表面摩擦磨损与润滑

类金刚石薄膜在腐蚀介质中的摩擦磨损行为研究

苟成学[1]，王顺花[1]，尚伦霖[2,3]，张广安[2]，吴志国[3]

（1.兰州交通大学 材料科学与工程学院，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.甘肃省科学院纳米应用技术研究室，兰州 730000）

摘　要：目的 在 304 不锈钢表面制备 DLC 薄膜，并探究其在 1 mol/L NaOH、3.5%NaCl、1 mol/L H_2SO_4 溶液中的摩擦磨损行为。**方法** 通过非平衡磁控溅射设备（UPD650）制备 DLC 薄膜。采用扫描电子显微镜、拉曼光谱仪，对 DLC 薄膜的微观结构及磨斑、磨痕进行表征。使用划痕仪和纳米压痕仪，分别测试 DLC 薄膜的结合力、硬度和弹性模量。使用接触角测量仪测试 1 mol/L NaOH、3.5%NaCl、1 mol/L H_2SO_4 溶液和去离子水在 304 不锈钢和 DLC 薄膜表面的润湿角。采用 CSM 摩擦试验机研究 304 不锈钢和 DLC 薄膜的摩擦磨损行为。利用动电位极化评价 304 不锈钢和 DLC 薄膜的耐腐蚀性能。**结果** 304 不锈钢表面制备的薄膜厚度约 1.95 μm，结合力为 37 N 左右，硬度和弹性模量分别约为 14.7 GPa 和 191.1 GPa。DLC 薄膜在 1 mol/L NaOH 溶液中的摩擦系数高达 0.18，而在 3.5%NaCl、1 mol/L H_2SO_4 溶液和去离子水中的摩擦系数低至 0.05 左右。在 1 mol/L NaOH、3.5%NaCl、1 mol/L H_2SO_4 溶液中，DLC 薄膜的磨损率比 304 不锈钢的小 2、3 个数量级。极化测试结果显示，DLC 薄膜在不同介质中的腐蚀电流密度顺序为 1 mol/L H_2SO_4<3.5%NaCl<1 mol/L NaOH。**结论** 沉积的 DLC 薄膜具有良好的机械性能和耐腐蚀性能，能够很好地改善 304 不锈钢在 1 mol/L NaOH、3.5%NaCl、1 mol/L H_2SO_4 溶液中的摩擦磨损性能。

关键词：304 不锈钢；DLC 薄膜；腐蚀介质；摩擦磨损；耐腐蚀性

中图分类号：TH117　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3660(2019)10-0172-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.10.021

Friction and Wear Behavior of Diamond-like-carbon Film in Corrosive Media

GOU Cheng-xue[1], *WANG Shun-hua*[1], *SHANG Lun-lin*[2,3], *ZHANG Guang-an*[2], *WU Zhi-guo*[3]

(1.School of Materials Science and Engineering, 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.Institute of Nanomaterials Application Technology, Gansu Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare DLC film on the surface of 304 stainless steel and investigate the friction and wear behavior of the film in 1 mol/L NaOH, 3.5%NaCl, and 1 mol/L H_2SO_4 solution. DLC film was prepared by unbalanced magnetron sputtering device (UPD650). The microstructure and wear scars of DLC film were characterized by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The adhesion strength, hardness and modulus of elasticity of the DLC film were tested by

收稿日期：2019-04-10；修订日期：2019-05-23

Received：2019-04-10；**Revised**：2019-05-23

基金项目：国家自然科学基金（51862022，51665003）

Fund：Supported by National Natural Science Foundation of China (51862022, 51665003)

作者简介：苟成学（1994—），男，硕士，主要从事 DLC 薄膜的摩擦腐蚀性能研究。

Biography：GOU Cheng-xue (1994—), Male, Master, Research focus: tribocorrosion properties of DLC film.

通讯作者：尚伦霖（1990—），男，硕士，助理研究员，主要从事 DLC 薄膜的制备及其性能研究与应用。邮箱：shangll@licp.cas.cn

Corresponding author：SHANG Lun-lin (1990—), Male, Master, Assistant professor, Research focus: fabrication, properties and application of DLC film. E-mail: shangll@licp.cas.cn

scratch tester and nano-indenter. The wetting angle of 1 mol/L NaOH, 3.5%NaCl, 1 mol/L H_2SO_4 solution, and deionized water on the surface of 304 stainless steel and DLC film were tested by contact angle meter. The friction and wear behavior of 304 stainless steel and DLC film were studied by CSM friction tester. The corrosion resistance of 304 stainless steel and DLC film were evaluated by potentiodynamic polarization. The thickness of DLC film prepared on the surface of 304 stainless steel was around 1.95 μm, the bonding force was about 37 N, and the hardness and elastic modulus were about 14.7 GPa and 191.1 GPa, respectively. Surprisingly, the coefficient of friction of the DLC film in 1 mol/L NaOH solution was as high as 0.17, while the friction coefficients in 3.5%NaCl, 1 mol/L H_2SO_4 solution, and deionized water were about 0.05. The wear rates of DLC film in 1 mol/L NaOH, 3.5%NaCl, and 1 mol/L H_2SO_4 solution were 2, 3 orders of magnitude smaller than that of 304 stainless steel. The result of polarization test showed that the order of corrosion current density was: 1 mol/L H_2SO_4<3.5%NaCl<1 mol/L NaOH. Therefore, the deposited DLC film processes excellent mechanical properties and corrosion resistance, which improves the wear properties of 304 stainless steel in 1 mol/L NaOH, 3.5%NaCl, and 1 mol/L H_2SO_4 solution.

KEY WORDS: 304 stainless steel; DLC film; corrosive media; friction and wear; corrosion resistance

酸、碱、盐作为重要的化工原料，在石油、化工、化纤、湿法冶金等诸多行业的生产过程中广泛应用，然而这些环境中的许多关键零部件，如泵、液压系统、球阀等，在服役过程中会同时承受磨损和腐蚀的交互作用，从而大幅度降低零部件的性能，导致其快速失效，影响化工装备的服役寿命和工作稳定性，严重限制了其在腐蚀环境中的应用[1-4]。304 不锈钢因具有良好的可焊性、可加工性以及在大多数腐蚀介质中的耐腐蚀性，目前是这些行业中应用最普遍的材料[5-10]。因此，研究 304 不锈钢在酸、碱、盐等不同腐蚀介质中的摩擦磨损性能，为其探索理想的耐腐蚀、耐磨损的防护材料具有潜在的应用价值。类金刚石碳基薄膜（Diamond-Like Carbon，简称 DLC）是一种集高硬度、低摩擦系数、耐磨损、耐腐蚀性和化学惰性等性能于一体的表面防护材料，目前在耐磨防腐涂层方面已经引起了研究者的广泛关注[11-15]。例如，M. Azzi 等[11]系统地研究了 316 不锈钢表面沉积 DLC 薄膜在生物医学应用中的摩擦腐蚀行为，发现氮化中间层的 DLC 薄膜在氯化钠溶液中摩擦 50 转发生分层失效，而设计成 a-SiN_x:H 中间层时，能够摩擦至 1800 转而不失效。A. H. S. Bueno 等[12]评估了 API X65 碳钢上的掺硅 DLC 和含氢 DLC 在 3.5%NaCl 溶液中的摩擦腐蚀行为，发现含氢 DLC 薄膜具有较大的电阻率和良好的膜-基结合力，表现出非常好的耐腐蚀性能，可用于石油和天然气设备中的耐腐蚀防护薄膜材料。N. Yamauchi 等[13]研究了 DLC 薄膜在 NaCl 溶液和酸性腐蚀介质中的摩擦磨损性能，表明 DLC 薄膜能够显著降低不锈钢的摩擦系数并提高耐磨损性能。Yuwei Ye 等[14]在不同极化电位条件下，研究多层 DLC 薄膜在海水中的摩擦腐蚀行为，并发现纯机械磨损占主导地位。

本文利用非平衡磁控溅射技术在 304 不锈钢表面制备 DLC 薄膜，采用 304 不锈钢作为对照组，去离子水作为腐蚀介质对比环境，通过 CSM 摩擦磨损试验机和电化学工作站系统研究了 304 不锈钢/DLC 体系在 1 mol/L NaOH 溶液、3.5%NaCl 溶液和 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的摩擦磨损和腐蚀性能，并结合扫描电镜、拉曼光谱、二维轮廓仪等对磨痕和磨斑进行分析，讨论影响 DLC 薄膜在不同环境中摩擦磨损的主要因素和磨损机制，为 DLC 薄膜在相对应的环境中应用提供技术指导。

1　试验

1.1　样品制备

采用非平衡直流磁控溅射设备（UPD 650）在 304 不锈钢（30 mm×30 mm×2 mm）和单晶硅（100）基底上沉积 DLC 薄膜，其中硅片用于测试薄膜的表面形貌和横截面结构，不锈钢片用于测试薄膜的力学性能、摩擦学性能和耐腐蚀性能。首先将试片分别用丙酮、无水乙醇超声清洗 15 min 后擦干，装夹在正对溅射靶材的样品架上，再将真空抽至 3.0×10^{-5} Torr 以下，通入 30 mL/min 的高纯 Ar 气，开启脉冲直流电源，在−500 V 高偏压下进行轰击刻蚀 30 min，以去除样品表面污染物和氧化层，并形成有利于 DLC 薄膜生长的亚表面微观结构。接着将 Ar 气流量降至 16 mL/min，在−100 V 偏压下溅射高纯 Cr 靶 300 s，沉积过渡层，以提高膜-基结合力。最后，Cr 靶电流逐渐降低至 0 A，石墨靶电流逐渐升高至 3.5 A，沉积 DLC 薄膜。具体沉积参数如表 1 所示。用分析级氢氧化钠固体、氯化钠固体、硫酸液体三种化学药品配制 1 mol/L NaOH 溶液、3.5%NaCl 溶液和 1 mol/L H_2SO_4 溶液。

表 1　DLC 薄膜的沉积参数
Tab.1 Deposition parameters of DLC film

Material	Bias voltage/V	C target current/A	Cr target current/A	Lasting time/s
Clean substrate	500	0.2	0.2	1800
Cr interlayer	100	0	3.0	300
DLC film	70	3.5	0	14 400

1.2　测试与分析

利用激光波长为 532 nm 的 HR800 拉曼光谱仪在 600~2000 cm^{-1} 扫描范围内表征薄膜微观结构。用扫描电子显微镜分析薄膜断面结构和磨痕磨斑形貌。用纳米压痕仪测量薄膜弹性模量与硬度，其压入深度为 206 nm（约膜厚的 10%）。使用划痕测试仪评估薄膜与基底的结合力。用接触角测量仪测量静态接触角，评估不同溶液对 DLC 薄膜及 304 不锈钢表面的润湿性。

在 CSM 球-盘往复式摩擦机上进行摩擦磨损试验，摩擦振幅为 5 mm，滑动频率为 5 Hz，载荷为 10 N，摩擦配副选用 ϕ 6 mm 的 9Cr18 不锈钢球，测试期间的室温为(18±2) ℃，相对湿度为(20±5)%。采用 D-100 型二维接触式轮廓仪测量磨痕截面积来估算磨损率，为了降低试验误差，分别在每道磨痕选取 3 个不同位置进行划试后取其均值，磨损率根据经典磨损方程，即式（1）计算。

$$W_s = \frac{V}{F \cdot S} \tag{1}$$

其中，V 为磨损体积，用平均磨损截面积乘以摩擦振幅得到（mm^3）；F 为施加的法向载荷（N）；S 为摩擦的总距离（m）。

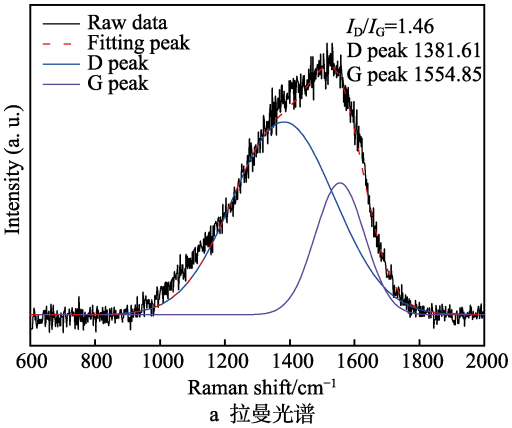
在三种腐蚀介质中对 304 不锈钢和 DLC 薄膜进行动电位极化测试，参比电极（RE）选用饱和甘汞电极，辅助电极（CE）为 Pt 片，工作电极（WE）为测试样品。极化测试前，将样品浸入腐蚀介质中 30 min 以建立稳定的开路电位，极化曲线扫描速率为 10 mV/s，扫描范围–1~1.0 V，样品暴露面积为 0.38 cm^2。通过 Tafel 外推法拟合动电位极化曲线，得到试样的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度。

2　结果与讨论

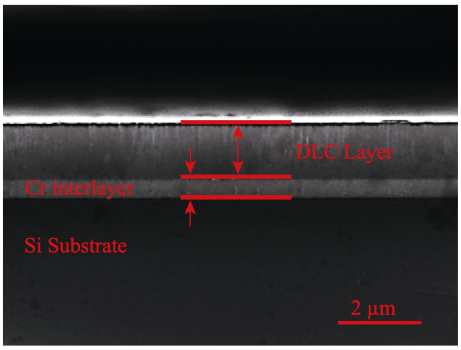
2.1　薄膜结构与性能

图 1 为 DLC 薄膜的拉曼光谱和截面 SEM 形貌。图 1a 拉曼光谱显示在 1000 cm^{-1} 到 1800 cm^{-1} 之间产生了一个宽的拉曼峰，通过高斯拟合得到位于 1381.61 cm^{-1} 的 D 峰和位于 1554.85 cm^{-1} 的 G 峰，这两个峰分别是 sp^3C—C 杂化键和 sp^2C—C 杂化键的象征，并且相应的 I_D/I_G 比率为 1.46，说明沉积的 DLC 薄膜具有典型无定型碳的拉曼光谱特征[16]。另外，从图 1b 的 SEM 照片可以清楚地观察到，DLC 薄膜的结构致密、均匀且没有明显缺陷，并且 DLC 薄膜与基底的界面结合良好。同时，根据 SEM 表征估算 DLC 薄膜总厚度约为 1.95 μm。

膜-基结合力、硬度和弹性模量是 DLC 薄膜可靠应用的重要性指标，而临界载荷 L_{c1} 和 L_{c2} 被广泛用于衡量膜-基结合力[17-18]。对 304 不锈钢表面 DLC 薄膜的膜-基结合力测试如图 2a 所示，当划痕仪的针尖



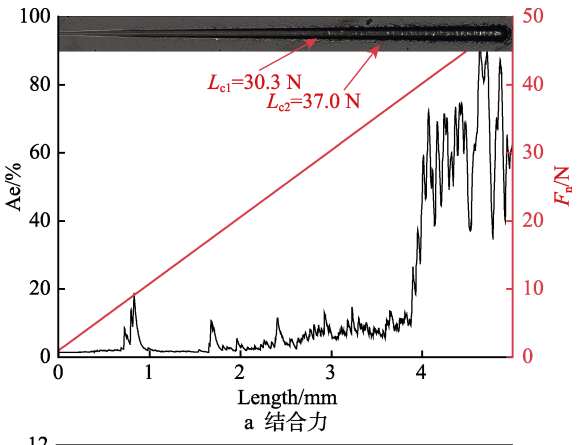
a 拉曼光谱



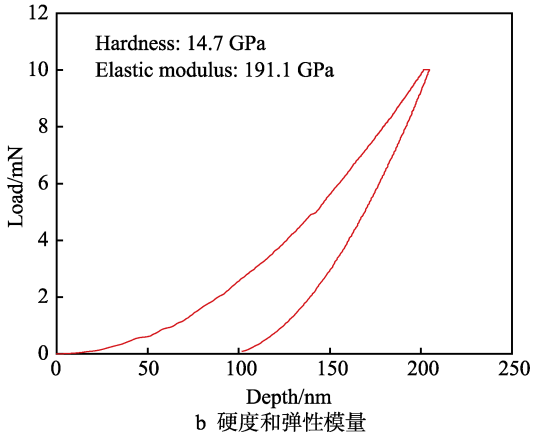
b 截面形貌

图 1　DLC 薄膜的拉曼光谱和截面形貌

Fig.1 Raman spectra and sectional morphology of DLC film



a 结合力



b 硬度和弹性模量

图 2　DLC 薄膜的机械性能

Fig.2 Mechanical properties of DLC film

在薄膜表面匀速划试时，随着载荷的增加，划痕中逐渐出现裂缝和剥落的碎屑。分析测试结果可知，产生开裂的临界载荷 L_{c1} 约为 30.3 N，薄膜剥落的临界载荷 L_{c2} 约为 37.0 N。图 2b 为 DLC 薄膜纳米压痕测试的加载-卸载曲线，得到 DLC 薄膜的硬度约为 14.7 GPa，弹性模量约为 191.1 GPa。以上测试结果表明，采用非平衡磁控溅射法沉积的 DLC 薄膜具有良好的机械性能。

2.2　摩擦磨损性能

图 3 为 304 不锈钢（以下均用 304SS 表示）和 DLC 薄膜分别在去离子水、1 mol/L NaOH、3.5%NaCl 和 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的摩擦系数。如图 3a 所示，304 不锈钢在去离子水中的摩擦系数比较平稳，约 0.32。在其他三种腐蚀介质中的摩擦曲线波动较大，并且起始阶段均有跑合期，这可能归因于腐蚀对摩擦的促进作用，导致摩擦系数发生明显变化。其中，随着摩擦测试的进行，3.5%NaCl 溶液中对应的摩擦曲线在 10 000 转左右时呈下降趋势，原因是摩擦过程中的氯化钠浓度有所升高，对不锈钢表面起到一定的润滑作用[19]。图 3b 是 DLC 薄膜在不同介质中的摩擦系数，明显观察到摩擦曲线均较不锈钢平滑。尤其在去离子水、3.5%NaCl 和 1 mol/L H_2SO_4 溶液中，初始阶段摩擦系数呈下降趋势，随后稳定在 0.05 左右。但是在 1 mol/L NaOH 溶液中的摩擦曲线呈不断上升趋势，最终高达 0.18，这可能主要由于碱性溶液对碳膜极具破坏性，引起薄膜近表面层碳键断裂，不利于形成碳转移膜，导致粘着磨损，摩擦系数较高[20]。

图 4a 可直观地观察到在不同介质中，304 不锈钢表面的 DLC 薄膜能够显著降低摩擦系数，归因于 DLC 薄膜和溶液介质构成固-液复合润滑体系，表现出明显的润滑效果。研究中发现，DLC 薄膜在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中摩擦测试后的磨痕出现局部剥落现象，因此不能评估其固有磨损率，仅估测磨损体积[21-22]。图 4b 是 304 不锈钢和 DLC 薄膜在其他介质中的磨损率大小对比，具体数值列于表 2。除 1 mol/L H_2SO_4 溶液以外，DLC 薄膜在其他介质中的磨损率均比不锈钢小 2 个数量级以上，表明 DLC 薄膜能够显著改善不锈钢在腐蚀环境中的耐磨损性能。其中 DLC 薄膜在去离子水中的磨损率最大，约为 1.04×10^{-7} $mm^3/(N\cdot m)$，是由于去离子水的黏度低，润滑不充分导致薄膜与对偶球直接接触的结果[23]。在 3.5%NaCl 溶液中磨损率最小的原因是：NaCl 溶液具有一定的润滑性能，显著降低摩擦系数和磨损率[12,19]。

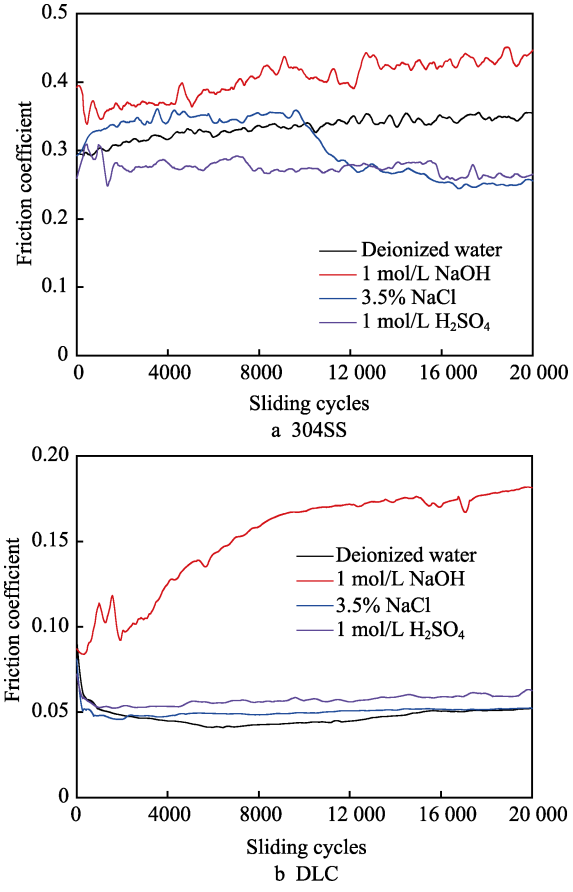


图 3　304SS 和 DLC 薄膜在不同介质中的摩擦系数

Fig.3 Friction coefficient of 304SS and DLC film in different media

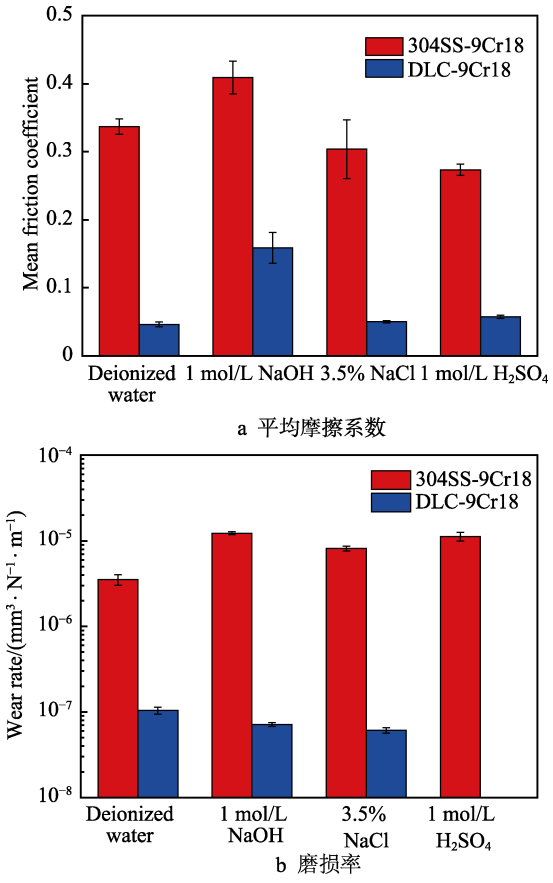


图 4　304SS 和 DLC 薄膜在不同介质中的平均摩擦系数和磨损率

Fig.4 Mean friction coefficient and wear rates of 304SS and DLC film in different media

表 2　304SS 和 DLC 薄膜在不同介质中的磨损
Tab.2 Wear of 304SS and DLC filmin different media

Solution	Wear volume/mm^3		Wear rate/(mm^3·N^{-1}·m^{-1})	
	304SS	DLC	304SS	DLC
Deionized water	7.04×10^{-3}	2.09×10^{-4}	3.52×10^{-6}	1.04×10^{-7}
1 mol/L NaOH	2.45×10^{-2}	1.43×10^{-4}	1.22×10^{-5}	7.16×10^{-8}
1 mol/L H_2SO_4	2.25×10^{-2}	1.37×10^{-3}	1.12×10^{-5}	
3.5%NaCl	1.64×10^{-2}	1.22×10^{-4}	8.18×10^{-6}	6.10×10^{-8}

润湿角可以评估 DLC 薄膜对基底的防护作用[20]，并且 DLC 薄膜在不同溶液中的摩擦性能与溶液在薄膜表面的润湿性和表面能息息相关，通常润湿角越大，表面能越低，摩擦系数越低[24-26]。图 5 为 304 不锈钢和 DLC 薄膜在不同介质中的润湿角，可以明显观察到不同溶液介质对 DLC 薄膜和 304 不锈钢的润湿角变化趋势相同，均在 1 mol/L NaOH 溶液中的润湿角最低，即受碱性溶液的侵蚀作用最严重。结合图 4a 发现，304 不锈钢表面摩擦系数与润湿角之间的规律不明显，其原因可能是无 DLC 薄膜保护的 304 不锈钢在腐蚀介质中的摩擦腐蚀交互作用严重，润湿角不适用于解释这种摩擦行为；而对于具有一定化学惰性的 DLC 薄膜，由于耐腐蚀性较强，摩擦期间受到摩擦腐蚀交互作用的影响较小，摩擦系数与润湿角成反相关，表明 DLC 薄膜的润滑作用很大程度上取决于溶液对表面的润湿性。

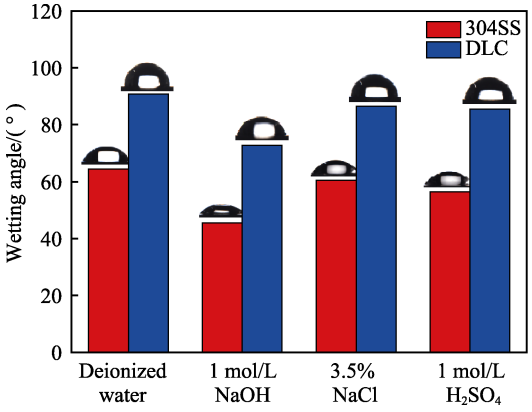
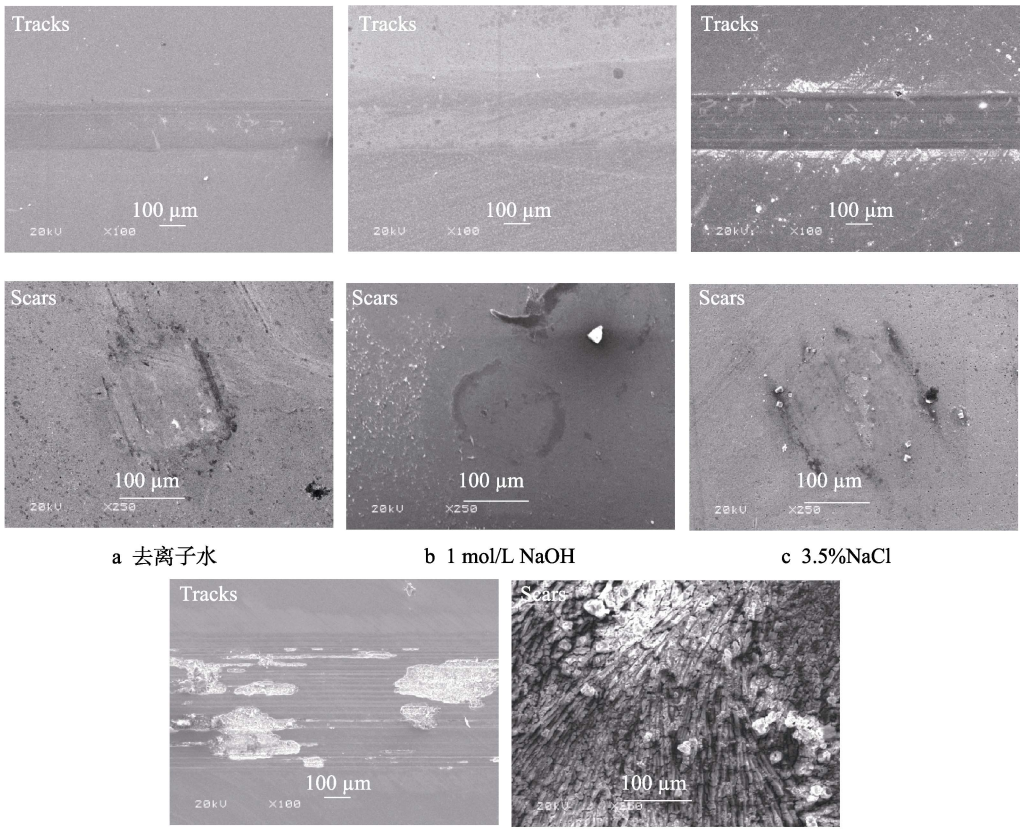


图 5　304 不锈钢和 DLC 薄膜的润湿角
Fig.5 Wetting angle of 304SS and DLC film

采用扫描电镜对 DLC 薄膜的磨痕、磨斑进行分析，结果如图 6 所示。在去离子水、1 mol/L NaOH 和3.5%NaCl溶液中，DLC薄膜磨痕相对比较平滑且窄，



a 去离子水　　b 1 mol/L NaOH　　c 3.5%NaCl

d 1 mol/L H_2SO_4

图 6　DLC 薄膜磨痕和相对应磨斑的 SEM 图
Fig.6 SEM image of wear tracks and scars of the DLC film (Fig.a deionized water)

磨斑轮廓清晰，表明 DLC 薄膜在这三种环境下具有很好的耐磨蚀性，对基底材料起到了良好的防护作用。图 6a、6c 的磨斑处出现了转移膜，而图 6b 中的磨斑较光滑，无转移膜生成，这也可以由图 7 的磨斑拉曼峰佐证。另外，据图 6c 显示，磨斑磨痕附近均出现了白色晶体，这可能是摩擦过程中 NaCl 浓度变高，析出了 NaCl 晶体。在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中，DLC 薄膜的磨痕中有明显的犁沟，并且出现局部剥落。这是由于 9Cr18 不锈钢对偶球在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中受到腐蚀作用生成金属氧化物的腐蚀产物(如图 6d 所示)，这些金属氧化物在 DLC 薄膜表面造成严重的磨粒磨损和粘着磨损，使摩擦过程中固-液复合润滑效果降低，最终导致薄膜局部发生层状剥落[17,23,27]。然而，尽管 DLC 薄膜出现局部磨穿，但其摩擦系数并没有明显升高（图 3b），仅出现轻微的波动，原因可能是薄膜局部剥落时，过渡层 Cr 会在硫酸作用下生成 Cr_2O_3 等产物，在摩擦过程中起到一定的润滑作用[17]。

研究表明，DLC 薄膜的摩擦过程中会在对偶球表面生成碳质转移膜，而起到降低摩擦系数的作用[28-30]。因此，本文也对 9Cr18 对偶球的磨斑进行拉曼表征和分析，结果如图 7 所示。在去离子水和 3.5%NaCl 溶液中，摩擦测试后的对偶球磨斑上检测出明显的类金刚石特征拉曼峰，对其拟合分析估算 I_D/I_G 分别为 1.84 和 2.37，相对原始薄膜（I_D/I_G 为 1.46），生成的转移膜具有一定的石墨化倾向，这也是 DLC 薄膜在去离子水和 3.5%NaCl 溶液中摩擦系数较低的原因。但在往复实验过程中，由于转移膜较差的抗剪切性，而增加了薄膜的磨损率[29,31]。对 1 mol/L NaOH 溶液中的磨斑拉曼测试没有显示出类金刚石拉曼峰，即没有检测到转移膜的生成，与图 6b 扫描电镜测试结果一致，这也是 DLC 薄膜摩擦系数较高的原因，而在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中，由于磨斑被金属氧化物完全覆盖，也未检测到碳转移膜的特征拉曼峰。

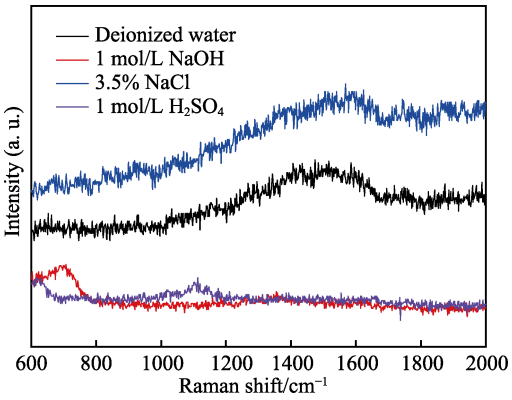


图 7　磨斑的拉曼测试结果
Fig.7 Raman resultsof the wear scars

2.3　电化学测试

本研究中通过极化测试表征 304 不锈钢及 DLC 薄膜的耐腐蚀性。图 8a、b 分别呈现了 304 不锈钢和 DLC 薄膜在不同溶液中的极化曲线，通过拟合极化曲线，将腐蚀电位（E_{corr}）和腐蚀电流密度（J_{corr}）数据列于表 3 中。通常，腐蚀电位越低，腐蚀倾向越高；腐蚀电流密度越低，材料的耐腐蚀性越好[14,32-33]。

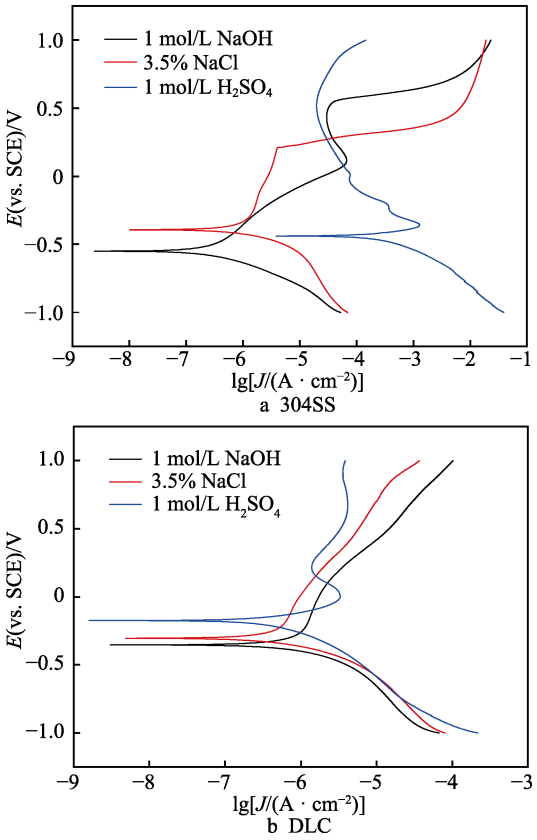


图 8　304SS 和 DLC 薄膜的动电位极化曲线
Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of 304SS and DLC film

表 3　304SS 和 DLC 薄膜的腐蚀电流密度和腐蚀电位
Tab.3 Corrosion current density (J_{corr}) and corrosion potential (E_{corr}) of 304SS and DLC film

Solutions	J_{corr}/(A·cm^{-2})		E_{corr}/V	
	304SS	DLC	304SS	DLC
1 mol/L NaOH	7.50×10^{-7}	2.42×10^{-6}	−0.55	−0.35
3.5%NaCl	3.49×10^{-6}	1.51×10^{-6}	−0.39	−0.3
1 mol/L H_2SO_4	6.25×10^{-4}	1.32×10^{-6}	−0.44	−0.17

结果表明，在 3 种腐蚀介质中，DLC 薄膜比 304 不锈钢的腐蚀电位较正，即 DLC 薄膜的腐蚀倾向均低于 304 不锈钢。然而，DLC 薄膜在 1 mol/L NaOH 溶液中的腐蚀电流密度却高于 304 不锈钢，这与 Zhu 等人[34]的研究结果一致，其原因是 304 不锈钢具有良好的耐碱蚀性。此外，通过极化曲线还可以明显地观察到阳极钝化区，这反映了 304 不锈钢与 NaOH 溶液会发生化学反应，在表面形成氧化膜。而 DLC 薄膜在 3.5%NaCl 和 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的腐蚀电流密

度均低于 304 不锈钢，表现出良好的耐腐蚀性能。其中，DLC 薄膜在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的腐蚀电流密度较 304 不锈钢低 2 个数量级，在极化测试期间观察到 304 不锈钢表面伴随大量气泡，表明在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中，304 不锈钢腐蚀严重，DLC 薄膜起到更好的保护作用。

对于 DLC 薄膜，在 1 mol/L NaOH 溶液中，由于碳膜与碱性介质接触时，薄膜表面层的碳键在碱金属离子以及大量羟基作用下受到的破坏性最大，使 DLC 薄膜的耐腐蚀性变差[20,35]，薄膜的腐蚀电位最低，腐蚀电流密度最高，这可能也是碱性介质中摩擦系数远高于其他介质中的主要原因。结合磨损可知，腐蚀对摩擦磨损起到促进作用。另外，许多研究表明，Cl^-会穿过 DLC 薄膜中的微孔缺陷造成点蚀[12,19,26,36]，使得 DLC 薄膜在 3.5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性低于 1 mol/L H_2SO_4 溶液中。在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中的极化曲线阳极区域观察到钝化现象，并且腐蚀电位最高，腐蚀电流密度最低，即薄膜耐腐蚀性相对最佳。这也进一步反映 DLC 薄膜在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中磨损严重的主要原因是：对偶球严重腐蚀生成的氧化物颗粒所致。总的来说，DLC 薄膜在这几种不同侵蚀性溶液中的腐蚀电位和腐蚀电流密度相差较小，这或许与 DLC 薄膜制备中的 Cr 过渡层有关，Cr 层的存在能够有效地降低薄膜在侵蚀性溶液中的腐蚀[9,24]。

3 结论

1）采用非平衡磁控溅射技术在 304 不锈钢表面制备了厚约 1.95 μm 的 DLC 薄膜，各种表征结果表明，制备的 DLC 薄膜结构致密，表面平滑，与基体材料结合紧密，硬度较高，无明显缺陷。

2）对 304 不锈钢和 DLC 薄膜的摩擦磨损测试表明：DLC 薄膜极大地改善了 304 不锈钢在 1 mol/L NaOH、3.5%NaCl、1 mol/L H_2SO_4 溶液和去离子水中的摩擦系数和磨损率，具有很好的应用前景。

3）DLC 薄膜在 1 mol/L NaOH 溶液中的摩擦系数明显高于 3.5%NaCl、1 mol/L H_2SO_4 溶液和去离子水中的值。在去离子水和 3.5%NaCl 溶液中，对偶球磨斑上生成的碳质转移膜起到降低摩擦系数的作用。9Cr18 不锈钢对偶球在 1 mol/L H_2SO_4 溶液中受到严重腐蚀，生成金属氧化物，使 DLC 薄膜在摩擦过程中发生磨粒磨损和粘着磨损而剥落失效。极化测试结果显示，除 1 mol/L NaOH 溶液外，DLC 薄膜的腐蚀电流密度均低于 304 不锈钢。DLC 薄膜在三种腐蚀介质中的腐蚀电流密度顺序为：1 mol/L H_2SO_4<3.5%NaCl< 1 mol/L NaOH。

参考文献：

[1] MOUANGA M, BERçOT P. Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions; Part II: Electrochemical analyses[J]. Corrosion science, 2010, 52(12): 3993-4000.

[2] AOYAMA T, SUGAWARA Y, MUTO I, et al. In situ monitoring of crevice corrosion morphology of Type 316L stainless steel and repassivation behavior induced by sulfate ions[J]. Corrosion science, 2017, 127: 131-140.

[3] CHEN Q, XIE Z, CHEN T, et al. Tribocorrosion failure mechanism of TiN/SiO_x duplex coating deposited on AISI304 stainless steel[J]. Materials, 2016, 9(12): 1-12.

[4] HENRY P, TAKADOUM J, BERçOT P. Tribocorrosion of 316L stainless steel and TA6V4 alloy in H_2SO_4 media[J]. Corrosion science, 2009, 51(6): 1308-1314.

[5] FENG H P, HSU C H, LU J K, et al. Effects of PVD sputtered coatings on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel[J]. Materials science and engineering: A, 2003, 347(1): 123-129.

[6] OWENS A G, BRÜHL S, SIMISON S, et al. Comparison of tribological properties of stainless steel with hard and soft DLC coatings[J]. Procedia materials science, 2015, 9: 246-253.

[7] 刘二勇, 曾志翔, 赵文杰. 海水环境中金属材料腐蚀磨损及耐磨防腐一体化技术的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(11): 149-157.
LIU Er-yong, ZENG Zhi-xiang, ZHAO Wen-jie. Corrosive wear and integrated anti-wear & anti-corrosion Technology metallic materials in seawater[J]. Surface technology, 2017, 46(11): 149-157.

[8] ZHANG Y, YIN X Y, WANG J Z, et al. Influence of microstructure evolution on tribocorrosion of 304SS in artificial seawater[J]. Corrosion science, 2014, 88: 423- 433.

[9] LI J, PAN L D, FU Q, et al. Wettability and corrosion behavior of a Ni coating on 304 stainless steel surface[J]. Surface and coatings technology, 2019, 357: 740-747.

[10] SUN Y, BAILEY R. Effect of sliding conditions on micropitting behaviour of AISI 304 stainless steel in chloride containing solution[J]. Corrosion science, 2018, 139: 197-205.

[11] AZZI M, PAQUETTE M, SZPUNAR J A, et al. Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel[J]. Wear, 2009, 267(5): 860-866.

[12] BUENO A H S, SOLIS J, ZHAO H, et al. Tribocorrosion evaluation of hydrogenated and silicon DLC coatings on carbon steel for use in valves, pistons and pumps in oil and gas industry[J]. Wear, 2018, 394-395: 60-70.

[13] YAMAUCHI N, OKAMOTO A, TUKAHARA H, et al. Friction and wear of DLC films on 304 austenitic stainless steel in corrosive solutions[J]. Surface and coatings technology, 2003, 174-175: 465-469.

[14] YE Y W, WANG Y X, MA X L, et al. Tribocorrosion behaviors of multilayer PVD DLC coated 304L stainless steel in seawater[J]. Diamond and related materials, 2017, 79: 70-78.

[15] 张书姣, 吴艳霞, 朱丽楠, 等. 不同掺杂对类金刚石薄

膜的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(9): 193-198.
ZHANG Shu-jiao, WU Yan-xia, ZHU Li-nan, et al. Effects of different doping on diamond-like carbon films[J]. Surface technology, 2018, 47(9): 193-198.

[16] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. Physical review B, 2000, 61(20): 14095-14107.

[17] LI Z C, GUAN X Y, WANG Y X, et al. Comparative study on the load carrying capacities of DLC, GLC and CrN coatings under sliding-friction condition in different environments[J]. Surface and coatings technology, 2017, 321: 350-357.

[18] AZZI M, AMIRAULT P, PAQUETTE M, et al. Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: Role of interlayers[J]. Surface and coatings technology, 2010, 204(24): 3986-3994.

[19] ZHANG Y, YIN X Y, YAN F Y. Effect of halide concentration on tribocorrosion behaviour of 304SS in artificial seawater[J]. Corrosion science, 2015, 99: 272-280.

[20] NOVIKOV N V, KHANDOZHKO S I, PEREVERTAILO V M, et al. The mechanism of destruction of a-C: H films under the action of aggressive liquids[J]. Diamond and related materials, 2000, 9(3): 843-846.

[21] 高溥, 何东青, 郑韶先, 等. 碳基和氮化物基涂层的摩擦-腐蚀交互行为的原位研究[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(2): 138-146.
GAO B, HE Dong-qing, ZHENG Shao-xian, et al. In-situ study of tribocorrosion behavior of carbon-based and nitride-based coatings[J]. Tribology, 2015, 35(2): 138-146.

[22] STAIA M H, PUCHI-CABRERA E S, IOST A, et al. Sliding wear of a-C: H coatings against alumina in corrosive media[J]. Diamond and related materials, 2013, 38: 139-147.

[23] ZHANG T F, JIANG F, LIAO T T, et al. Tribological behavior of diamond like carbon film sliding against CoCrMo or Al_2O_3 in air and water environment[J]. Tribology international, 2016, 95: 456-461.

[24] GUAN X Y, WANG Y X, WANG J F, et al. Adaptive capacities of chromium doped graphite-like carbon films in aggressive solutions with variable pH[J]. Tribology international, 2016, 96: 307-316.

[25] GUO P F, GENG Z R, LU Z B, et al. Probing the lubrication mechanism of rough diamond-like carbon films against silicon nitride under water[J]. Tribology international, 2018, 128: 248-259.

[26] 刘龙, 周升国, 庄晓芸, 等. 含铁类金刚石薄膜的润湿性能和抗腐蚀行为[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 169-174.
LIU Long, ZHOU Sheng-guo, ZHUANG Xiao-yun, et al. Wettability and corrosion resistance of iron-containing diamond-like film[J]. Surface technology, 2017, 46(1): 169-174.

[27] ERDEMIR A, DONNET C. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2006, 39(18): 311-327.

[28] CHEN L, GUO P F, LI X, et al. Experimental and model studies about the lubrication of physisorbed isobutane molecules on hydrogenated diamond-like carbon films[J]. Surface and coatings technology, 2019, 357: 759-767.

[29] GUO F F, ZHOU Z F, HUA M, et al. Effect of aqueous solution and load on the formation of DLC transfer layer against Co-Cr-Mo for joint prosthesis[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2015, 49: 12-22.

[30] YUE T Y, YUE W, QIN W B, et al. Effects of environmental atmospheres on tribological behaviors of sintered polycrystalline diamond sliding against silicon nitride[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2019, 81: 85-93.

[31] 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 Jia-fan, CHEN Ke-xuan, WANG Yong-xin, et al. Tribological properties of Cr/WC/DLC film in multiple environments[J]. China surface engineering, 2015, 28(3): 49-55.

[32] CHEN H, YE Y W, WANG C T, et al. Understanding the corrosion and tribological behaviors of CrSiN coatings with various Si contents in HCl solution[J]. Tribology international, 2019, 131: 530-540.

[33] CUI X J, NING C M, SHANG L L, et al. Structure and anticorrosion, friction, and wear characteristics of Pure diamond-like carbon (DLC), Cr-DLC, and Cr-H-DLC films on AZ91D Mg alloy[J]. Journal of materials engineering and performance, 2019, 28(2): 1213-1225.

[34] ZHU W, NIE C Y, RAN C H, et al. Study on electrochemical corrosion behavior comparison between DLC and TiN coatings under different corrosive environment[J]. Advanced materials research, 2013, 750-752: 1977-1981.

[35] NOVIKOV N V, KHANDOZHKO S I, PEREVERTAILO V M, et al. The wettability of a-C: H films by solution of different physicochemical compositions [J]. Diamond and related materials, 1998, 7(9): 1263-1266.

[36] LIU C, BI Q, MATTHEWS A. EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution[J]. Corrosion science, 2001, 43(10): 1953-1961.