厚类金刚石碳基薄膜的制备及摩擦与腐蚀性能的表征

李安[1]，李霞[2]，王云锋[1]，张广安[2]，万善宏[3]

（1.兰州交通大学 光电技术与智能控制教育部重点实验室，兰州 730070；
2.中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室，兰州 730000；
3.伍伦贡大学 工程与信息科学学院，澳大利亚 伍伦贡 2522）

摘　要：目的 设计多层掺 Si 交替沉积的厚 DLC 薄膜，改善 SUS304 不锈钢的耐磨性与耐蚀性，拓展其使用范围。**方法** 使用等离子增强化学气相沉积（PECVD）技术，在 C_2H_2-SiH_4 气氛中，通过 Si_x-DLC 与 Si_y-DLC 交替沉积的制备方法，以 SUS304 不锈钢为基底，制备了厚度为 20.0、34.9、41.6 μm 的三种不同调制比（1∶5、1∶1、4∶1）的厚类金刚石碳基薄膜。利用扫描电子显微镜、原子力显微镜、拉曼光谱、纳米压痕仪、RST^3 划痕仪，分析了厚 DLC 薄膜的微观结构与力学性能。利用 CSM 摩擦磨损试验机评价厚 DLC 薄膜的摩擦学性能，并用能谱仪对磨斑成分进行分析。利用电化学工作站分析厚 DLC 薄膜的腐蚀行为，并用扫描电镜观察腐蚀形貌。**结果** 厚 DLC 薄膜结构致密，强化效果明显，硬度最高达 13.8 GPa，结合力在 21~29 N 范围内。SUS304 不锈钢的摩擦系数在跑和阶段急速升高至 0.5，随着滑动次数的增加，呈上升趋势，1 h 后，磨损率无法用轮廓仪测量。厚 DLC 薄膜在低载荷与高载荷下的摩擦系数始终保持在 0.05~0.2 之间，磨损率低至 9.4×10^{-17} $mm^3/(N\cdot m)$。电化学测试表明，SUS304 不锈钢的腐蚀电位为–0.49 V，腐蚀电流密度为 1.46×10^{-6} A/cm^2。与 SUS304 不锈钢相比，三种厚度的 DLC 薄膜腐蚀电位正移、极化电阻升高，腐蚀电流密度最大可降低 3 个数量级。**结论** 厚 DLC 薄膜的应用可以有效降低摩擦磨损，腐蚀倾向相比于不锈钢明显降低，具有良好的耐腐蚀性。

关键词：SUS304 不锈钢；厚 DLC 薄膜；耐磨损；耐腐蚀；掺 Si

中图分类号：TG174.442　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1001-3660(2019)04-0253-09

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.04.036

Preparation of Thick Diamond-like Carbon Based Films and Characterization of Friction and Corrosion Properties

LI An[1], LI Xia[2], WANG Yun-feng[1], ZHANG Guang-an[2], WAN Shan-hong[3]

(1.Key Laboratory for Opto-Technology and Intelligent Control of Ministry of Education, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2.State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 3.School of Engineering and Information Sciences, University of Wollongong, Wollongong 2522, Australia)

收稿日期：2018-09-06；**修订日期：**2018-11-05
Received: 2018-09-06; **Revised:** 2018-11-05
基金项目：国家自然科学基金（11564024）
Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (11564024)
作者简介：李安（1994—），女，硕士研究生，主要研究方向为润滑材料。
Biography: LI An (1994—), Female, Master, Research focus: lubricating material.
通讯作者：王云锋（1985—），男，博士，副教授，主要研究方向为润滑材料。邮箱：wangyunf03@163.com
Corresponding author: WANG Yun-feng (1985—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: lubricating material. E-mail: wangyunf03@163.com

ABSTRACT: The work aims to design multilayer Si-doped DLC film to improve the wear resistance and corrosion resistance of SUS304 stainless steel and extend the application scope. Three kinds of thick diamond-like carbon based films with different modulation ratios (1∶5, 1∶1, 4∶1) of 20.0, 34.9, and 41.6 μm were deposited on SUS304 stainless steel in the C_2H_2-SiH_4 system by alternately depositing Si_x-DLC layer and Si_y-DLC layer through plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The microstructure, mechanical properties, tribological properties wear scar composition, corrosion behavior and corrosion morphology of thick DLC films were characterized and analyzed by scanning electron microscope, atomic force microscope, Raman spectroscopy, nano-indentation tester, RST^3 scratch tester, CSM tribometer and electrochemical station, respectively. The thick DLC films had dense microstructure, obvious strengthening effect and the highest hardness up to 13.8 GPa. The adhesion strength was in the range of 21 to 29 N. The friction coefficient of SUS304 stainless steel increased rapidly to 0.5 in the running stage, and still increased with the increase of the number of sliding times. The wear rate could not be measured by the profilometer after 1 h. The friction coefficient under low load and high load was between 0.05~0.2, and the wear rate was as low as 9.4×10^{-17} $m^3/(N\cdot m)$. Electrochemical tests showed that SUS304 stainless steel corrosion potential was −0.49 V and corrosion current density was 1.46×10^{-6} A/cm^2. Compared with stainless steel, the corrosion potential of the three thick DLC films shifted positively and the polarization resistance increased. The corrosion current density was reduced by up to three orders of magnitude. The application of thick DLC film can effectively reduce friction and wear and the corrosion tendency is significantly lower than that of stainless steel and has good corrosion resistance.

KEY WORDS: SUS304 stainless steel; thick diamond-like carbon films; wear resistant; corrosion resistance; Si-doped

SUS304 不锈钢可普遍应用于工业生产、家居装饰和食品医疗等方面，在使用过程中易受到机械磨损与 Cl^-腐蚀，严重影响其使用寿命。当前，工业生产中主要采用表面改性处理以及表面涂覆技术改进不锈钢材料的抗磨损与耐腐蚀性能[1]，从而可以有效保护材料，延长其使用期限，薄膜技术的应用可以隔绝材料受到摩擦磨损与腐蚀介质的侵蚀，有效防止基底材料受到损伤。工业生产中普遍以硬铬镀层作为机械零部件的保护涂层以及一些装饰涂覆材料，但电镀硬铬工艺会产生大量有毒废液，严重影响环境及安全保障，其生产工艺中的铬酸溶液含有 Cr^{6+}的致癌物，且典型的电镀硬铬表面含有大量微裂纹，受到外加载荷易产生穿透性裂纹，表面微裂纹的存在为腐蚀介质提供了通道，易导致腐蚀介质渗入基体，造成灾难性剥落。DLC 薄膜具有硬度高、耐磨性好以及化学惰性好等优异性能，可普遍应用于包装印刷、电子材料、生物医学、食品加工、机械加工等领域[2-6]。但单层 DLC 薄膜存在微观结构缺陷和纳米孔隙，厚度过小易导致电解质渗透到薄膜和基底之间的界面上，从而导致薄膜脱落失效[7]。研究指出，增加膜厚不仅可以提高膜系强度，还可以提高摩擦过程中体系阻止被穿透的能力；同时，薄膜受到外加载荷后，表面裂纹扩展到膜基界面处的几率也会降低。然而高内应力和膜基间不匹配，限制了 DLC 薄膜的厚度，仅可以保持在 1~3 μm 内，可以通过掺杂元素[8-10]与软硬层交替沉积的多层结构来减小薄膜内应力，增加膜系厚度，阻止电解质渗透至基底表面[11]。在 DLC 中掺杂 Si 具有重要意义，大量研究发现它可以积极地影响涂层的摩擦系数。Si 元素掺杂可以改变薄膜的 sp^2/sp^3 比率，并增加薄膜与基底的粘附性。由于 Si-C 的能量（3.21 eV）小于 C-C 的能量（3.70 eV），这使得掺 Si 后 DLC 薄膜的碳键松弛，从而降低应力。不同的 DLC 薄膜制备方法产生的离子到达基底的能量不同，从而使制备出的薄膜的结构与性能也不同。等离子增强化学气相沉积（PECVD）技术可以通过调控沉积参数来控制薄膜的厚度和结构，并可以获得质量好、针孔少、不易龟裂的薄膜，且因为沉积温度低、沉积速率快等优点，成为最常用的制备 DLC 薄膜的方法。

厚 DLC 薄膜不仅可以提高基底的承载能力，还可代替工业生产中不环保的电镀硬铬技术，在基础研究和工业应用方面均具有重要意义。崔等[12]采用 PECVD 制备了 10 μm 厚的不同调制比的多层 DLC 薄膜，研究发现薄膜在大气环境下，磨损率最低为 3.22×10^{-7} mm/(N·m)，耐腐蚀性较好。Pu 等[13]制备了不同厚度、不同调制周期的超厚 DLC 膜，结果表明，膜层厚度与调制周期都显著影响了 DLC 膜的耐摩擦耐腐蚀性。总结之前的研究发现，厚 DLC 膜的制备工艺、薄膜厚度与调制比等都对其性能会产生影响。SUS304 不锈钢大量的生产应用需要更加优异的薄膜对其进行保护，对于苛刻的环境工况，厚 DLC 薄膜需要不断进行结构优化，使其达到优异抗磨损与耐腐蚀性能。

制备厚 DLC 薄膜的关键在于改善薄膜与基底界面间的不匹配性以及减小薄膜的内应力来实现多层薄膜的累积，薄膜与基底的附着力可通过引入过渡层来减小膜基界面间的不匹配性，内应力可以通过掺杂元素与软硬层交替沉积的多层结构设计来实现。本研究采用 PECVD 技术在 SUS304 不锈钢上沉积了不同调制比的厚 DLC 薄膜（$(Si_x\text{-DLC}/Si_y\text{-DLC})_n$/DLC，$Si_x$-DLC 为低硅掺杂 DLC，$Si_y$-DLC 为高硅掺杂 DLC，

n 表示周期数，调制比指 Si_x-DLC 沉积时间与 Si_y-DLC 沉积时间之比）。本研究制备了 20~42 μm 厚的不同调制比的厚 DLC 薄膜，通过表征薄膜的力学性能、摩擦学性能和电化学性能，证明厚 DLC 薄膜可代替电镀硬铬作为一种潜在的防护涂层材料。

1　实验部分

1.1　试验方法

图 1 为 PECVD 装备示意图，采用等离子体浸没离子注入和高密度等离子体化学气相沉积相结合的技术制备薄膜。机械泵和分子泵连接在真空管道上，直流脉冲电源通过开关连接至气源板和载样台上，阴极连接至真空腔体上，通过将工作气体通入气源板内，待镀膜试样放置在载样台上，气源板内混合均匀的工作气体从气源板吹出被离化，在电场的作用下朝同电位载样台移动，从而在试样上高速沉积超厚类金刚石薄膜。

薄膜制备前，为避免基底表面粗糙度及缺陷对薄膜生长时产生影响，首先将基底进行机械抛光至表面粗糙度低于 0.3 μm，依次使用丙酮、无水乙醇超声清洗 15 min，并用干燥氮气吹干，除去样品表面的油性杂质和氧化生成物。厚 DLC 薄膜制备工艺步骤如下：首先，将真空腔室抽真空至 3×10^{-3} Pa，通入高纯氩气后，调节脉冲偏压至−5 kV，进行氩离子刻蚀清洗样品表面污染物 20 min；其次，通入前驱气体 SiH_4 和 Ar，调节气压至 10 Pa，脉冲偏压至 15 kV，占空比为 30%，沉积 15 min 制备 Si 过渡层，以改善薄膜与基底间的不匹配性，提高薄膜的粘着力，调节 Ar 与 C_2H_2 流量，保持 SiH_4 流量不变，通过调控沉积时间，交替沉积制备 Si_x-DLC 层和 Si_y-DLC 层，形成三种不同调制比的厚$(Si_x\text{-DLC}/Si_y\text{-DLC})_{20p}$ 薄膜；最后，在相同实验参数条件下制备顶层未掺杂的 DLC 层。具体制备工艺参数见表 1。

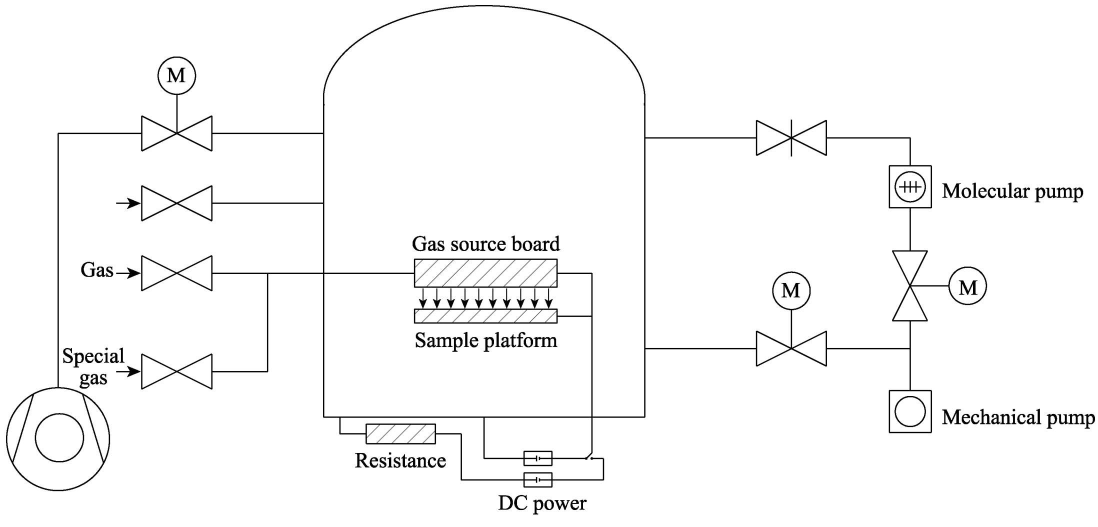


图 1　PECVD 装置示意图
Fig.1 Schematic view of the modified PECVD system

表 1　$(Si_x\text{-DLC}/Si_y\text{-DLC})_{20p}$/DLC 沉积参数
Tab.1　Deposition Parameters of $(Si_x\text{-DLC}/Si_y\text{-DLC})_{20p}$/DLC film

Modulation ratio	Deposition time/min		Gas flow(sccm)			Film thickness/μm
	Si_x-DLC	Si_y-DLC	Ar	SiH_4	C_2H_2	
1 : 5	5	25	150	50	Si_x-DLC:150; Si_y-DLC:50	20.0
1 : 1	15	15	150	50	Si_x-DLC:150; Si_y-DLC:50	34.9
4 : 1	24	6	150	50	Si_x-DLC:150; Si_y-DLC:50	41.6

1.2　表征与分析

采用日本公司生产的场发射扫描电子显微镜（FESEM，JSM-6710）表征$(Si_x\text{-DLC}/Si_y\text{-DLC})_{20p}$/DLC 薄膜的断面横截面的显微结构形貌，并利用其测量薄膜厚度。采用原子力显微镜（AFM，CSPM400，Benyuan，China）观察薄膜表面的平整性及致密性。采用拉曼光谱仪（LabRam HR800 Jobin-Yvon）分析所制备出的 DLC 薄膜的成键状态，激光波长选用 532 nm。采用 RST^3 划痕仪测试薄膜与基底的结合力大小，设备金刚石针尖半径为 200 μm，针尖加载速率为 49 N/min，测试过程中的针尖移动速度为 5 mm/min，划痕行程长度为 5 mm。采用 TTX-NHT^2 型纳米压痕仪测定薄膜的硬度与弹性模量，随机选取 4 个点测量并取平均

值，以减少测量误差。

采用往复式摩擦磨损试验机（CSMTRN 0204015，Switzerland）对薄膜的摩擦学行为进行评估，采用线性模式频率为 5 Hz，往复行程长度为 5 mm，载荷分别为 5 N 和 20 N，滑动距离为 900 m，环境温度为 23~30 ℃，相对湿度为 35%~45%，对偶材料为 ϕ6 mm 的 GCr15 钢球。采用二维轮廓仪（D-100，KLΛ，Tencor）在磨痕不同位置测量磨痕断面的横截面面积，利用磨损率公式计算不同载荷下的磨损率。

采用 Autolab 恒电位仪（PGSTAT302N）对薄膜进行电化学测试。试验采用三电极体系进行腐蚀行为测试，以饱和甘汞电极为参比电极，铂片作为对电极，样品在溶液中的暴露面积为工作电极，腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液。在电化学测量开始前，先将样品浸入腐蚀介质 30 min，使样品达到平稳的开路电位状态。

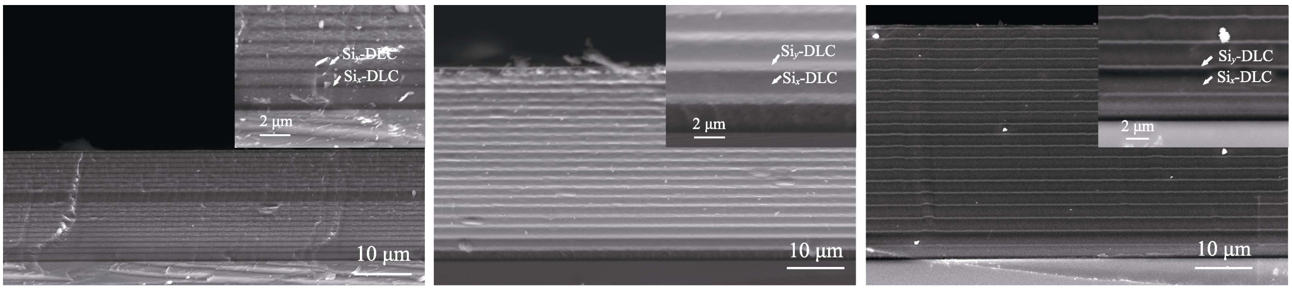
2　结果与讨论

2.1　薄膜结构与表面形貌

图 2 为三种厚 DLC 薄膜的断面 SEM 形貌及局部放大图（右上角）。较暗的为 Si_x-DLC 层，较亮的为 Si_y-DLC 层，Si_x-DLC 的沉积速度快于 Si_y-DLC，所以在沉积时间相同的情况下，改变调制比，膜厚会发生较大变化，调制比为 4∶1 时，DLC 膜厚度可达 41.6 μm。从薄膜的横截面 SEM 图可以观察到所制备的厚 DLC 薄膜结构致密，无明显的缺陷，多层结构可清晰辨别，膜基结合良好，无明显间隙。

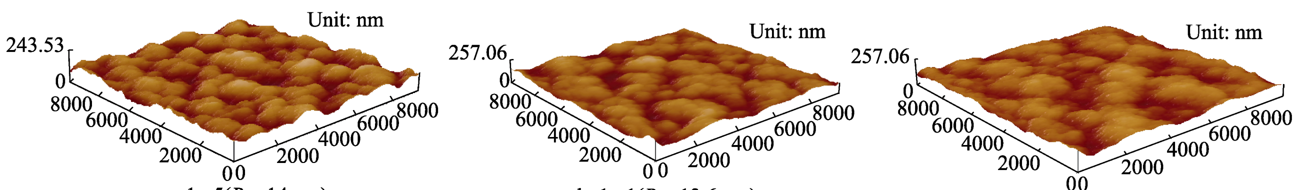
图 3 为三种厚 DLC 薄膜表面的 AFM 图，可以看到薄膜的表面粗糙度相对较小，保持在 13~14 nm 之间，膜表面平整没有明显的微孔凹坑等微观缺陷。表面粗糙度通常与沉积过程中的气压、偏压及占空比等密切相关。在厚 DLC 薄膜的沉积过程中，除了 Si_x-DLC 层与 Si_y-DLC 层沉积间变化，其余的工艺制备参数均相同，所以表面粗糙度相差不大。平整致密的薄膜表面有利于减小摩擦系数，阻止腐蚀介质通过微观孔隙渗透进基底而造成损伤。

图 4 为厚 DLC 薄膜的拉曼光谱图，可以观察到所制备的三种不同调制比的厚 DLC 薄膜均显示出典型的 DLC 拉曼光谱特征，在 1000~1800 cm^{-1} 之间内存在一个不对称的宽峰，高斯拟合之后可以得到两个典型的特征峰：1580 cm^{-1} 左右的非对称峰（G 峰）和 1350 cm^{-1} 附近的肩峰（D 峰）[14]。G 峰源于芳香环中碳碳键的拉伸震动模式，是 sp^2 杂化键存在的象征；D 峰则是源于芳香环中的呼吸振动模式，是 sp^3 杂化键存在的象征。



a 1∶5　　b 1∶1　　c 4∶1

图 2　厚 DLC 薄膜横截面 SEM 形貌
Fig.2 SEM cross-section micrograph of thick DLC films



a 1∶5(*Ra*=14 nm)　　b 1∶1(*Ra*=13.6 nm)　　c 4∶1(*Ra*=13.1 nm)

图 3　厚 DLC 薄膜的表面 AFM 形貌
Fig.3 Surface AFM morphology of thick DLC films

2.2　薄膜的力学性能与摩擦学性能

图 5 为纳米压痕仪测得的三种厚 DLC 薄膜与 SUS304 不锈钢的硬度与弹性模量值，可以看出，厚 DLC 薄膜硬度大幅高于 SUS304 不锈钢，调制比为 1∶1 的膜系硬度可达 13.8 GPa。王军军[15]采用 PECVD 制备了不同 Si 含量的 DLC 薄膜，发现 Si_x-DLC 的硬度低于 Si_y-DLC，故调制比为 4∶1 的硬度较低是由于较软的 Si_x-DLC 层厚度增大所引起的。

图 6 为厚 DLC 薄膜在渐进载荷 1~50 N 下的划痕

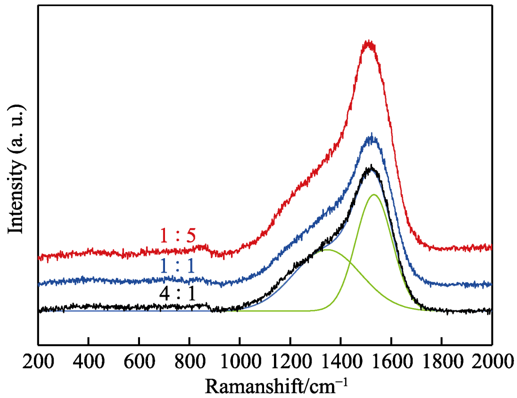


图 4　厚 DLC 薄膜的拉曼光谱图
Fig.4 Raman spectroscopy of thick DLC films

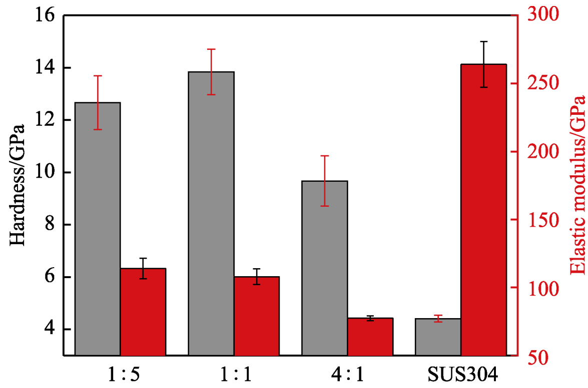


图 5　厚 DLC 薄膜与 304 不锈钢的硬度与弹性模量
Fig.5 Hardness and elastic modulus of thick DLC films and 304 stainless steel

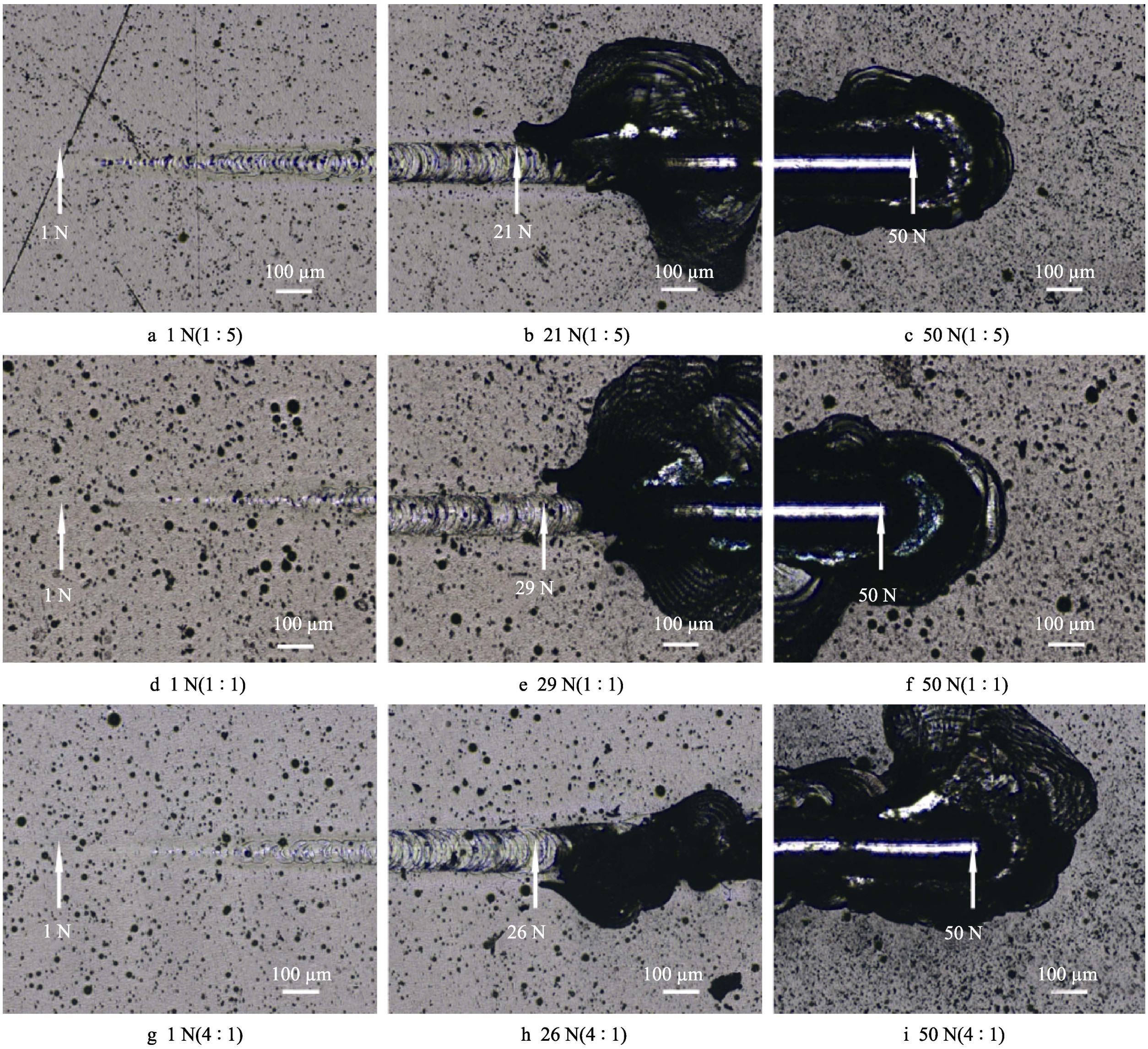


图 6　厚 DLC 薄膜划痕形貌
Fig.6 Scratch morphology of thick DLC films

形貌。当渐进载荷较小时，划痕呈现环形裂纹，这是由于在基底处薄膜受到外力发生了一定的塑性变形，但还完全附着在基底表面，随着载荷不断的增加，薄膜内部产生大量的位错堆积，可以有效抑制裂纹扩展，在临界剥落点之前，划痕两边均未出现明显的裂纹，表明薄膜的韧性较好。载荷进一步增加导致薄膜发

生碎裂，在 21 N（1∶5）、29 N（1∶1）和 26 N（4∶1）的加载力下观察到膜发生破裂，调制比为 1∶1 的薄膜表现出相对较好的粘着力。划痕测试结束，观察到厚 DLC 薄膜分层，基底露出表明膜已失效。

图 7 为三种厚 DLC 薄膜与 SUS304 不锈钢在 5 N 与 20 N 载荷条件下摩擦系数随滑动次数变化的关系曲线。由摩擦曲线观察到，在 5 N 载荷条件下，SUS304 不锈钢的摩擦系数在摩擦初始阶段急速升高至 0.5，随着滑动次数的增加，摩擦系数呈上升趋势，三种厚 DLC 薄膜的摩擦系数在长时间的摩擦条件下始终保持在 0.05~0.2 之间，摩擦系数较低且相对稳定，其中调制比为 4∶1 的薄膜的摩擦系数最低可达 0.05。在 20 N 载荷条件下，SUS304 不锈钢的摩擦系数达到 0.7，而三种厚 DLC 薄膜的摩擦系数仍在 0.05~0.2 范围内变化，但与 5 N 载荷条件下的摩擦系数相比，其摩擦系数较高并出现明显波动。表 2 为两种载荷下摩擦实验所对应的磨损率，SUS304 不锈钢的磨损过大，无法用轮廓仪测量，这是由于摩擦过程中产生严重的磨粒磨损，摩擦过程中无任何润滑介质形成与硬度过低是其磨损严重的关键原因；5 N 载荷下，厚 DLC 薄膜的磨损率可低至 9.4×10^{-17} mm^3/(N·m)，由计算所得磨损率结果可知，厚 DLC 薄膜在低载与高载的条件下均能保持相对较低的磨损率，故厚 DLC 薄膜具有良好的承载能力与抗磨损能力。由摩擦磨损实验可以发现，低载下调制比为 4∶1 的厚 DLC 薄膜具有最低的摩擦系数且磨损率最低，而在高载下调制比为 1∶1 的厚 DLC 薄膜具有最低的磨损率，这表明不同调制比的厚 DLC 薄膜可以适应不同条件下的摩擦磨损。

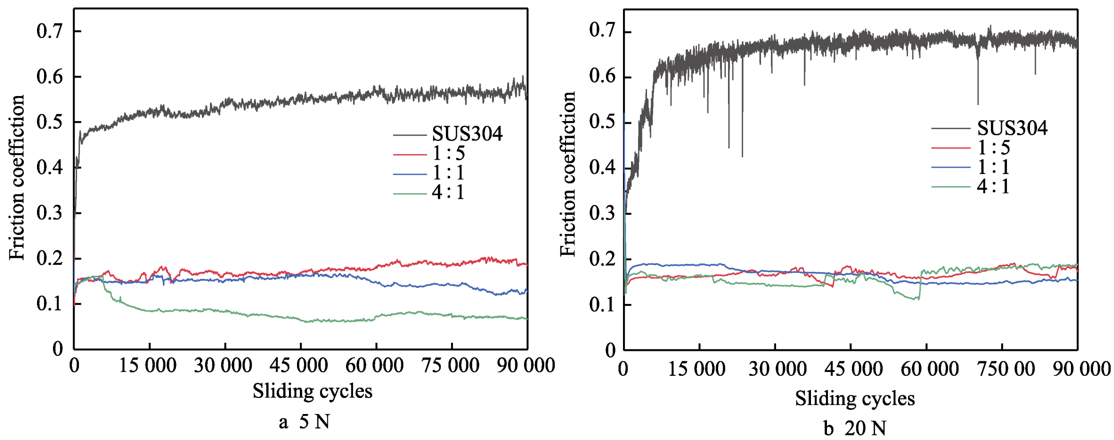


图 7 厚 DLC 薄膜与 SUS304 不锈钢在不同载荷下的摩擦系数

Fig.7 Friction coefficient of thick DLC films and SUS304 stainless steel under different loading

表 2 厚 DLC 薄膜与 SUS304 不锈钢磨损率

Tab.2 Wear rate of thick DLC films and SUS304 stainless steel

mm^3/(N·m)

Sample	5 N	20 N
1∶5	3.1×10^{-16}	3.9×10^{-16}
1∶1	4.7×10^{-16}	2.2×10^{-16}
4∶1	9.4×10^{-17}	9.4×10^{-16}
SUS304	—	—

为进一步研究(Si_x-DLC/Si_y-DLC)$_{20p}$/DLC 薄膜的摩擦磨损机制，对不同载荷下的磨斑采用 EDS 进行成分分析。图 8 为调制比为 1∶5 的(Si_x-DLC/Si_y-DLC)$_{20p}$/DLC 薄膜磨斑的 EDS 结果。5 N 载荷的条件下，磨斑表面上含有大量 Si 元素与 O 元素，表明在摩擦过程中会伴随着 SiO_2 磨屑的形成，在 GCr15 球表面形成了富 Si 转移膜，这对摩擦过程起到了润滑作用，这种转移膜在摩擦副与薄膜之间具有减小剪切的作用，故在 5 N 载荷下，(Si_x-DLC/Si_y-DLC)$_{20p}$/DLC 薄膜的摩擦系数较低且相对稳定。20 N 载荷下的磨斑表面光滑，未产生明显的转移膜富集，在磨斑内部与边缘有少量 Si 与 O 元素，说明产生的富 Si 转移膜在高载荷作用下从摩擦副上剥落，从而导致(Si_x-DLC/Si_y-DLC)$_{20p}$/DLC 薄膜的摩擦系数产生波动。

2.3 电化学性能

三种厚 DLC 薄膜与 SUS304 不锈钢在 3.5%NaCl 腐蚀溶液中测得的极化曲线如图 9 所示，对实验测得的极化曲线进行拟合得到的电化学参数见表 3。由极化曲线可知，SUS304 不锈钢出现了明显的阳极活化溶解区，厚 DLC 薄膜并未出现阳极活化溶解区。由拟合数据（表 3）观察到，调制比为 4∶1 的(Si_x-DLC/Si_y-DLC)$_{20p}$/DLC 薄膜的腐蚀倾向性最低。相比 SUS304 不锈钢，三种厚 DLC 薄膜的腐蚀电位均发生正移，极化电阻明显升高，腐蚀电流密度大大降低，这表明厚 DLC 薄膜相比于不锈钢具有较低的腐蚀倾向性。这是由于 DLC 薄膜通过掺杂 Si 元素以增加电荷转移电阻和减小极化中的阳极电流，来改善膜的耐蚀性，同时多层结构形成的界面效应可以有效抑制腐蚀介质渗入，有力佐证了超厚膜可有效抑制腐蚀介质

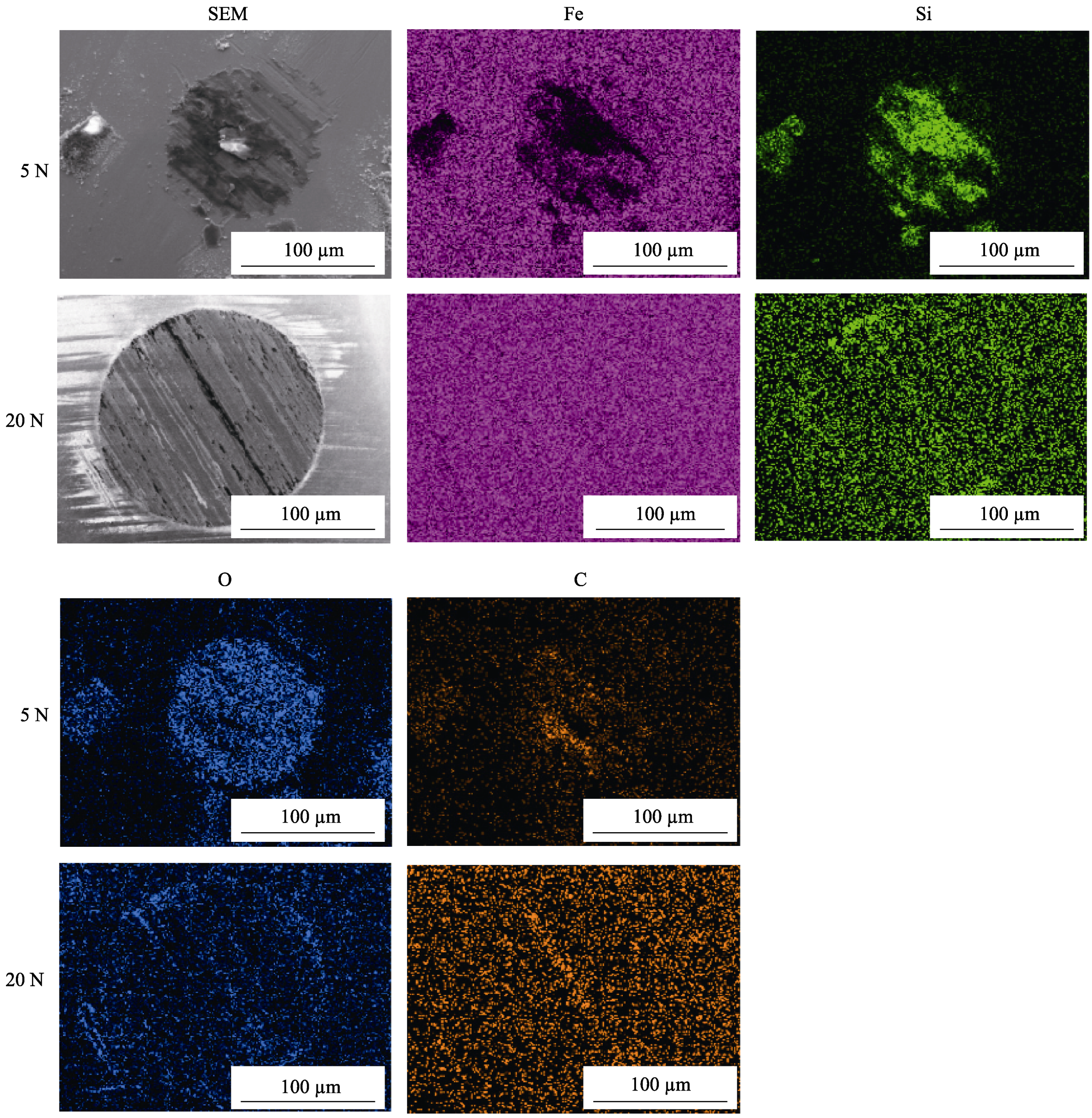


图 8　摩擦磨损实验后调制比 1 ∶ 5 的($(Si_x\text{-DLC}/Si_y\text{-DLC})_{20p}$/DLC 薄膜的磨斑 EDS 图

Fig.8 EDS images of wear scars of $(Si_x\text{-DLC}/Si_y\text{-DLC})_{20p}$/DLCfilm with a modulation ratio of 1 ∶ 5

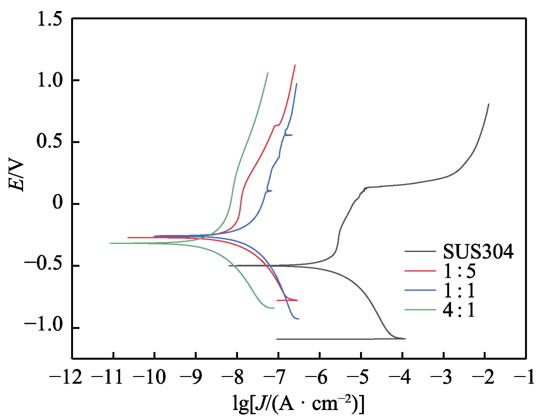


图 9　厚 DLC 薄膜与 SUS304 不锈钢的动电位极化曲线

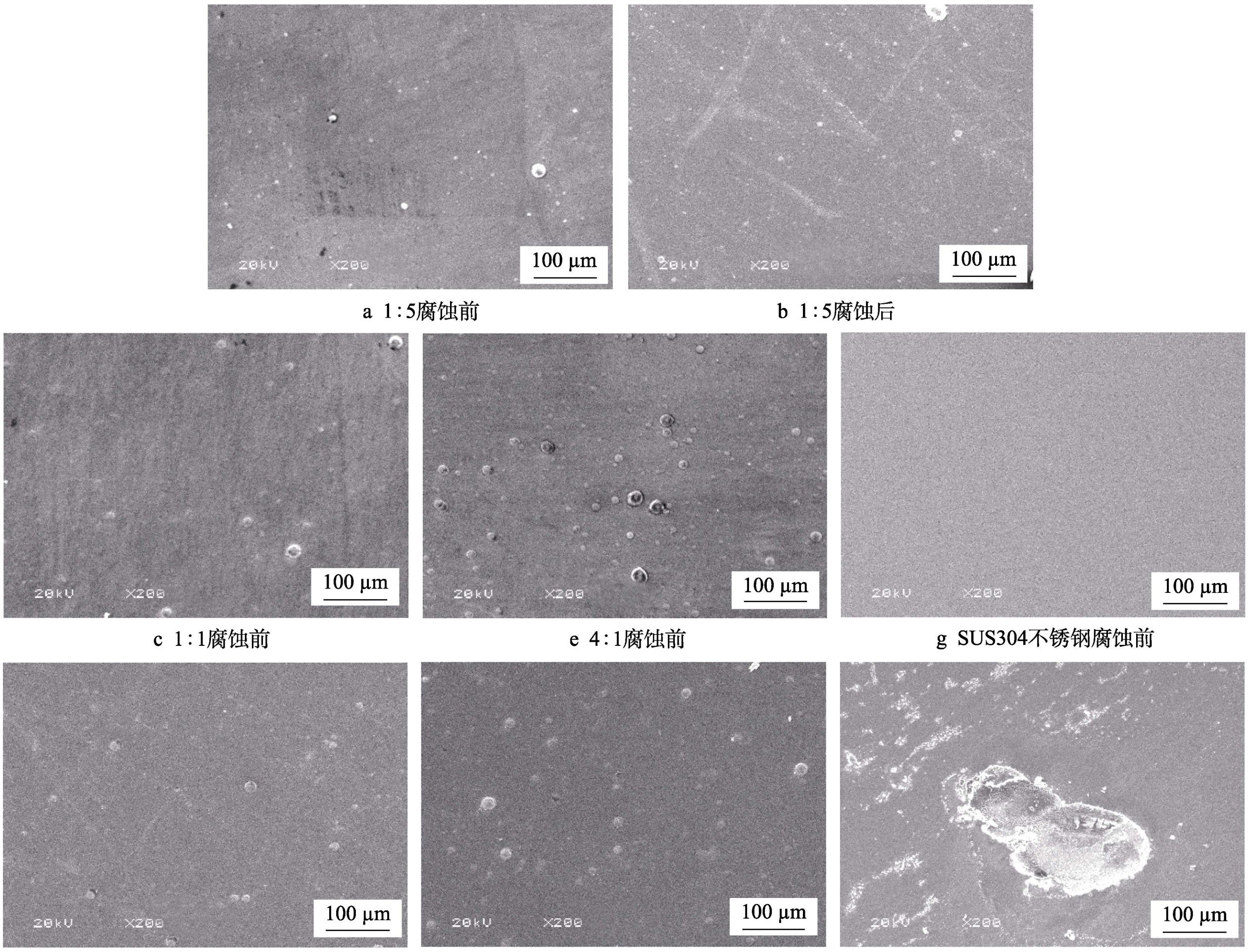
Fig.9 Potentiodynamic polarization curves of thick DLC films and SUS304 stainless steel

表 3　厚 DLC 薄膜与 SUS304 不锈钢的 E_{corr} 和 J_{corr}

Tab.3　E_{corr} and J_{corr} of thick DLC films and SUS304 stainless steel

Sample	E_{corr}/V	J_{corr}/(A·cm^{-2})	Polarization resistance/Ω
1 ∶ 5	−0.27	6.15×10^{-9}	8.5×10^{6}
1 ∶ 1	−0.24	2.46×10^{-7}	4.7×10^{5}
4 ∶ 1	−0.30	3.43×10^{-8}	2.8×10^{7}
SUS304	−0.49	1.46×10^{-6}	3.1×10^{4}

侵蚀基底，从而提高了基底的耐腐蚀性。从腐蚀形貌（图 10）来看，厚 DLC 膜腐蚀前后表面无明显变化，SUS304 不锈钢出现了大面积腐蚀凹坑，说明不锈钢的耐腐蚀性能较差。



a 1∶5腐蚀前　b 1∶5腐蚀后

c 1∶1腐蚀前　e 4∶1腐蚀前　g SUS304不锈钢腐蚀前

d 1∶1腐蚀后　f 4∶1腐蚀后　h SUS304不锈钢腐蚀后

图 10　腐蚀前后 SEM 形貌

Fig.10　SEM surface morphology before and after corrosion

3　结论

1）采用 PECVD 技术在 SUS304 钢表面制备了 20~42 μm 厚的不同调制比的厚 DLC 薄膜，从横截面形貌可以看出，薄膜致密性良好且无明显缺陷，多层的周期性结构清晰可见，薄膜表面光滑平整，无明显的微孔凹坑等缺陷。

2）厚 DLC 薄膜具有较高的硬度，调制比为 1∶1 的膜硬度最大，为 13.8 GPa，膜基结合力良好。摩擦磨损实验表明，在 5 N 与 20 N 的载荷下，厚 DLC 膜的摩擦系数均在 0.05~0.2 之间，20 N 载荷下，摩擦系数的波动与升高由转移膜的剥落引起。低载下，调制比为 4∶1 的厚 DLC 薄膜具有最低的磨损率，高载下调制比为 1∶1 的厚 DLC 薄膜具有最低的磨损率，说明不同调制比的厚 DLC 薄膜可以适应于不同条件下的摩擦磨损。

3）极化曲线与腐蚀形貌表明，与 SUS304 不锈钢相比，厚 DLC 薄膜的腐蚀电位正移，极化电阻升高，腐蚀电流密度大大降低，其中调制比为 4∶1 的薄膜表现出最优的腐蚀倾向性。SUS304 不锈钢表面出现严重的腐蚀，厚 DLC 薄膜表面无明显变化，表明厚薄膜具有良好的耐腐蚀性。

参考文献：

[1] SILVA W M, TRAVA-AIRDI V J, CHUNG Y W. Surface modification of 6150 steel substrates for the deposition of thick and adherent diamond-like carbon coatings[J]. Surface and coatings technology, 2011, 205(12): 3703-3707.

[2] 龚耀庭, 彭先. MPCVD 类金刚石膜抗氧化和摩擦性能的研究[J]. 表面技术, 2018, 47(2): 136-143.
GONG Yao-ting, PENG Xian. Anti-oxidation and tribology properties of MPCVD DLC films[J]. Surface technology, 2018, 47(2): 136-143.

[3] 陈青云, 施凯敏, 苏敏华, 等. 类金刚石膜研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(3): 119-128.
CHEN Qing-yun, SHI Kai-min, SU Min-hua, et al. Progress of diamond-like carbon films[J]. Journal of materials engineering, 2017, 45(3): 119-128.

[4] SHARMA R, BARHAI P K, KUMARI N. Corrosion resistant behavior of DLC films[J]. Thin solid films,

2008, 16(16): 5397-5403.

[5] UEMATSU Y, KAKIUCHI T, TERATANI T, et al. Improvement of corrosion fatigue strength of magnesium alloy by multilayer diamond-like carbon coatings[J]. Surface and coatings technology, 2011, 205(8): 2778-2784.

[6] 胡芳, 代明江, 林松盛, 等. 含氢掺硅类金刚石薄膜的制备及性能表征[J]. 中国表面工程, 2012, 25(6): 47-52.
HU Fang, DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng, et al. Preparation and characterization of hydrogen containing Si-doped DLC film[J]. Chinese surface engineering, 2012, 25(6): 47-52.

[7] ROBERTSON J. Diamond-like amorphous carbon[J]. Material science and engineering, 2002, 37(4): 129-281.

[8] WANG J, PU J, ZHANG G, et al. Interface architecture for superthick carbon-based films toward low internal stress and ultrahigh load-bearing capacity[J]. Applied materials and interfaces, 2013, 5(11): 5015-5024.

[9] GUO T, KONG C, LI X, et al. Microstructure and mechanic-al 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.

[10] DAI W, GAO X, LIU J, et al. Microstructure, mechanical property and thermal stability of diamond-like carbon coatings with Al、Cr and Si multi-doping[J]. Diamond and related materials, 2016, 70: 98-104.

[11] CUI M J, PU J, WANG L, et al. Corrosion and tribocorrosion performance of multilayer diamond-like carbon film in NaCl solution[J]. Royal society of chemistry, 2015, 5: 104829-104840.

[12] 崔明君, 任思明, 樊小强, 等. 调制比对多层 DLC 涂层摩擦及电化学行为的影响[J]. 机械工程学报，2018, 54(6): 25-30.
CUI Ming-jun, REN Si-ming, FAN Xiao-qiang, et al. Influence of modulation ratio on the friction and electrochemical behavior of multilayer DLC coatings[J]. Journal of mechanical engineering, 2018, 54(6): 25-30.

[13] PU J B, WANG J, DONG Q, et al. Corrosion and tribocorrosion behavior of super-thick diamond-like carbon films deposited on stainless steel in NaCl solution[J]. Surface and interface analysis, 2016, 48: 360-367.

[14] DUMINICAL F D, BELCHI R, LIBRALESSO L, et al. Investigation of Cr(N)/DLC multilayer coatings elaborated by PVD for high wear resistance and low friction applications[J]. Surface and coatings technology, 2018, 337: 396-403.

[15] 王军军. 超厚类金刚石碳基薄膜多层界面特征及其摩擦学特性[D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所, 2015.
WANG Jun-jun. Multilayer interfaces characteristics and tribological performances of super-thick diamond-like carbon based films[D]. Lanzhou: Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2015.