

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20220423003

基体偏压对 316L 不锈钢表面多层 Ti-DLC 薄膜 摩擦及腐蚀行为的影响*

李超¹ 马国佳^{2,3} 孙刚^{2,3} 张博威¹
刘星^{2,3} 张昊泽^{2,3} 吴俊升¹

(1. 北京科技大学新材料技术研究院 北京 100083;

2. 中国航空制造技术研究院高能束流加工技术重点实验室 北京 100024;

3. 中国航空制造技术研究院先进表面工程技术航空重点实验室 北京 100024)

摘要: 在严苛海洋环境下,传统单一的 Ti 掺杂类金刚石薄膜(DLC)无法满足减摩耐磨及耐腐蚀性能的要求,仍须进一步探索。为促进 DLC 薄膜在严苛海洋环境下的应用,采用中频磁控溅射技术在 316L 不锈钢上制备 Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC 复合薄膜。通过 SEM、拉曼光谱、XPS、纳米压痕测试、摩擦磨损试验及电化学测试等方法,重点研究基体偏压对薄膜结构、力学性能、摩擦性能及耐腐蚀性能的影响规律。结果显示:随着基体偏压从-60 V 到-120 V,薄膜中 $\text{sp}^3\text{-C} / \text{sp}^2\text{-C}$ 比值逐渐增大,薄膜硬度及弹性模量逐渐增大;薄膜结合力呈现先增大后减小的趋势,在-80 V 时达到最大 24.5 N;在 7 N 的法向载荷下,薄膜磨损失效时间先增大后减小,偏压为-80 V 时磨损寿命最长;316L 不锈钢和所有薄膜的阳极极化曲线都表现出明显的钝化现象,在偏压为-120 V 时,薄膜的维钝电流密度比 316L 不锈钢低两个数量级,表现出优异的耐蚀性;薄膜电阻 R_f 和电荷转移电阻 R_{ct} 逐渐增大,薄膜的耐腐蚀性能逐渐增强。Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC 复合薄膜的多层结构和元素掺杂相结合的设计有效提高了 316L 不锈钢的耐腐蚀性能和减摩耐磨性能,拓宽了类金刚石薄膜在严苛海洋服役环境下的应用范围。

关键词: 基体偏压;中频磁控溅射;类金刚石薄膜(DLC);摩擦磨损性能;腐蚀

中图分类号: TG174; TG178

Effects of Substrate Bias Voltage on Friction and Corrosion Behavior of Multilayer Ti-DLC Film on the Surface of 316L Stainless Steel

LI Chao¹ MA Guojia^{2,3} SUN Gang^{2,3} ZHANG Bowei¹
LIU Xing^{2,3} ZHANG Haoze^{2,3} WU Junsheng¹

(1. Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China;

2. Science and Technology on Power Beam Processes Laboratory, AVIC Manufacturing Technology Institute,
Beijing 100024, China;

3. Aeronautical Key Laboratory for Advanced Surface Engineering Technology,
AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

Abstract: Diamond-like carbon (DLC) films are widely used in the fields of aerospace, metal processing, and marine protection because of their high hardness and excellent wear and corrosion resistance properties. Among them, Ti-doped DLC films have a wide range of applications in the field of surface protection. However, conventional single Ti-doped DLC films are unable to meet the wear and corrosion resistance requirements of harsh marine environments. Thus, the preparation process must be further explored. To promote the application of DLC films in harsh marine environments, Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC composite films were prepared on 316

* 国家自然科学基金(51771027)、北京市自然科学基金(2212037)和国家科技基础资源调查专项(2019FY101400)资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51771027), Municipal Natural Science Foundation of Beijing China (2212037), and National Science and Technology Resources Investigation Program of China (2019FY101400).

20220423 收到初稿, 20220921 收到修改稿

L stainless steel using the medium-frequency magnetron sputtering technique. Scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were applied to analyze the microscopic morphology, corrosion morphology, and elemental content of the films. The bonding state and chemical composition of the films were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The hardness, tribological behavior, and corrosion resistance of the films were evaluated by a nanoindentation tester, friction and wear tester, and electrochemical testing. The experimental variables are the negative bias voltages of the matrix (-60 V, -80 V, -100 V, and -120 V). The influence of the substrate bias on the structure, mechanical properties, friction properties, and corrosion resistance of the films is highlighted. The results show that the Ti element in the Ti-DLC section mainly exists in the form of TiO_2 , TiC, and TiCN. The overall thickness of the films deposited at the four different bias voltages is approximately $2\text{ }\mu\text{m}$. The thickness of the Ti-DLC section is stabilized in this range of $0.82 \pm 0.03\text{ }\mu\text{m}$, which indicates that changes in the substrate bias voltage have little influence on the growth rate of the films. The atomic fraction of the Ti element in the surface layer of all films is approximately 5%, indicating that the change in the substrate bias voltage has little effect on the chemical composition of the film surface. As the substrate bias voltage increased from -60 V to -120 V, the $\text{sp}^3\text{-C} / \text{sp}^2\text{-C}$ ratio, hardness, and elastic modulus also gradually increased. The adhesive force of the films tended to first increase and then decrease, reaching a maximum of 24.5 N at -80 V. Under a normal load of 2 N , the friction factor of all films ranged from 0.24 to 0.32 , which is less than that of 316 L stainless steel (0.8). This indicates that the films play a key role in the antifriction and wear resistance. Under a normal load of 7 N , the wear life of the films first increased and then decreased. The wear life was the longest at a bias voltage of -80 V. The anodic polarization curves of 316 L stainless steel and all the films exhibited an obvious passivation phenomenon. The current density to maintain the film passivity is two orders of magnitude lower than that of 316 L stainless steel at -120 V, which shows excellent corrosion resistance. The film resistance R_f and charge transfer resistance R_{ct} gradually increased, indicating that the corrosion resistance of the films gradually improved. The corrosion morphology shows that the main corrosion mechanism of all the films is pitting corrosion. These results show that the design of Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC composite films with a combined multilayer structure and Ti-element doping improved the wear resistance and corrosion resistance of 316 L stainless steel and broadened the scope of application of DLC films in marine service environments.

Keywords: substrate bias; medium frequency magnetron sputtering; diamond-like carbon(DLC); tribological property; corrosion

0 前言

316L 不锈钢具有高强度、抗疲劳、耐高温高压及较强的耐腐蚀性能的特点, 广泛应用于海洋工程中^[1-3]。然而在高温、高盐和高湿的南海严苛海洋环境下, 其耐腐蚀性能仍需要进一步提高, 尤其在作为精密运动零件使用时, 还要面临着磨损和腐蚀交互作用的破坏, 使用寿命大幅度缩短。因此, 316L 不锈钢在海洋环境中的防护问题迫切需要解决。

近年来, 类金刚石薄膜以其低摩擦因数、高硬度、优异的减摩耐磨和耐腐蚀性能及良好的化学稳定性在各行各业得到了广泛应用^[4-6], 为 316L 不锈钢在海洋环境中的表面防护提供了思路。单一的 DLC 薄膜存在内应力大, 与基体界面结合力差和承载能力差的问题, 其服役寿命降低。为了提高 DLC 薄膜的性能和扩展其应用领域, 多层结构和元素掺杂已经成为改性 DLC 薄膜的常用方法^[7-9]。SUI 等^[10]在制备 Cr-DLC 薄膜时, 引入 CrN 和 DLC 交替多层结构, 交替多层结构的设计增强了薄膜的裂纹扩展

抑制能力, 降低了薄膜的磨损率及摩擦因数。贾昆鹏等^[11]制备了 DLC 软硬交替薄膜, 薄膜的残余应力随着软硬调制比的增加而增加, 在 $1:2$ (软:硬) 的调制比下, 薄膜的耐腐蚀性能最佳。BOLELLI 等^[12]制备了 WC-CoCr / DLC 薄膜, 研究表明 WC-CoCr 中间层增加了薄膜的界面结合强度, 提高了其减摩耐磨性能, 并对薄膜有着良好的机械支撑作用。CUI 等^[13]通过制备单层和多层 DLC 薄膜, 发现多层结构提高了薄膜的结合力, 并有效阻挡了腐蚀溶液的扩散, 提高了薄膜的耐蚀性能。此外, 过渡金属元素的掺杂被广泛研究, 如 Ti^[14]、W^[15]、Cr^[16-17]、Co^[18]等元素。Ti、W、Cr、Co 等过渡金属元素可以与 C 形成碳化物纳米晶相嵌在非晶碳基中, 能够降低薄膜内应力和提高薄膜结合力, 改善 DLC 薄膜的脆性及摩擦行为。其中 Ti 在 DLC 中形成的 TiC 相可以发挥扩散势垒的作用, 阻止 O 侵蚀进入亚表层, 抑制摩擦过程中的化学氧化效应。此外, Ti 的加入也会减少薄膜的微裂纹及孔隙数量, 提高其耐腐蚀性^[19]。因此, Ti 元素在 DLC 薄膜掺杂中受到的关注较为广泛。JO 等^[20]研究表明 Ti 元素的掺杂提高

了DLC薄膜的结合力及电化学活性。ZHANG等^[21]研究了Ti靶电流对Ti-DLC薄膜性能的影响,表明低Ti电流沉积时薄膜的磨损率和摩擦因数较低。同时,Ti元素的加入提高了其耐腐蚀性能。KONKHUNTHOT等^[22]发现低Ti含量的DLC薄膜有较高的硬度和结合力,并且随着Ti含量的增加,其内应力降低, sp^3 键含量降低,力学性能略有下降。此外,Ti的加入会在薄膜表面生成 TiO_2 ,提高了薄膜的耐腐蚀性能。ZHOU等^[23]研究表明,在3.5%NaCl溶液中,Ti-DLC薄膜中形成的TiC纳米晶降低了Cl原子在薄膜中渗透的迁移势垒和能量,从而导致Ti-DLC薄膜的耐蚀性较纯DLC薄膜差。目前,Ti掺杂DLC薄膜的研究多为Ti含量对其减摩耐磨和耐腐蚀性能的影响,而忽略了基体偏压对Ti-DLC薄膜减摩耐磨和耐腐蚀性能的影响。在沉积DLC薄膜时,偏压的作用主要是给等离子体提供一个加速电场,增加沉积粒子的能量,从而改变薄膜的结构和性能。KIM等^[24]发现在基体偏压为-800 V时,DLC薄膜具有低的表面粗糙度、低的孔隙率和良好的附着力,进而提高了减摩耐磨和耐腐蚀性能。KHAMSEH等^[25]研究表明,随着基体负偏压的增加,硬度和弹性模量增大。此外,薄膜的耐蚀性与薄膜表面的纳米孔隙存在很大关联,腐蚀介质通过孔隙与基体接触,从而引发薄膜的腐蚀与脱落^[26],LIU等^[27]通过提高负偏压到-200 V,降低了整体DLC薄膜的缺陷密度,提高了薄膜的耐腐蚀性能。

综上所述,目前Ti-DLC薄膜虽然得到了较为广泛的研究,但是针对单一减摩耐磨或耐蚀功能的研究较多,将多层结构与元素掺杂结合起来的研究较少。因此,本文将针对上述两个问题,通过多层过渡层与Ti掺杂DLC复合,采用中频磁控溅射在316L不锈钢表面制备了Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC薄膜,重点研究不同基体负偏压下Ti-DLC力学性能、减摩耐磨性能和耐腐蚀性能的变化规律。

1 试验准备

1.1 薄膜制备

采用中频磁控溅射技术在316L不锈钢表面沉积Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC薄膜,试验装置如图1所示。基体选用30 mm×40 mm×3 mm的316L不锈钢试片,依次用400#、800#、1500#、2000#碳化硅砂纸打磨后抛光。首先将基体用酒精在超声下清洗20 min,然后热风吹干,除去基片表面油脂和杂质,以提高薄膜的结合强度。将真空室真空抽至0.01 Pa以下,采用-1 kV的脉冲偏压进行 Ar^+ 清洗,除去基体表面氧化物。然后,分别在Ar和 N_2 /Ar混合气氛下,在基体表面依次沉积Ti粘结层、TiN承载层、TiCN过渡层和表层Ti-DLC。为了研究基体偏压对薄膜性能影响,表层薄膜的基体偏压分别为-60 V、-80 V、-100 V和-120 V。薄膜制备过程中的偏压均为脉冲偏压,占空比为80%,具体试验参数如表1所示。

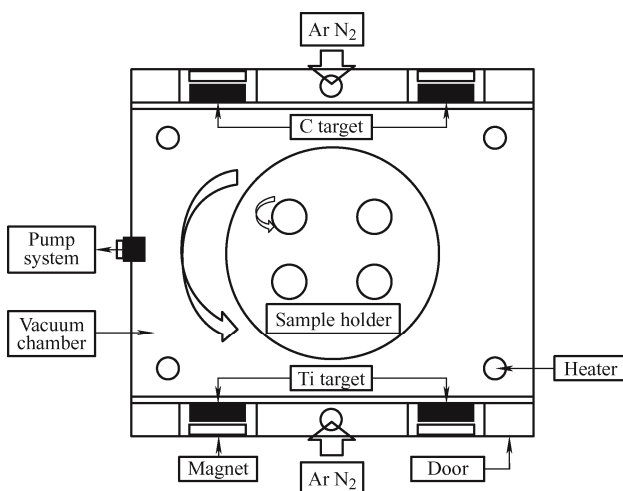


图1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

表1 Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC薄膜的沉积参数

Table 1 Deposition parameters of the Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC film

Layer	Ar flow rate / (mL / min)	N_2 flow rate / (mL / min)	Current / A		Deposition time / min	Temperature / ℃	Bias voltage / V
			Ti	C			
Ti	200	-	10	-	20	250	-80
TiN	200	100	8	-	90	250	-80
TiCN	200	100	8	6	30	250	-80
Ti-DLC	200	-	2	9	120	250	-60~-120

1.2 薄膜表征与分析

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM-F100)研究薄膜表面及截面微观形貌。采用能谱仪

(EDS, X-MAX^N)测定薄膜的化学成分。采用显微共焦拉曼光谱仪(Renishaw, inVia Qontor)分析薄膜结构,探测激光波长为532 nm。采用X射线光电

子能谱仪(XPS, Thermo Fisher Scientific ESC-ALAB XI+)分析所制备薄膜的键合状态和化学组成。采用微纳力学测试系统(anton-paar, step500+N-HT3+MCT3)测量薄膜的硬度和弹性模量。采用薄膜附着力自动划痕仪(WS-2005, 兰州中科凯华科技开发有限公司)测量薄膜与基体的结合力, 加载载荷 60 N, 加载速度 60 N/min, 划痕长度 5 mm。测试后, 通过光学显微镜观察划痕形貌, 测量出薄膜开始脱离的临界载荷(L_{C2})。

1.3 摩擦性能和电化学性能测试

采用材料表面性能综合测试仪(CFT-J, 兰州中科凯华科技开发有限公司)在干燥室温环境下对薄膜的摩擦学性能进行评估, 对偶球为 $\phi 6$ 的 Si_3N_4 球。具体试验参数: 法向载荷分别为 2 N 和 7 N, 运行速度 500 T/min (T 代表周期), 往复长度 5 mm。所制备薄膜的耐蚀性采用电化学工作站(CS310H, 武汉科思特仪器股份有限公司)进行评估。采用传统的三电极系统测试 Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC 薄膜在 3.5%NaCl 溶液的电化学行为, 试验温度为室温。暴露 1 cm^2 的薄膜区域作为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 铂片作为辅助电极。首先将样品浸入 3.5%NaCl 溶液 30 min 获得稳定的开路电位(E_{ocp})。以 30 min 测量的稳定开路电位作为交流阻抗测试电位, 测试频率范围为 $10^{-2} \sim 10^5$ Hz, 交流幅值为 10 mV, 试验数据通过 Zview 软件采用 $R(Q(R(RQ)))$ 等效电路图进行拟合分析。动电位极化

曲线的扫描范围为 $E_{\text{ocp}} - 0.5\text{ V} \sim E_{\text{ocp}} + 1.5\text{ V}$, 扫描速率为 0.5 mV/s 。根据理想阳极钝化曲线, 得到实测阳极极化曲线中的过钝化电位 E_{p} 及维钝电流密度 i_{p} 。电化学测试后, 用扫描电子显微镜表征腐蚀后薄膜的腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的形貌分析

图 2 为不同偏压下 Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC 薄膜表面及截面的 SEM 形貌。图 2a~2d 分别为 -60 V、-80 V、-100 V 和 -120 V 偏压下薄膜的表面形貌, 从图中可以看出, 表面存在团簇颗粒, 随着基体偏压的增大, 薄膜表面颗粒的密度逐渐减小, 但其颗粒体积变大, 这是由于随着基体偏压的增大, 真空室内的等离子体密度变高, 粒子颗粒变得细小, 导致薄膜表面宏观上更加光滑, 但基体偏压的增加, 也会使基体微凸点处电场变得更强, 从而使带电粒子更加容易聚集, 导致该处表面小颗粒聚集成较大的颗粒。图 2e 为 -60 V 薄膜的截面形貌, 四种偏压下制备的薄膜总体厚度在 $2\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 其中表层 Ti-DLC 厚度稳定在 $0.82 \pm 0.03\text{ }\mu\text{m}$, 表明基体偏压对薄膜的生长速率的影响较小。此外, 从图中可以看出, 表层薄膜组织结构致密, 无明显的缺陷。通过 EDS 能谱对截面中表层 Ti-DLC 进行成分测试, 不同偏压下表层 Ti-DLC 化学成分含量如表 2 所示。

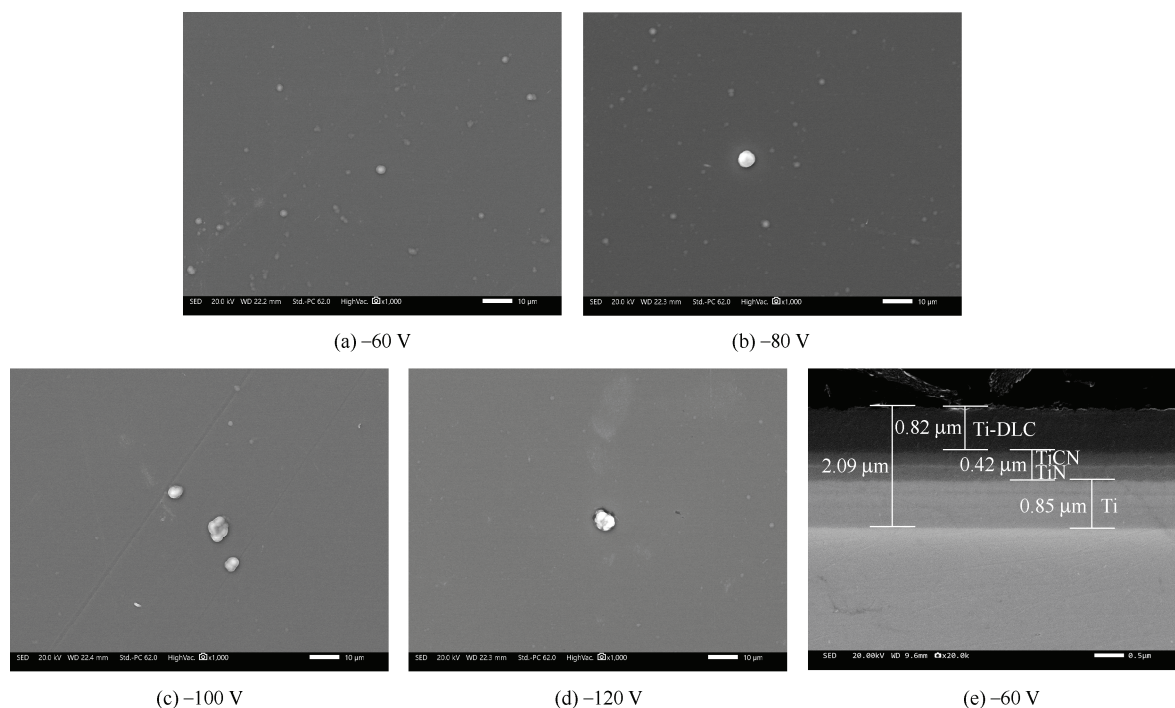


图 2 不同偏压下 Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC 薄膜的表面形貌及截面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC films deposited at different bias voltages and cross section morphology

表2 不同偏压下 Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC 薄膜
表层化学成分 (at.%)

Table 2 Surface chemical composition of Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC films deposited at different bias voltages (at.%)

Element	-60 V	-80 V	-100 V	-120 V
C	71.92	68.18	70.25	63.23
O	10.18	11.50	12.38	16.55
N	12.35	15.31	12.34	15.63
Ti	5.51	5.01	5.03	4.58

O 元素的存在是由在溅射过程中真空室存在残留氧气,以及在测试之前薄膜一直在大气中所导致。N 元素的存在是由沉积 TiCN 过渡层后真空室中残留的少量 N_2 所导致。此外,所有薄膜表层 Ti 元素的原子分数在 5% 左右,表明在沉积薄膜过程中,偏压对化学成分含量影响较小。

2.2 薄膜结构与成分

Raman 光谱是一种相对简单的无损分析技术,广泛应用于非晶碳膜的微观结构信息分析^[28-30]。图3显示了 Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC 薄膜在 -60 V 到 -120 V 范围内不同偏压下的拉曼光谱。所有样品在 $1\ 000\sim 2\ 000\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现不对称的宽峰,代表

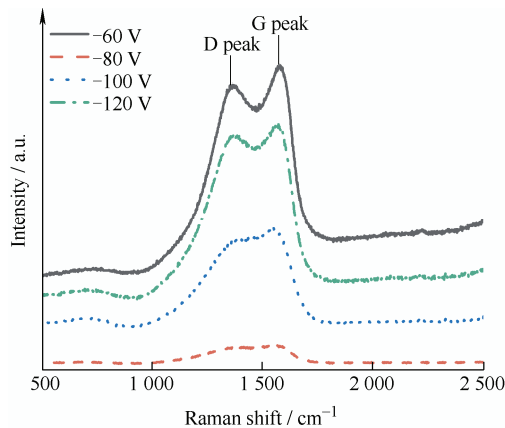
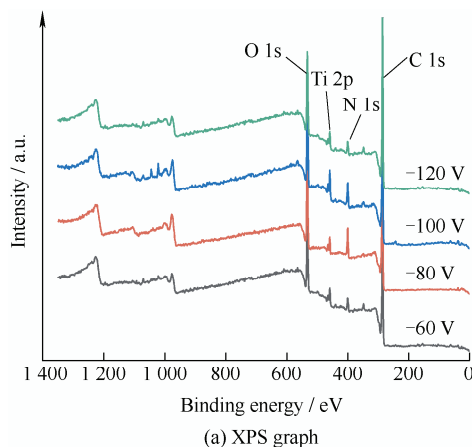
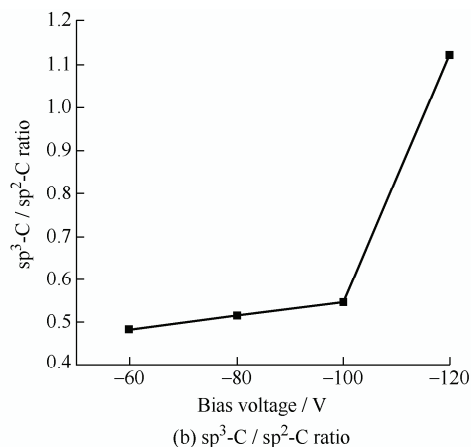


图3 不同偏压下 Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC 薄膜拉曼光谱
Fig. 3 Raman spectra of Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC films deposited at different bias voltages



(a) XPS graph



(b) $sp^3\text{-C} / sp^2\text{-C}$ ratio

非晶碳薄膜的生成^[31],形成典型的 DLC 结构。

图4a 为不同基体偏压下 Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC 薄膜的 XPS 谱图,主要包含 C 1s、O 1s、N 1s、Ti 2p。根据 LESIAK 等^[32]报道石墨结构(100%, sp^2)的 C 1s 的结合能约为 284.4 eV,金刚石结构(100%, sp^3)的 C 1s 的结合能约为 285.0 eV。为了进一步分析薄膜中碳种类的含量,在消除电荷位移后,利用高斯函数对 C 1s 峰进行拟合。图4c 为不同偏压下所制备薄膜的 C 1s 峰的分峰拟合图谱,C 1s 信号峰拟合后可分为 5 个峰,分别为 $sp^2\text{-C}$ 键的 $284.5\pm 0.1\text{ eV}$, $sp^3\text{-C}$ 键的 $285.1\pm 0.1\text{ eV}$, C-O 键的 $286.4\pm 0.2\text{ eV}$, C=O 键的 $288.1\pm 0.3\text{ eV}$ 和 C-Ti 键的 $283.5\pm 0.2\text{ eV}$ 。C-O 键和 C=O 键的存在归结于真空室中残余的氧气在薄膜表面生成了氧化物。图4b 显示了不同偏压下薄膜的 $sp^3\text{-C}$ 和 $sp^2\text{-C}$ 的峰面积比,随着基体偏压的增加, $sp^3\text{-C} / sp^2\text{-C}$ 从 0.48 增加到 1.12,表明薄膜中 $sp^3\text{-C}$ 的含量随着基体偏压的增加而逐渐增加。这是由于在较低的基体偏压下,到达薄膜表面的粒子没有足够的能量来穿透薄膜的分子结构,从而使得大多数粒子沉积在薄膜的表面,导致较多的 sp^2 杂化。随着基体偏压的增大,溅射射出的粒子在到达表面时具有更高的能量,能够穿透分子结构,并将 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化^[25]。图4d 为 Ti 2p 高斯拟合谱图,在 452~460 eV 和 460~468 eV 范围处分别为 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 峰,经高斯拟合为 3 个双峰,分别为 Ti-O 键、TiCN 和 Ti-C 键。Ti-O 键结合能为 $458.2\pm 0.1\text{ eV}$ 和 $464.3\pm 0.1\text{ eV}$,Ti 在真空室中与氧气具有很高的反应活性,在沉积薄膜过程中很容易形成钛的氧化物,这也说明了 EDS 能谱和 XPS 图谱中氧的存在的原因。TiCN 的结合能为 $457.6\pm 0.2\text{ eV}$ 和 $463.8\pm 0.2\text{ eV}$,TiCN 的存在主要是由真空室残留氮气所导致。Ti-C 的结合能为 $454.6\pm 0.2\text{ eV}$ 和 $461.4\pm 0.4\text{ eV}$ 。C 1s 和 Ti 2p 中 Ti-C 峰位的存在表明 Ti 在 Ti-DLC 薄膜形成 TiC。

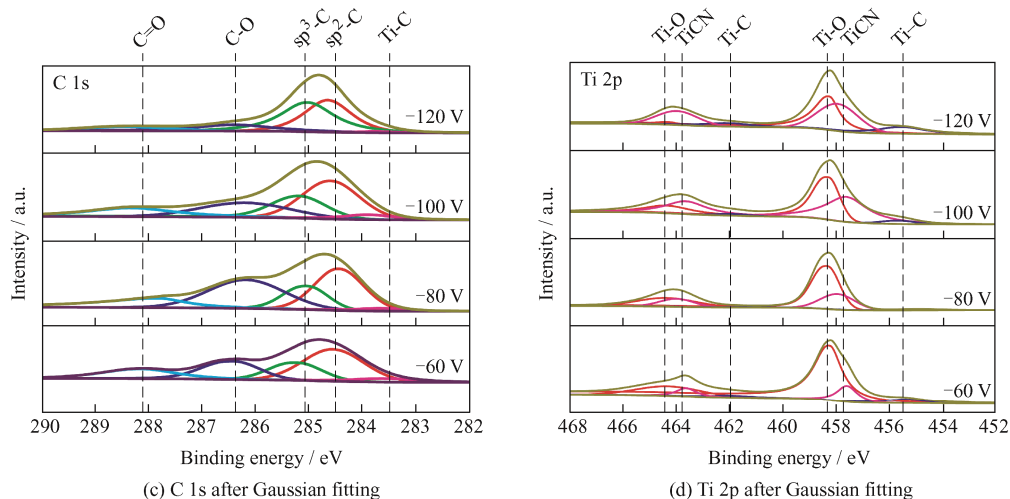


图4 不同偏压下 Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC 薄膜 XPS 图

Fig. 4 XPS of Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC films deposited at different bias voltages

2.3 薄膜的基本力学性能

图5显示了不同基体偏压下 Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC 薄膜的纳米硬度和弹性模量,随着基体偏压的增加,薄膜的纳米硬度从 4.03 GPa 增加到 11.93 GPa,弹性模量从 50.67 GPa 增加到 111.67 GPa。基体偏压较低时,溅射所产生的沉积粒子能量较低,导致在薄膜表面吸附粒子的迁移率低,从而形成的薄膜结构较为疏松,造成薄膜的硬度较低。随着基体偏压的增加,一方面使得薄膜中 $\text{sp}^3\text{-C}$ 的含量增加,另一方面等离子体中的碳离子、钛离子及氟离子对薄膜的刻蚀作用增强,使薄膜的结构变得更加致密,引起硬度的增加。图6为划痕测试形貌,随着基体偏压的增加,薄膜的结合力先增加后降低。其中, -80 V 偏压时结合力最大为 24.5 N, -120 V 偏压时结合力最低为 13.9 N。在偏压为 -120 V 时,薄膜表层与中间层存在严重失配的现象,这表明基体偏压的增加虽然能增加薄膜中 $\text{sp}^3\text{-C}$ 的含量,提高薄膜的硬度及弹性模量,但过高的基体负偏压会提高薄膜的残余应力,从而降低薄膜与基体的结合力。

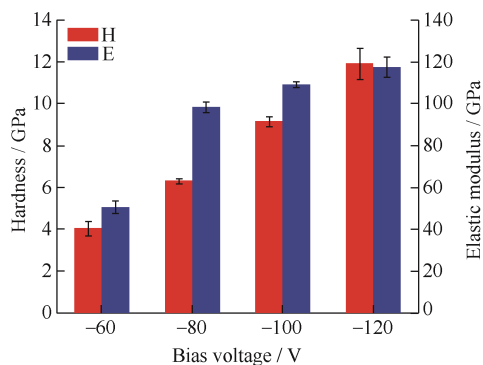


图5 不同偏压下 Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC 薄膜硬度和弹性模量

Fig. 5 Hardness and elastic modulus of Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC films deposited at different bias voltages

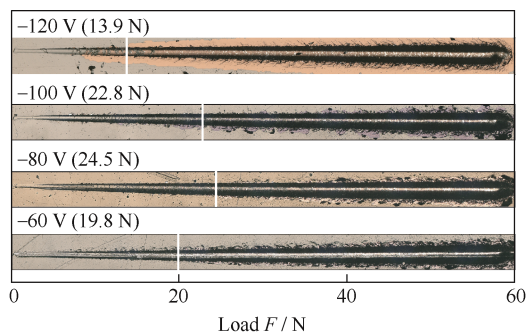


图6 不同偏压下 Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC 薄膜划痕形貌及结合力

Fig. 6 Scratch morphologies and adhesion strength of Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC films deposited at different bias voltage

2.4 薄膜的摩擦性能

图7为 2 N、7 N 法向载荷下的摩擦因数随测试时间变化图。由图7a可知,载荷为 2 N 时,在摩擦初期阶段,所有薄膜的摩擦因数随着测试时间的增加而增加,经过一段时间摩擦后,摩擦因数开始下降并趋于平稳。这是由于在摩擦初期薄膜表面存在微凸起颗粒,与对偶球存在互锁作用,从而导致薄膜的摩擦因数上升。随着摩擦的进行,微突体逐渐被磨平,因此薄膜的摩擦因数开始降低并逐渐趋于平稳^[33]。此外, 316L 不锈钢基体的摩擦因数在 0.80 左右,而 4 种薄膜摩擦因数总体在 0.24~0.32,表明薄膜对基体起到了很好的保护作用。为了进一步评估偏压对薄膜减摩耐磨性能的影响,在 7 N 的法向载荷下对薄膜进行了摩擦试验,摩擦曲线如图7b所示。从图中可以观察到,随着基体偏压的增加,薄膜失效时间先增加后减小,其中 -80 V 偏压下薄膜的减摩耐磨性能最好,而偏压为 -120 V 时,摩擦后薄膜很快失效,由图6中划痕形貌可以看出表层的 Ti-DLC 与过渡层失

配,使得其在更高的载荷下加快失效。

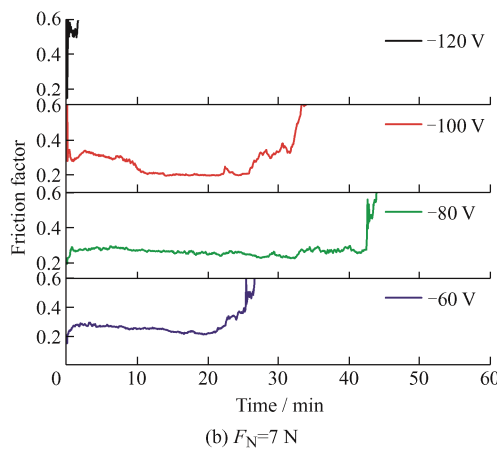
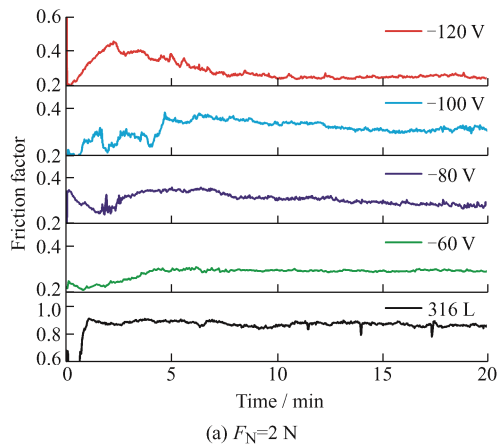


图7 不同偏压下Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC薄膜和316L基体的摩擦因数

Fig. 7 Friction factor profiles of 316L substrate and Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC films deposited at different bias voltages

2.5 薄膜的耐腐蚀性能

图8为不同基体偏压下所制备薄膜的开路电位随时间变化情况,316L不锈钢的开路电位约为 -0.18 V ,随着基体偏压的增加,薄膜的开路电位呈现先下降后增加的趋势,在 -80 V 时,薄膜开路电位最小为 -0.11 V ,在 -120 V 时,薄膜开路电位最正为 0.06 V 。所有薄膜的开路电位均比316L不锈钢基体大,表明所有薄膜均提高了316L不锈钢的腐蚀稳定性。

图9为316L不锈钢及不同基体偏压下制备的薄膜的动电位极化曲线,可以看出316L不锈钢以及所有薄膜的阳极极化曲线表现出明显的钝化现象。其过钝化电位 E_{tp} 及维钝电流密度 i_p 如表3所示。由表3可知,316L不锈钢的 E_{tp} 为 0.437 V , -60 V 和 -80 V 薄膜 E_{tp} 分别为 0.464 V 和 0.485 V ,均大于316L不锈钢的 E_{tp} ,在 -100 V 时,薄膜的偏压为 0.419 V ,小于316L不锈钢和其余

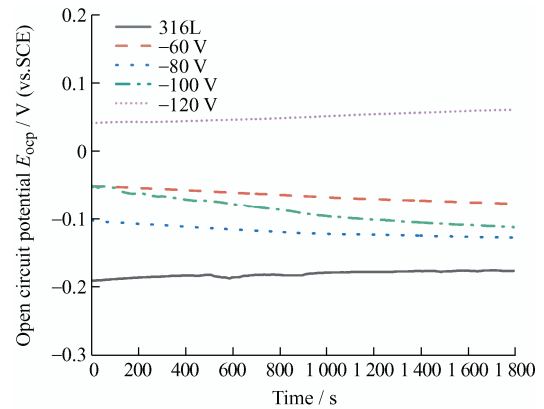


图8 不同偏压下Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC薄膜和316L不锈钢的开路电位

Fig. 8 Open circuit potential of 316L and Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC films deposited at different bias voltages

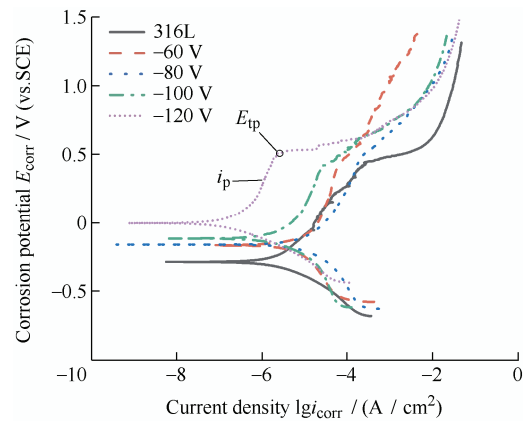


图9 不同偏压下Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC薄膜和316L不锈钢的动电位极化曲线

Fig. 9 Potentiodynamic polarization curves of 316L and Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC films deposited at different bias voltages

表3 不同偏压下Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC薄膜的 E_{tp} 和 i_p 值

Table 3 E_{tp} and i_p values of Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC films deposited at different bias voltages

Sample	Transpassive potential E_{tp} / V	Maintaining passivity current density $i_p / (\text{A} / \text{cm}^2)$
316L	0.437	1.10×10^{-4}
-60V	0.464	3.96×10^{-4}
-80V	0.485	1.18×10^{-4}
-100V	0.419	1.40×10^{-5}
-120V	0.509	1.28×10^{-6}

偏压下薄膜的 E_{tp} 。在 -120 V 时,薄膜的 E_{tp} 最大为 0.509 V 。316L不锈钢的 i_p 为 $1.10 \times 10^{-4}\text{ A} / \text{cm}^2$, -60 V 和 -80 V 偏压下薄膜的 i_p 分别为 $3.96 \times 10^{-4}\text{ A} / \text{cm}^2$ 和 $1.18 \times 10^{-4}\text{ A} / \text{cm}^2$,与316L不锈钢保持在同一个数量级上,相差较小。

随着基体偏压的进一步增加,薄膜的 i_p 减小,薄膜的阳极溶解速率降低,在 -100 V 和 -120 V 时,薄膜的 i_p 分别为 $1.40 \times 10^{-5} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $1.28 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$, 低于 316L 不锈钢 i_p 一到两个数量级,在钝化区内表现出优异的耐腐蚀性。图 10 为不同基体偏压下 Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC 薄膜电化

腐蚀后的 SEM 形貌,可以看出 4 种薄膜表面均没有明显的腐蚀产物,表面仅存在点蚀坑。这是由于腐蚀溶液中的 Cl^- 通过薄膜表面微小的缺陷渗透到薄膜中,进而在表面产生点蚀。总体来看,随着基体负偏压的增加,表面点蚀坑数量减小,但点蚀坑面积增大。

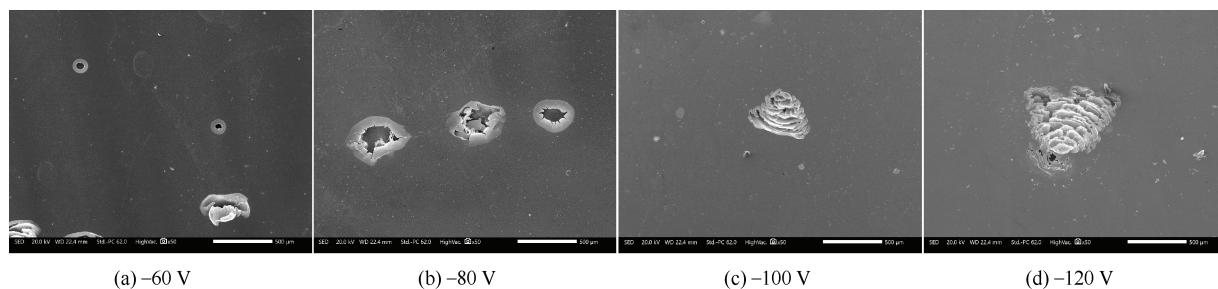


图 10 不同偏压下 Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC 薄膜电化腐蚀后的 SEM 图片

Fig. 10 SEM images of Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC films deposited at different bias voltages after electrochemical corrosion

图 11 为不同基体偏压下制备的薄膜的交流阻抗 Bode 图。由图 11a 阻抗图可知,在低频(10^{-2} Hz)时,随着基体偏压的增大,薄膜的阻抗值逐渐增加,表明薄膜的耐腐蚀性能逐渐提升。在 $10^3 \sim 10^5\text{ Hz}$ 的频率范围内,阻抗图存在一个平稳阶段,这是由腐蚀溶液的电阻响应所导致。由图 11b 相位角图可知,在高频区($10^4 \sim 10^5\text{ Hz}$)下相位角接近于 0° ,这与溶液电阻有关^[23]。在低中频区($10^{-2} \sim 10^4\text{ Hz}$), -60 V 和 -80 V 偏压薄膜的最大相位角分别为 72.2° 和 49.7° ,表明从 -60 V 到 -80 V 薄膜电容特性降低。随后随着偏压的增大,薄膜的最大相位角及其频率范围逐渐增大,薄膜电容特性增强。利用图 11c 等效电路图对其交流阻抗 Bode 图进行拟合分析。在等效电路图中, R_s 代表溶液电阻, R_f 代表薄膜整个膜层电阻, Q_f 代表薄膜整个膜层电容, R_{ct} 代表基体界面上产生的电

荷转移电阻, Q_{ct} 代表电荷的双电层电容,拟合结果为图 11 中的实线所示,拟合参数如表 4 所示。薄膜的耐腐蚀性能可以通过 R_f 和 R_{ct} 来判断,其值越高,表明薄膜的耐蚀性越好。从表 4 可知,薄膜电阻 R_f 及电荷转移电阻 R_{ct} 随着基体负偏压的增大而增加,在 -120 V 时,薄膜的 R_f 和 R_{ct} 达到最大,分别为 $14.7\text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $13.4\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$,表明随着基体偏压的增加,薄膜耐腐蚀性能逐渐提高,在 -120 V 时耐腐蚀性能最好。然而,在基体偏压为 -60 V 和 -80 V 时,薄膜电阻仅为几百欧姆,这是因为低偏压时,表层薄膜的结构较为松散,存在微纳米孔较多,从而导致薄膜电阻较低。随着基体偏压的增加,一方面,薄膜的结构更加致密,缺陷减少;另一方面,薄膜中 sp^3 键的含量逐渐增加,从而导致薄膜电阻增大,减弱了离子的渗透,提高了薄膜的耐腐蚀性能。

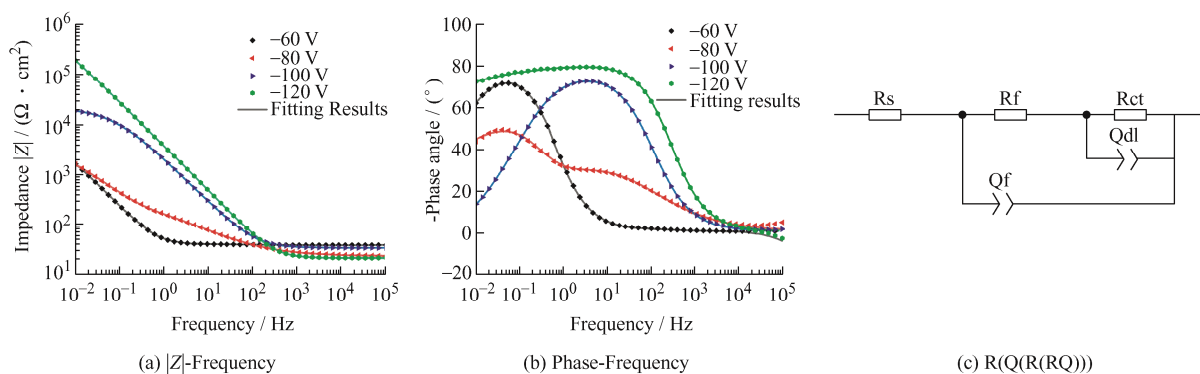


图 11 不同基体负偏压下制备的 Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC 薄膜的交流阻抗 Bode 图及等效电路图

Fig. 11 Bode plot of Ti / TiN / TiCN / Ti-DLC films deposited at different bias voltages and equivalent circuit diagram

表4 不同偏压下Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC薄膜交流阻抗拟合结果

Table 4 Electrochemical impedance spectroscopy fitting results of Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC films deposited at different bias voltages

Samples	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_f / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_f / (\text{S} \cdot \text{sn} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl} / (\text{S} \cdot \text{sn} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2
-60V	38.4	113	3.66×10^{-3}	0.902	4.96×10^3	3.47×10^{-4}	0.992
-80V	22.9	333	4.81×10^{-6}	0.517	9.31×10^3	4.77×10^{-4}	0.842
-100V	33.6	1.25×10^4	2.32×10^{-5}	0.868	1.01×10^4	7.63×10^{-8}	0.536
-120V	21.0	1.47×10^4	1.80×10^{-5}	0.914	1.34×10^7	1.57×10^{-9}	0.580

Note: n is the dispersion index ($0 \leq n \leq 1$), R_s is the solution resistance, R_f is the film resistor, Q_f is the film capacitance, R_{ct} is the charge transfer resistance, Q_{dl} is the electric double layer capacitor.

3 结论

(1) 采用中频磁控溅射方法制备的Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC复合薄膜,基体偏压对其厚度及表层元素含量影响较小,但对其表层Ti-DLC薄膜结构有显著影响。偏压的调控能使薄膜具有优良的耐磨减摩性能、耐腐蚀性能、结合力和力学性能。

(2) 低载荷(2 N)作用下,薄膜中的残余应力对薄膜的耐磨减摩性能影响较小。在高载荷(7 N)作用下,残余应力对薄膜磨损寿命的影响较为明显。

(3) Ti/TiN/TiCN/Ti-DLC复合薄膜经偏压调控后具有良好的耐腐蚀和减摩耐磨性能,有望成为应用于海洋环境下防护涂层领域的候选材料。

参 考 文 献

- [1] ROBIN Alain, SILVA Gilbert, ROSA Jorge Luiz. Corrosion behavior of HA-316L SS biocomposites in aqueous solutions[J]. Materials Research, 2013, 16(6): 1254-1259.
- [2] DONG Zhihao, ZHOU Tong, LIU Jie, et al. Effects of pack chromizing on the microstructure and anticorrosion properties of 316L stainless steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 366: 86-96.
- [3] DUAN Tigang, PENG Wenshan, DING Kangkang, et al. Long-term field exposure corrosion behavior investigation of 316L stainless steel in the deep sea environment[J]. Ocean Engineering, 2019, 189: 106405.
- [4] DONG Hongming, HE Shuai, WANG Xinzhong, et al. Study on conductivity and corrosion resistance of N-doped and Cr/N co-doped DLC films on bipolar plates for PEMFC[J]. Diamond and Related Materials, 2020, 110: 108156.
- [5] KONISHI Takumi, YUKIMURA Ken, TAKAKI Koichi. Fabrication of diamond-like carbon films using short-pulse HiPIMS[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 286: 239-245.
- [6] LIZA Shahira, OHTAKE Naoto, AKASAKA Hiroki, et al. Tribological and thermal stability study of nanoporous amorphous boron carbide films prepared by pulsed plasma chemical vapor deposition[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2015, 16(3): 035007.
- [7] KHAMSEH Sara, ALIBAKHSHI Eiman, MAHDAVIAN Mohammad, et al. Magnetron-sputtered copper/diamond-like carbon composite thin films with super anti-corrosion properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 333: 148-157.
- [8] HOCHER Holger, PUSCH Casper, OECHSNER Matthias. Corrosion and wear protection of mild steel substrates by innovative PVD coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 391: 125659.
- [9] ZHU Hekang, ZHAO Ting, WEI Qiuping, et al. Corrosion resistance improvement of Mg alloy AZ31 by combining bilayer amorphous DLC: H/SiNx film with N+ ions implantation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 762: 171-183.
- [10] SUI Xudong, LIU Jinyu, ZHANG Shuaituo, et al. Microstructure, mechanical and tribological characterization of CrN/DLC/Cr-DLC multilayer coating with improved adhesive wear resistance[J]. Applied Surface Science, 2018, 439: 24-32.
- [11] 贾昆鹏,王雪,徐锋,等. 调制比对HiPIMS制备多层DLC薄膜耐腐蚀性能的影响[J]. 中国表面工程, 2021, 34(2): 35-40.

- JIA Kunpeng, WANG Xue, XU Feng et al. Effects of modulation ratio on corrosion resistance of multilayer DLC films prepared by HiPIMS [J]. China Surface Engineering, 2021, 34(2): 35-40. (in Chinese)
- [12] BOLELLI G, BONFERRONI B, COLETTA G, et al. Wear and corrosion behaviour of HVOF WC-CoCr/CVD DLC hybrid coating systems deposited onto aluminium substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(17-18): 4211-4220.
- [13] CUI Mingjun, PU Jibin, LIANG Jun, et al. Corrosion and tribocorrosion performance of multilayer diamond-like carbon film in NaCl solution[J]. RSC Advances, 2015, 5(127): 104829-104840.
- [14] WU Yangmin, ZHOU Shengguo, ZHAO Wenjie, et al. Comparative corrosion resistance properties between (Cu, Ce)-DLC and Ti co-doped (Cu, Ce)/Ti-DLC films prepared via magnetron sputtering method[J]. Chemical Physics Letters, 2018, 705: 50-58.
- [15] CAO Lei, LIU Jian, WAN Yong, et al. Corrosion and tribocorrosion behavior of W doped DLC coating in artificial seawater[J]. Diamond and Related Materials, 2020, 109: 108019.
- [16] SUI Xudong, XU Rongnian, LIU Jian, et al. Tailoring the tribocorrosion and antifouling performance of (Cr, Cu)-GLC coatings for marine application[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(42): 36531-36539.
- [17] 王军军, 何浩然, 黄伟九, 等. Cr 基过渡层对钛合金表面类金刚石薄膜摩擦学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 61-67.
- WANG Junjun, HE Haran, HUANG Weijiu et al. Effects of Cr-based interlayers on tribological property of diamond-like carbon films on titanium alloy[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(3): 61-67. (in Chinese)
- [18] LI Baiyi, ZHANG Yiwen, WU Zhong, et al. Magnetic properties and corrosion resistance of Co-DLC nanocomposite films with different cobalt contents[J]. Diamond and Related Materials, 2021, 117: 108477.
- [19] 郭培林, 贾倩, 孟树文, 等. 元素掺杂对类金刚石薄膜摩擦学性能的影响[J]. 中国表面工程, 2021, 34(4): 19-29.
- GUO Peilin, JIA Qian, MENG Shuwen, et al. Effect of element doping on the tribological properties of diamond-like carbon films[J]. China Surface Engineering, 2021, 34(4): 19-29. (in Chinese)
- [20] JO Yeong Ju, ZHANG Tengfei, SON Myoung Jun, et al. Synthesis and electrochemical properties of Ti-doped DLC films by a hybrid PVD/PECVD process[J]. Applied Surface Science, 2018, 433(Mar.1): 1184-1191.
- [21] ZHANG Shidong, YAN Mufu, YANG Yang, 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.
- [22] KONKHUNTHOT Natthaphong, PHOTONGKAM Pat, WONGPANYA Pornwasa. 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.
- [23] ZHOU Yefei, LI Lulu, HU Tianshi, et al. Role of TiC nanocrystalline and interface of TiC and amorphous carbon on corrosion mechanism of titanium doped diamond-like carbon films: Exploration by experimental and first principle calculation[J]. Applied Surface Science, 2021, 542: 148740.
- [24] KIM Woo Jung, KIM Jung Gu, PARK Se Jun, et al. Tribological and electrochemical characteristics of DLC coatings with bias voltage[J]. Metals and Materials International, 2005, 11(6): 473-480.
- [25] KHAMSEH Sara, ALIBAKHSHI Eiman, RAMEZANZADEH Bahram, et al. A tailored pulsed substrate bias voltage deposited (a-C: Nb) thin-film coating on GTD-450 stainless steel: Enhancing mechanical and corrosion protection characteristics[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126490.
- [26] ZENG A, LIU E, ANNERGREN I F, et al. EIS capacitance diagnosis of nanoporosity effect on the corrosion protection of DLC films[J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11(2): 160-168.
- [27] LIU Z H, LEMOINE P, ZHAO J F, et al. Characterisation of ultra-thin DLC coatings by SEM/EDX, AFM and electrochemical techniques[J]. Diamond and Related Materials, 1998, 7(7): 1059-1065.
- [28] CHU Paul K, LI Liuhe. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 96(2): 253-277.
- [29] SOIN Navneet, ROY Susanta Sinha, RAY Sekhar Chandra, et al. Thickness dependent electronic structure of ultra-thin tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films[J]. Thin Solid Films, 2012, 520(7): 2909-2915.
- [30] 黄振, 郭媛媛, 滕越, 等. AISI 316L 表面氮化复合类金刚石涂层的相结构及摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(5): 111-117.

- HUANG Zhen, GUO Yuanyuan, TENG Yue, et al. Phase structure and tribological properties of DLC coatings combined with nitriding on surface of AISI 316L[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(5): 111-117. (in Chinese)
- [31] CAO H, QI F, OUYANG X, et al. Effect of Ti transition layer thickness on the structure, mechanical and adhesion properties of Ti-DLC coatings on aluminum alloys[J]. Materials (Basel), 2018, 11(9): 1-13.
- [32] LESIAK Beata, ZEMEK Josef, HOUDKOVA Jana, et al. Electron spectra line shape analysis of highly oriented pyrolytic graphite and nanocrystalline diamond[J]. Analytical Sciences, 2010, 26(2): 217-222.
- [33] 薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- XUE Qunji, WANG Liping. Diamond-like carbon film material[M]. Beijing: Science Press, 2012. (in Chinese).
-
- 作者简介: 李超, 男, 1998 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为表面改性技术。
E-mail: chaolilc@126.com
- 吴俊升(通信作者), 男, 1976 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为先进涂层防护技术。
E-mail: wujun@ustb.edu.cn