LI H, JI L, et al. Ti-DLC films with superior friction performance[J]. Diamond & Related Materials, 2010, 19(4): 342-349.
- [19] CUI L, LU Z, WANG L. Probing the low-friction mechanism of diamond-like carbon by varying of sliding velocity and vacuum pressure[J]. Carbon, 2014, 66(1): 259-266.
- [20] 江晓红,金元生,KAZACHENKOVP,等. 热处理对类金 刚石碳薄膜力学和摩擦性能的影响[J]. 摩擦学学报,2004, 24(3):212-215.
 JIANG X H, JIN Y S, KAZACHEN KO V P, et al. Influance of best treatment on mechanical and frictional sectors.

ence of heat-treatment on mechanical and frictional properties of DLC films with and without Ti underlayer[J]. Tribology, 2004, 24(3): 212-215 (in Chinese).

- [21] QIANG L, GAO K, ZHANG L, et al. Further improving the mechanical and tribological properties of low content Tidoped DLC film by W incorporating[J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 522-529.
- [22] RANI D A, YOSHIZAWA Y, HYUGA H, et al. Tribological behavior of ceramic materials (Si₃N₄, SiC and Al₂O₃) in aqueous medium[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24(10): 3279-3284.