

# Zr 掺杂类金刚石薄膜摩擦性能及耐腐蚀性能的影响

陈美容<sup>1</sup>, 曾宪光<sup>2</sup>, 孙德恩<sup>1</sup>, 黄佳木<sup>1</sup>

(1.重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400030;

2.四川理工学院 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

**摘要:** 目的 改善不锈钢摩擦性能及耐腐蚀性能。方法 通过线性阳极层离子源辅助非平衡磁控溅射法, 制备了不同 Zr 含量的类金刚石 (DLC) 薄膜, 采用扫描电子显微镜、拉曼光谱仪、纳米硬度仪、高温销盘磨损仪、电化学工作站, 对薄膜的化学成分、显微结构、纳米硬度、薄膜摩擦性能及耐腐蚀性能进行测试研究。结果 随着 Zr 靶功率的增大, Zr 含量线性增加。Zr 含量从 4.9% 增加至 16.3% 时,  $I_D/I_G$  增大, 薄膜硬度从 12.1 GPa 逐渐下降至 8.4 GPa; Zr 含量增大至 21.2% 时,  $I_D/I_G$  减小, 薄膜硬度增大至 11.4 GPa。涂镀类金刚石薄膜的不锈钢基体比无涂层的不锈钢基体有更低的摩擦系数, 更好的耐磨损性能。Zr 掺杂 DLC 薄膜的最小摩擦系数为 0.07。Zr 含量从 4.9% 增加至 16.3%, DLC 薄膜的耐腐蚀性能减弱; Zr 含量继续增加, DLC 薄膜的耐腐蚀性能增强。当 Zr 含量不大于 11.9% 时, 沉积 Zr 掺杂 DLC 膜的不锈钢基体的耐腐蚀性能比不锈钢基体的更强。结论 Zr 含量不大于 11.9% 时, Zr 掺杂类金刚石薄膜既可以有效地改善不锈钢基体的摩擦磨损性能, 又可以大幅提高耐腐蚀性能。

**关键词:** Zr 掺杂类金刚石膜; 显微结构; 硬度; 结合力; 摩擦性能; 腐蚀性能

**中图分类号:** TG172.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0138-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.021

## Effects on Tribological Properties and Corrosion Resistance of Zr-doped DLC Films

CHEN Mei-rong<sup>1</sup>, ZENG Xian-guang<sup>2</sup>, SUN De-en<sup>1</sup>, HUANG Jia-mu<sup>1</sup>

(1.School of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 2.Sichuan University of Science and Engineering, Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve tribological properties and corrosion resistance of stainless steel. Diamond-like carbon (DLC) films doped with different Zr content were prepared in the method of linear anode layer ion source-assisted unbalanced magnetron sputtering. Chemical composition, microstructure and nano-indentation hardness, tribological properties and corrosion resistance of the films were characterized with SEM, Raman spectrometer and nano-indentation tester, nano-indentation hardness tester, high temperature pin-on-disc tribometer and electrochemical workstation, respectively. As Zr target power increased, Zr content increased linearly.

收稿日期: 2016-12-22; 修订日期: 2017-04-12

Received: 2016-12-22; Revised: 2017-04-12

基金项目: 材料腐蚀与防护四川省重点实验室开放基金资助 (2016CL13); 重庆市基础与前沿研究计划项目 (cstc2015jcyjA70005)

Fund: Supported by the Opening Project of Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan province(2016CL13) and the Advanced Technology of Chongqing(cstc2015jcyj70005)

作者简介: 陈美容 (1989—), 女, 硕士研究生, 从事类金刚石薄膜研究。

Biography: CHEN Mei-rong (1989—), Female, Master graduate student, Research focus: DLC film.

通讯作者: 孙德恩 (1974—), 男, 博士, 研究员, 从事涂层增韧及类金刚石膜材料应用基础研究。

Corresponding author: SUN De-en (1974—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: DLC film and toughness enhancement.

As Zr content increased from 4.9 at% to 16.3 at%, ID/IG increased gradually and film hardness decreased from 12.1 GPa to 8.4 GPa gradually; as Zr content increased to 21.2%, ID/IG decreased and film hardness increased to 11.4 GPa. Zr-doped DLC films had lower frictional coefficient and better wear resistance than uncoated stainless steel substrates. The minimum frictional coefficient of Zr-doped DLC films was 0.07. As Zr content increased from 4.9% to 16.3%, corrosion resistance of DLC films decreased; as Zr content increased continuously, corrosion resistance of the Zr-doped DLC films improved. Corrosion resistance of stainless steel substrates with Zr-doped DLC films was better than that of stainless steel substrate when Zr content was less than 11.9%. The Zr-doped DLC films can not only improve friction and wear properties of the stainless steel substrate effectively, but also enhance corrosion resistance substantially when Zr content is no more than 11.9%.

**KEY WORDS:** Zr doped DLC films; microstructure; hardness; adhesion; tribological properties; corrosion resistance

人造关节可以有效减轻关节受损、缓解关节病状, 而由于关节受损而患关节疾病的人数在不断增加, 对植入关节的需求不断提高<sup>[1]</sup>。植入材料在满足生物功能性要求的前提下, 需要具有较高的耐摩擦磨损性能和良好的耐腐蚀性能。植入材料疲劳磨损产生磨屑, 磨屑和人体组织反应, 从而加剧植入材料的破坏。在体液环境下, 植入材料更容易被腐蚀, 加速失效。因而降低磨损和提高抗腐蚀能力, 对植入材料具有重要的科学意义和应用前景<sup>[2]</sup>。表面处理可以有效提高材料的耐摩擦磨损性能和抗腐蚀性能。物理气相沉积由于沉积温度较低, 所制涂层成分及性能可控可调, 被广泛应用于表面处理领域。类金刚石(diamond-like carbon 简称 DLC)薄膜具有摩擦系数低、耐摩擦磨损及耐腐蚀性高、生物兼容性好等优点, 但是 DLC 薄膜容易从不锈钢基体剥落, 从而限制了其在人造关节上的应用<sup>[2-5]</sup>。掺杂元素可以有效改变类金刚石薄膜的性能, 例如掺杂氢可以有效促进薄膜结构转变, 使类金刚石膜获得稳定的网状共价键结构<sup>[2,6]</sup>。引入过渡族金属元素可以增加类金刚石薄膜的硬度<sup>[7]</sup>, 改善薄膜的力学性能、摩擦磨损性能和耐腐蚀性能。Zr 是低毒性过渡族金属, 且有生物相容性, 掺杂 Zr 可获得优异的摩擦性能及良好的耐腐蚀性能<sup>[8-9]</sup>。本文采用线性阳极层离子源辅助非平衡磁控溅射法, 通过 Zr 与 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 在不锈钢和硅片上共沉积 Zr 掺杂的含氢类金刚石薄膜, 并研究其显微结构、力学性能、摩擦磨损性能和耐腐蚀性能。

## 1 实验

### 1.1 薄膜制备

不锈钢基体经过机械抛光至 2000 目, 在无水乙醇中超声清洗 20 min 后烘干。将不锈钢基体和硅片置于真空腔室, 将真空腔室抽真空至  $10^{-3}$  Pa, 加热至 300 °C 并保温 2 h, 以除去真空腔室内残余的水蒸气和其他杂气, 然后温度降低至 150 °C, 保持真空腔室背底真空为  $10^{-4}$  Pa。镀膜前先进行不锈钢基体及

硅片等离子清洗, 控制时间 10 min, 设置离子源为 2.5 A, 通入 Ar 流量 40 sccm。为增强薄膜和基体的结合力, 镀 20 min Zr 结合层: 保持 Zr 靶射频功率为 1.8 kW, 通入 Ar 40 sccm, 温度保持在 150 °C。镀完结合层, 关闭 Zr 靶溅射电源和 Ar 流量。接着镀 Zr 掺杂的含氢类金刚石薄膜 40 min: 保持离子源为 1.25 A, 脉冲偏压为 -100 V, Ar 与 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体的流量比为 30:50, 为了获得不同 Zr 掺杂的类金刚石薄膜, Zr 靶功率依次设置为 0.6、1.2、1.5、1.8 kW。

### 1.2 薄膜表征

采用 TESCAN VEGA 2 SEM EDX 在硅片上测定薄膜的化学成分, 并在 SEM 200 倍下观察磨痕形貌。用 LabRAM HR Evolution Raman Spectrometer 在激光波长为 532 nm、波数范围为 800~2000 cm<sup>-1</sup> 的条件下, 测试硅片上薄膜的拉曼光谱。用纳米压痕仪(TI-900, TriboIndenter, Hysitron, USA)在硅片上测试薄膜硬度和弹性模量。用 HT-2001 型 POD 销盘磨损仪(浙江汇锦梯尔)测试薄膜的摩擦系数, 设置磨痕直径为 6 mm, 转速为 200 r/min, 加载载荷为 5 N, 磨损 30 min, 环境温度为 25 °C, 相对湿度为 60%。采用 HT-3001 复杂型划痕仪测试薄膜与不锈钢基体的结合力, 加载载荷为 0~50 N, 加载速率为 15 N/min, 划痕长度为 3 mm。用 Veeco Dektak 150 表面轮廓仪测薄膜厚度、薄膜磨痕宽度和磨痕深度, 为了减少实验误差, 每个实验数据至少测试 3 次。在上海辰华电化学工作站上用 3.5%NaCl 溶液, 在扫描速率为 0.001 V/s 的条件下测试薄膜的耐腐蚀性能。

## 2 结果和分析

### 2.1 薄膜成分

Zr 掺杂类金刚石薄膜成分如图 1 所示, 随着 Zr 靶功率从 0.6 kW 增加至 1.8 kW, 薄膜中的 Zr 含量(原子数分数, 全文同)从 4.9%线性增加至 21.2%(4.9%简写为 Zr-4.9 等)。这是由于随着 Zr 靶溅射功率的增

加,更多 Zr 粒子被溅射出靶材<sup>[10]</sup>, Zr 含量逐渐增加。采用台阶仪测量薄膜的厚度  $T_0$ , 根据薄膜沉积时间  $t_0$  计算薄膜的沉积速率  $V_0$  ( $V_0 = T_0/t_0$ ), 薄膜沉积速率和 Zr 靶功率的关系如图 2 所示,随着 Zr 靶功率从 0.6 kW 增大至 1.2 kW, 薄膜的沉积速率逐渐增加;随着 Zr 靶功率从 1.2 kW 增大至 1.8 kW, 薄膜的沉积速率几乎保持不变。

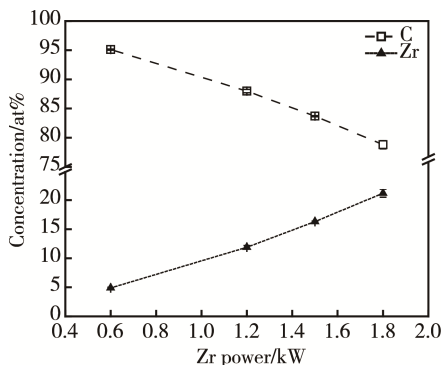


图 1 Zr 靶功率和元素含量

Fig.1 The power of Zr target and elements concentration

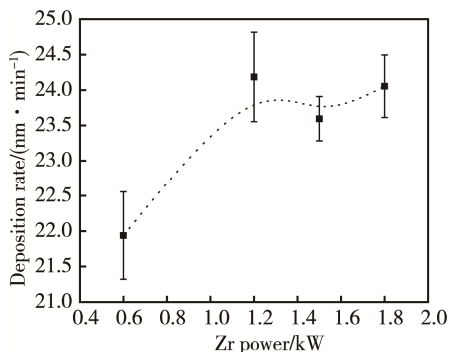


图 2 沉积速率和 Zr 靶功率的关系

Fig.2 The relationship between deposition rate and Zr target's power

## 2.2 显微结构

不同 Zr 含量 DLC 薄膜拉曼光谱如图 3 所示,其中样品 Zr-4.9 的拉曼光谱分峰如图 4 所示,采用高斯峰进行拟合,在  $1340\text{ cm}^{-1}$  附近为 D 峰,在  $1550\text{ cm}^{-1}$  附近为 G 峰<sup>[11]</sup>。随着 Zr 含量的增加, C 含量逐渐减小, D 峰和 G 峰强度均逐渐降低。G 峰和 D 峰都是类金刚石薄膜中  $\text{sp}^2$  结构振动模式, D 峰是  $\text{sp}^2$  结构芳香环的振动模式,是无序的细小石墨  $\text{sp}^2$  结构; G 峰是非晶碳膜中环状和链状中呈现的成对  $\text{sp}^2$  结构的伸缩振动,是碳膜中  $\text{sp}^2$  团簇结构<sup>[12]</sup>。 $I_D/I_G$  是 D 峰和 G 峰的积分面积之比,其大小反映  $\text{sp}^2$  环状结构多少,  $I_D/I_G$  越小,则薄膜中  $\text{sp}^3$  键越多,  $\text{sp}^2$  键越少;反之  $\text{sp}^2$  键越多,  $\text{sp}^3$  键越少<sup>[13]</sup>。不同 Zr 含量类金刚石薄膜的  $I_D/I_G$  变化如图 5 所示, Zr 含量从 4.9% 增加至 16.3% 时,  $I_D/I_G$  逐渐增大,  $\text{sp}^3$  含量逐渐减少,  $\text{sp}^2$  含量增多; Zr 含量增加至 21.2% 时,  $I_D/I_G$  减小,  $\text{sp}^3$  含

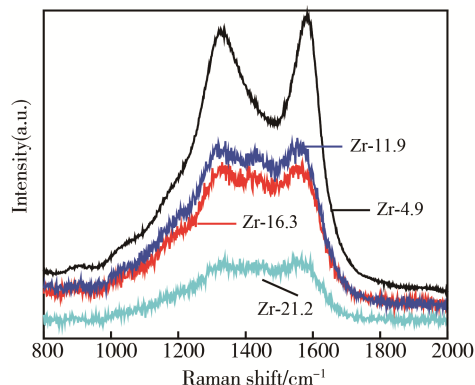


图 3 不同 Zr 含量拉曼光谱

Fig.3 Raman spectrum of different Zr contents

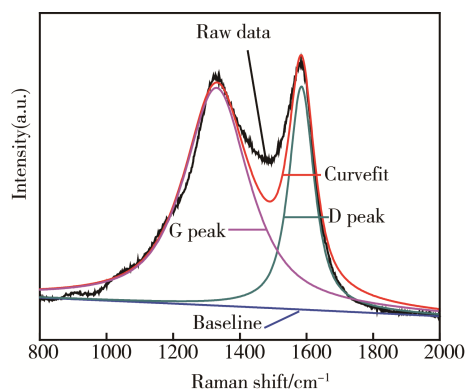


图 4 Zr-4.9 样品拉曼光谱

Fig.4 Raman spectrum of Zr-4.9

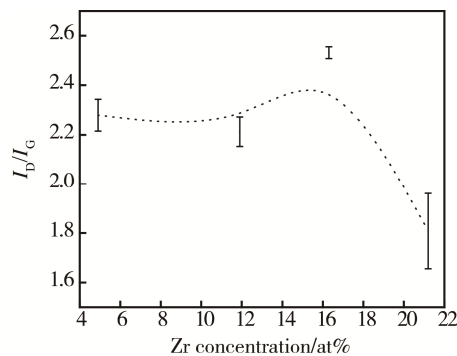


图 5 不同 Zr 含量类金刚石薄膜的  $I_D/I_G$  变化

Fig.5  $I_D/I_G$  varying with different Zr concentration in DLC films

量逐渐增多,  $\text{sp}^2$  含量减少。

## 2.3 纳米硬度

图 6 是 Zr-4.9 典型的纳米压痕曲线,不同 Zr 含量类金刚石薄膜的硬度和弹性模量如图 7 所示,随着 Zr 含量从 4.9% 增加至 16.3%, 薄膜硬度从 12.1 GPa 逐渐下降至 8.4 GPa。由图 7 可知,由于 Zr 含量增加至 16.3% 时, Zr 掺杂在薄膜中形成 Zr-C 或者金属纳米簇, 薄膜中  $\text{sp}^3$  含量减少,破坏了碳的网状结构,导致硬度下降<sup>[10]</sup>。当 Zr 含量继续增大至 21.2% 时,由于薄膜中  $\text{sp}^3$  含量逐渐增加,硬度逐渐增大至 11.4 GPa。

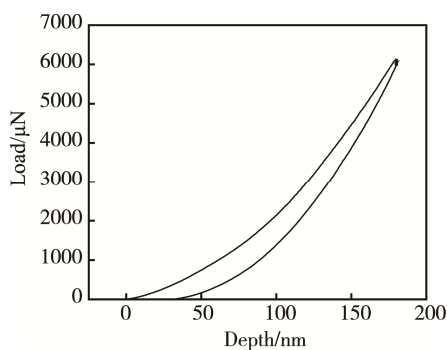


图 6 Zr-4.9 典型纳米压痕曲线  
Fig.6 Typical curve of nanoindentation

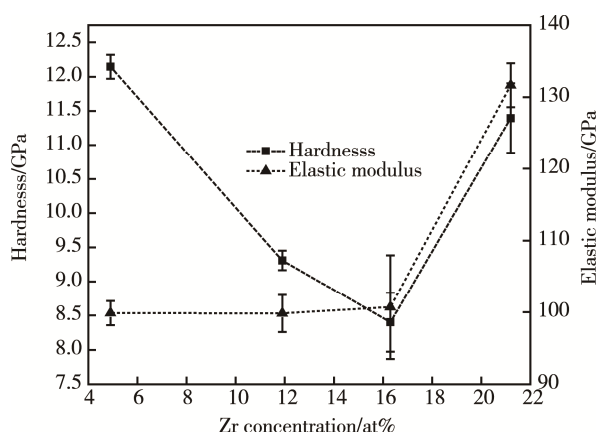


图 7 硬度及弹性模量  
Fig.7 Hardness and elastic modulus

## 2.4 摩擦磨损性能

不同 Zr 含量掺杂类金刚石薄膜及不锈钢基体和 WC 磨球进行摩擦磨损测试的摩擦系数曲线如图 8 所示。Zr 掺杂的类金刚石薄膜的摩擦系数比不锈钢基体的摩擦系数低, Zr 掺杂薄膜在前 200 s 内的摩擦系数波动较大。如 Zr-21.9 磨痕形貌如图 9 所示, 薄膜表面存在大量细小白色凸起颗粒, 随着转速的增加, 磨球与薄膜表面接触并进入跑和期, 薄膜表面的细小白色凸起颗粒很容易和磨球形成接触界面, 摩擦力变化大导致摩擦系数波动大。随着磨球和薄膜快速磨损, 200 s 后跑和期结束, 200~800 s 时, 接触面形成稳定的摩擦副, 摩擦系数逐渐减小并且呈现稳定趋势。随着 Zr 含量从 4.9% 增加至 16.3%, 摩擦系数依次为 0.08、0.07, 这是由于薄膜中  $sp^2$  含量逐渐增加; Zr 含量增加至 21.2% 时, 薄膜的摩擦系数逐渐增大为 0.14, 这是薄膜中  $sp^2$  含量逐渐减小所致。800 s 后, 摩擦系数出现变化, Zr 含量为 4.9% 时, 薄膜的摩擦系数稳定在 0.08 左右; Zr 含量为 11.9% 时, 薄膜的摩擦系数为 0.1; Zr 含量为 16.3% 时, 薄膜的摩擦系数稳定在 0.09; Zr 含量为 21.2% 时, 薄膜的摩擦系数在 0.14 左右。当 Zr 含量小于 21.2% 时, 薄膜的摩擦系数在 0.1 以内, 比其他文献中 Zr 掺杂类金刚石薄

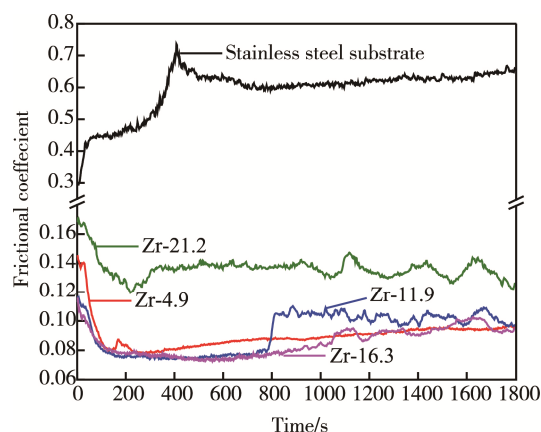


图 8 摩擦系数随着时间变化曲线  
Fig.8 Varying of Frictional coefficient with time

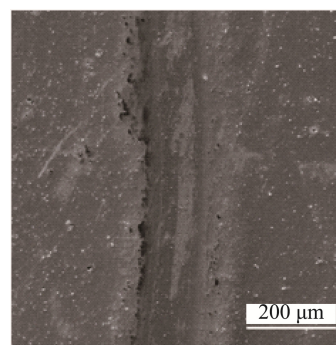


图 9 Zr-21.2 磨痕形貌  
Fig.9 Typical wear scars of Zr-21.2

膜的摩擦系数更低<sup>[2,14]</sup>。随着摩擦磨损时间的增加, 摩擦系数发生变化, 这在其他文献中也有报道<sup>[14-15]</sup>。

不锈钢基体及不同 Zr 掺杂 DLC 薄膜的磨损率如图 10 所示, 未镀涂层不锈钢基体的磨损率为  $15.2 \times 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 随着掺杂 Zr 含量从 4.9% 增加至 21.2%, 薄膜的磨损率依次为  $0.42 \times 10^{-15}$ 、 $0.71 \times 10^{-15}$ 、 $0.52 \times 10^{-15}$ 、 $0.46 \times 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。Zr 掺杂类金刚石薄膜的磨损率比未镀涂层的不锈钢基体小, 这是由于 Zr 掺杂类金刚石薄膜的摩擦系数均小于不锈钢基体。随着 Zr 含量继续增大, 类金刚石薄膜的磨损率变化不大。

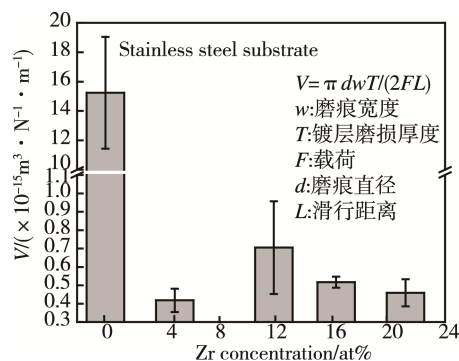


图 10 不锈钢基体及 Zr 掺杂 DLC 薄膜磨损率  
Fig.10 Wear rate of stainless steel substrate and DLC films with Zr doped

## 2.5 腐蚀性能

不锈钢基体及不同 Zr 掺杂薄膜的极化曲线如图 11 所示, Zr 含量从 4.9% 增加至 16.3% 时, 薄膜的腐蚀电流密度逐渐增大, 这是由于薄膜中  $sp^3$  含量逐渐减小, 薄膜致密度降低, 导致其耐腐蚀性逐渐降低。Zr 含量从 4.9% 增加至 11.9% 时, DLC 薄膜的腐蚀电流密度比不锈钢基体小, 耐腐蚀性较不锈钢基体强。掺杂 Zr 含量从 16.3% 增大至 21.2%, DLC 薄膜的腐蚀电流密度逐渐减小, DLC 薄膜的耐腐蚀性能逐渐增加, 这是由于 DLC 薄膜中  $sp^3$  含量增加, DLC 薄膜的致密度增加, 使 DLC 薄膜的耐腐蚀性能增加。

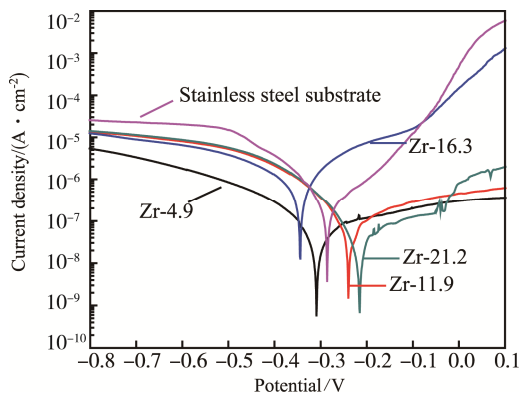


图 11 不锈钢基体及不同 Zr 掺杂薄膜的极化曲线

Fig.11 Polarization curve of stainless steel substrate and films with different Zr doped

## 3 结论

1) 类金刚石薄膜中, 随着掺杂 Zr 功率的增大, Zr 含量线性增加。Zr 含量从 4.9% 增加至 11.9% 时, 薄膜沉积速率逐渐增大; 随着 Zr 含量继续增大, 薄膜的沉积速率保持稳定。

2) Zr 含量从 4.9% 增加至 16.3% 时,  $I_D/I_G$  逐渐增大, 薄膜中  $sp^3$  含量逐渐减小, 硬度从 12.1 GPa 逐渐下降至 8.4 GPa; Zr 含量继续增大,  $I_D/I_G$  逐渐减小, 薄膜硬度增大至 11.4 GPa。

3) Zr 掺杂类金刚石薄膜的摩擦系数比不锈钢基体的摩擦系数小, 磨损率低, Zr 掺杂类金刚石薄膜最小的摩擦系数为 0.07, 且掺杂 Zr 含量小于 21.2% 时, 类金刚石薄膜比其他文献中 Zr 掺杂类金刚石薄膜获得更低的摩擦系数。

4) Zr 含量从 4.9% 增大至 16.3%,  $I_D/I_G$  逐渐增大, 薄膜中  $sp^3$  含量减少, DLC 薄膜致密度降低, 耐腐蚀性减弱。随着 Zr 含量的增大,  $I_D/I_G$  减小,  $sp^3$  含量增加, DLC 薄膜的耐腐蚀性能增强。Zr 含量由 4.9% 增加至 11.9%, DLC 薄膜的耐腐蚀性均比不锈钢基体强。

### 参考文献:

[1] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, et al. Ti

Based Biomaterials, the Ultimate Choice for Orthopaedic Implants—A Review[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54: 397—425.

- [2] ESCUDEIRO A, POLCAR T, CAVALEIRO A. Adsorption of Bovine Serum Albumin on Zr Co-sputtered a-C(:H) Films: Implication on Wear Behaviour[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2014, 39: 316—327.
- [3] VITU T, ESCUDEIRO A, POLCAR T, et al. Sliding Properties of Zr-DLC Coatings: The Effect of Tribolayer Formation[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 258: 734—745.
- [4] CROMBEZ R, MCMINIS J, VEERASAMY V S, et al. Experimental Study of Mechanical Properties and Scratch Resistance of Ultra-thin Diamond-like-carbon (DLC) Coatings Deposited on Glass[J]. Tribology International, 2011, 44: 55—62.
- [5] SHUM P W, ZHOU Z F, LI K Y, et al. Investigation of the Tribological Properties of the Different Textured DLC Coatings under Reciprocating Lubricated Conditions[J]. Tribology International, 2013, 65: 259—264.
- [6] LI Hong-xuan, XU Tao, WANG Cheng-bing, et al. Friction Behaviors of Hydrogenated Diamond-like Carbon Film in Different Environment Sliding against Steel Ball [J]. Applied Surface Science, 2005, 249: 257—265.
- [7] ESCUDEIRO A, FIGUEIREDO N M, POLCAR T, et al. Structural and Mechanical Properties of Nanocrystalline ZrCo-sputtered a-C(:H) Amorphous Films[J]. Applied Surface Science, 2015, 325: 64—72.
- [8] LEE D W, YUN J Y, YOON S W, et al. Direct Synthesis of Zirconium Powder by Magnesium Reduction[J]. Metals and Materials International, 2013, 19(3): 527—532.
- [9] PRATEEK K, BABU D P, MOHAN L, et al. Wear and Corrosion Resistance of Zr Doped DLC on Ti-13Zr-13Nb Biomedical Alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2013, 22: 283—293.
- [10] 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: 137—141.
- [11] SHUM P W, ZHOU Z F, LI K Y. Investigation of the Tribological Properties of the Different Textured DLC Coatings under Reciprocating Lubricated Conditions[J]. Tribology International, 2013, 65: 259—264.
- [12] LI Feng-ji, ZHANG Sam, KONG Jun-hua, et al. Multi-layer DLC Coatings via Alternating Bias during Magnetron Sputtering[J]. Thin Solid Films, 2011, 519: 4910—4916.
- [13] ZHANG S, ZENG X T, XIE H, et al. A Phenomenological Approach for the  $I_D/I_G$  Ratio and  $sp^3$  Fraction of Magnetron Sputtered a-C Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 123: 256—260.
- [14] KAOW H. Optimized a-C Coatings by Doping with Zirconium for Tribological Properties and Machining Performance[J]. Diamond & Related Materials, 2007, 16: 1896—1904.
- [15] KAOW H. Effect of Substrate Pulsed-direct Current Power Frequency on Tribological Properties of a-C:H:Zr Coatings[J]. Thin Solid Films, 2013, 529: 296—300.