

# 含铁类金刚石薄膜的润湿性能和抗腐蚀行为

刘龙<sup>1</sup>, 周升国<sup>1</sup>, 庄晓芸<sup>2</sup>, 王跃臣<sup>1</sup>, 马利秋<sup>1</sup>

(1.江西理工大学 材料科学与工程学院, 江西 赣州 341000; 2.昆明民族干部学院, 昆明 650207)

**摘要:** 目的 通过直流反应磁控溅射系统在 304 不锈钢基体上成功制备了含铁类金刚石薄膜, 并研究该含铁类金刚石薄膜的润湿性及抗腐蚀行为。方法 通过扫描电镜、拉曼光谱仪、原子力显微镜, 分别对含铁类金刚石薄膜的结构和形貌进行分析, 利用静态接触角测量分析了所制备薄膜的润湿性, 且采用动电位极化对有无薄膜沉积的不锈钢体系进行了腐蚀行为测试。结果 所制备薄膜具有典型的类金刚石的非晶结构。随着制备过程中甲烷流量的减小, 薄膜中  $sp^3$  碳含量降低, 薄膜致密度逐渐降低。随着甲烷流量的降低, 薄膜表面的疏水性能逐渐减小, 且自腐蚀电位向负向偏移, 腐蚀电流密度逐渐增大。结论 含铁类金刚石薄膜能明显提高不锈钢表面的疏水性能和抗腐蚀性能。

**关键词:** 不锈钢; Fe-DLC; 润湿性; 腐蚀行为

中图分类号: TG174 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)01-0169-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.01.027

## Wettability and Corrosion Resistance of Iron-containing Diamond-like Film

LIU Long<sup>1</sup>, ZHOU Sheng-guo<sup>1</sup>, ZHUANG Xiao-yun<sup>2</sup>, WANG Yue-chen<sup>1</sup>, MA Li-qi<sup>1</sup>

(1.School of Material Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;  
2.Kunming Ethnic Officer Academy PLA, Kunming 650207, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare iron-containing diamond-like film (Fe-DLC) on 304 stainless steel substrate by DC reactive magnetron sputtering system and study wettability and corrosion resistance of the iron-containing diamond-like film. Structure and morphology of the Fe-DLC film were characterized by SEM, Raman and AFM respectively. Wettability of the Fe-DLC film was analyzed by static contact angle measurement, and the corrosion behavior of the Fe-DLC film and uncoated Fe-DLC sample in 3.5wt% NaCl solution was tested by means of potentiodynamic polarization technique. The prepared Fe-DLC film had typical diamond-like amorphous structure and flow rate of methane significantly affected the morphology and structure of the films during the process of preparation. The  $sp^3$  carbon content in the film decreased and film compactness decreased gradually as the flow rate of methane reduced during the process of preparation. Hydrophobic property of the film surface decreased gradually, self-corrosion potentials shifted to more negative values and the corrosion current density increased as the flow rate of methane reduced. The hydrophobic property and corrosion resistance performance of 304 stainless steel surface

收稿日期: 2016-05-31; 修订日期: 2016-11-26

Received: 2016-05-31; Revised: 2016-11-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51302116、51365016); 中科院兰州化物所国家重点实验室开放基金 (LSL-1203)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51302116,51365016), the Open Fund Item of State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences (Grant No. LSL-1203)

作者简介: 刘龙 (1990—), 男, 硕士研究生, 主要研究从事类金刚石薄膜材料的研究。

Biography: LIU Long(1990—), Male, Master graduate student, Research focus: diamond-like carbon film materials.

通讯作者: 周升国 (1981—), 男, 博士, 副教授, 从事低维材料结构及摩擦学性能的研究。

Corresponding author: ZHOU Sheng-guo(1981—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: structure and tribological performance of low dimensional material.

can be improved by iron-containing diamond-like film.

**KEY WORDS:** stainless steel; Fe-DLC; wettability; corrosion behavior

类金刚石 (Diamond-like carbon, DLC) 薄膜是一种具有典型非晶态微结构的碳基薄膜材料, 拥有许多优良性能, 如高硬度、减摩抗磨性能好、高热导率、低介电常数、良好的光学透性及优异的化学稳定性和生物相容性等, 在机械、电子、光学、航空航天、生物医学等领域有广泛的应用前景<sup>[1-4]</sup>。然而, 在研究和实际应用的过程中, 由于 DLC 薄膜的内应力较大、低韧性和高脆性及 DLC 薄膜的热稳定性差, 在一定程度上制约着 DLC 薄膜的实用化进程。近年来的研究发现, 在这种非晶碳基薄膜中掺入金属元素可有效改善其综合性能, 如降低薄膜的内应力, 强化薄膜与基底的结合强度, 提高薄膜韧性和热稳定性, 改善薄膜的摩擦学性能。Fe 作为一种掺杂元素被引入非晶碳基薄膜, 会形成 Fe 纳米颗粒或铁的碳化物纳米晶, 起到强化非晶碳基薄膜的作用<sup>[5-11]</sup>。但是, 研究者们针对含铁类金刚石薄膜的研究大多集中在力学、摩擦学、电学和磁学等方面, 而开展含铁类金刚石薄膜的润湿性及抗腐蚀行为的研究相对较少<sup>[12-14]</sup>。本文采用直流反应磁控溅射方法, 在 304 不锈钢基底表面成功制备了含铁类金刚石薄膜 (Fe-DLC), 并研究该含铁类金刚石薄膜的润湿性及抗腐蚀行为。

## 1 实验

实验采用的设备是 JGP-560B 型磁控溅射仪, 使用直流反应磁控溅射法在 304 不锈钢 (30 mm×30 mm) 基底表面制备含铁类金刚石薄膜。系统的本底真空为  $2.0 \times 10^{-3}$  Pa。基片依次经过丙酮和乙醇超声清洗 20 min, 除去表面的有机污染。清洗后, 立即用高纯 N<sub>2</sub> 气吹干后放入真空室中。溅射靶材是纯度为 99.9% 的高纯 Fe 靶, Ar 为工作气体, CH<sub>4</sub> 作反应气体。为了提高薄膜与基体的结合力, 在沉积功率为 200 W、通入 Ar 流量为 60 cm<sup>3</sup>/min、沉积气压为 3 Pa、基底温度为 200 °C 的条件下, 进行 30 min 的纯 Fe 过渡层处理。沉积含铁类金刚石薄膜时, Fe 靶溅射功率为 160 W, Ar 流量为 50 cm<sup>3</sup>/min, 气压为 2 Pa, 基底直流负偏压为 -300 V, 沉积时间为 90 min。通过改变反应气体 CH<sub>4</sub> 的流量来获得不同 Fe 含量的类金刚石薄膜, 由于 Fe 表面的“中毒”现象, 因此 CH<sub>4</sub> 的流量越高, 薄膜中的 Fe 含量越低<sup>[15-16]</sup>。

本文中采用 CH<sub>4</sub> 的流量分别为 20、18、16 cm<sup>3</sup>/min, 所制备的薄膜样品分别对应的编号为 Fe-DLC-H (High CH<sub>4</sub> flow rate), Fe-DLC-M (Medium CH<sub>4</sub> flow rate), Fe-DLC-L (Low CH<sub>4</sub> flow rate)。对

所制备的含铁类金刚石薄膜采用 Renishaw inVia Reflex 型 Raman 光谱仪分析其结构。采用 FEI Quanta FEG250 型场发射扫描电子显微镜和 CSPM5500 型原子力显微镜 (AFM), 观察薄膜样品的断面和表面微观形貌。利用 OCA20 型静滴接触角测量仪测量试样与去离子水的接触角。腐蚀性能采用 CHI600E 电化学工作站进行动态极化分析, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极, 样品为工作电极, 仅露出工作面 10 mm×10 mm, 实验中使用的腐蚀液为 3.5% NaCl 溶液。

## 2 结果与分析

Raman 光谱是用来分析 DLC 薄膜结构的最直接的手段。典型 DLC 薄膜的 Raman 光谱在 1100~1700 cm<sup>-1</sup> 之间是一个不对称的宽峰, 可以利用 Gauss 函数分解成为 2 个峰, 即在 1550 cm<sup>-1</sup> 附近的 G 峰和 1350 cm<sup>-1</sup> 附近的 D 峰。图 1 为不同 Fe 含量的类金刚石薄膜样品的 Raman 光谱。从图 1 可以看出, 制备的薄膜具有典型的类金刚石碳结构。通过 Gauss 拟合, 计算得到 D 峰和 G 峰的面积比  $I_D/I_G$  分别为 0.85 (Fe-DLC-H)、0.93 (Fe-DLC-M)、0.97 (Fe-DLC-L), 随着甲烷流量的降低,  $I_D/I_G$  值逐渐增加。对 DLC 薄膜中 sp<sup>3</sup> 碳的所占比例可用  $I_D/I_G$  值来估算, 一般认为,  $I_D/I_G$  值越小, sp<sup>3</sup> 碳的含量越高, 故认为样品 Fe-DLC-H 具有较大的 sp<sup>3</sup> 碳含量, 随着甲烷流量的减小, sp<sup>3</sup> 碳含量减小<sup>[17]</sup>。

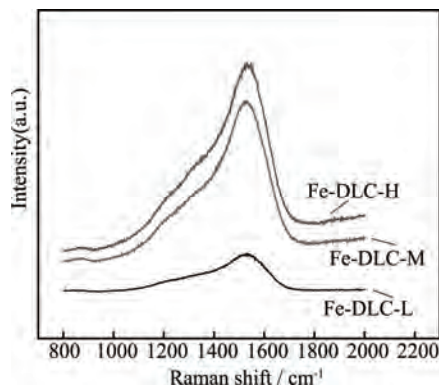


图 1 含铁类金刚石薄膜的 Raman 光谱  
Fig.1 Raman spectra of iron-containing diamond film

图 2 为所制备含铁类金刚石薄膜的 SEM 断面形貌。由图 2 可以看出, 所有薄膜的过渡层 Fe 层均为典型的柱状晶组织, 且结构均匀。同时还可以看出, 表层的 Fe-DLC 类金刚石薄膜, 随着甲烷流量的减小,

其厚度有所增加。所获得的 Fe-DLC 类金刚石薄膜具有结构均匀致密，没有出现明显缺陷，过渡层与表层

Fe-DLC 类金刚石薄膜之间的界面结合紧密，具有良好的结合力特征。

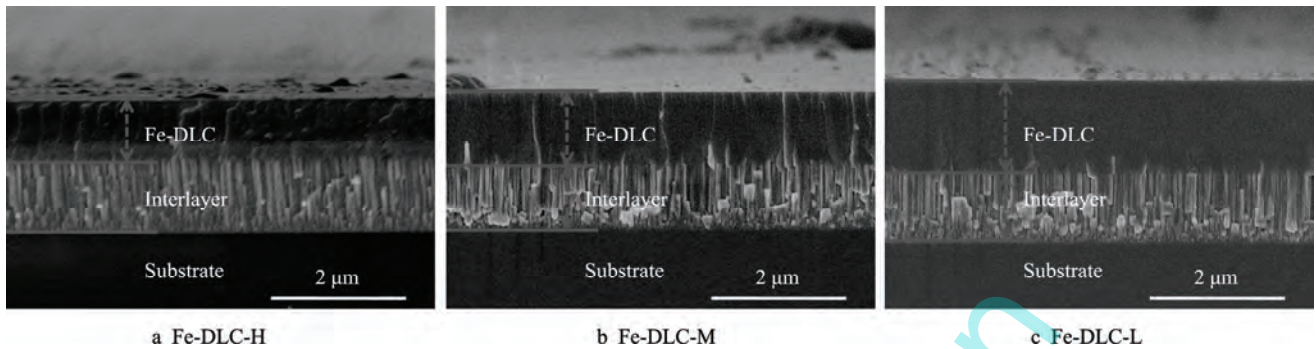


图 2 含铁类金刚石薄膜的断面形貌  
Fig.2 Cross-section morphologies of iron-containing diamond film

图 3 是所制备的 Fe-DLC 薄膜的 AFM 表面形貌图。可见，薄膜表面由纳米粒子构成，表面形貌比较平滑致密，未出现明显的缺陷。利用 AFM 对薄膜的表面粗糙度进行分析，得出薄膜的表面粗糙度分别为 2.35 nm (Fe-DLC-H)、2.09 nm (Fe-DLC-M)、2.87 nm (Fe-DLC-L)。可知，该 Fe-DLC 薄膜均具有较低的表面粗糙度。

评价材料表面疏水性的主要参数是浸润性，而液体在固体表面的浸润性一般通过水接触角来衡量。图 4 为不同样品表面接触角的测试结果。从图 4 看出，没有沉积薄膜的 304 不锈钢表面的接触角

只有 77°，而当不锈钢表面沉积 Fe-DLC 薄膜后，接触角明显提高，最高可达到 96°。然而，不同甲烷流量下制备的金属 Fe 掺杂薄膜的浸润性也有所变化，随着甲烷流量的减小，薄膜的接触角降低，Fe-DLC-L 样品的接触角最低，为 83°。通常而言，将水接触角小于 90°称为亲水表面，而大于 90°则为疏水表面。因此，在基体 304 不锈钢表面沉积一层 Fe-DLC 薄膜后，表面的疏水性明显得到提高，并且随着甲烷流量的减小，薄膜疏水性能降低。这一结果与报道中随着 DLC 薄膜中金属 Ti 含量的增加，薄膜表面能逐渐增加，接触角减小相一致<sup>[18]</sup>。

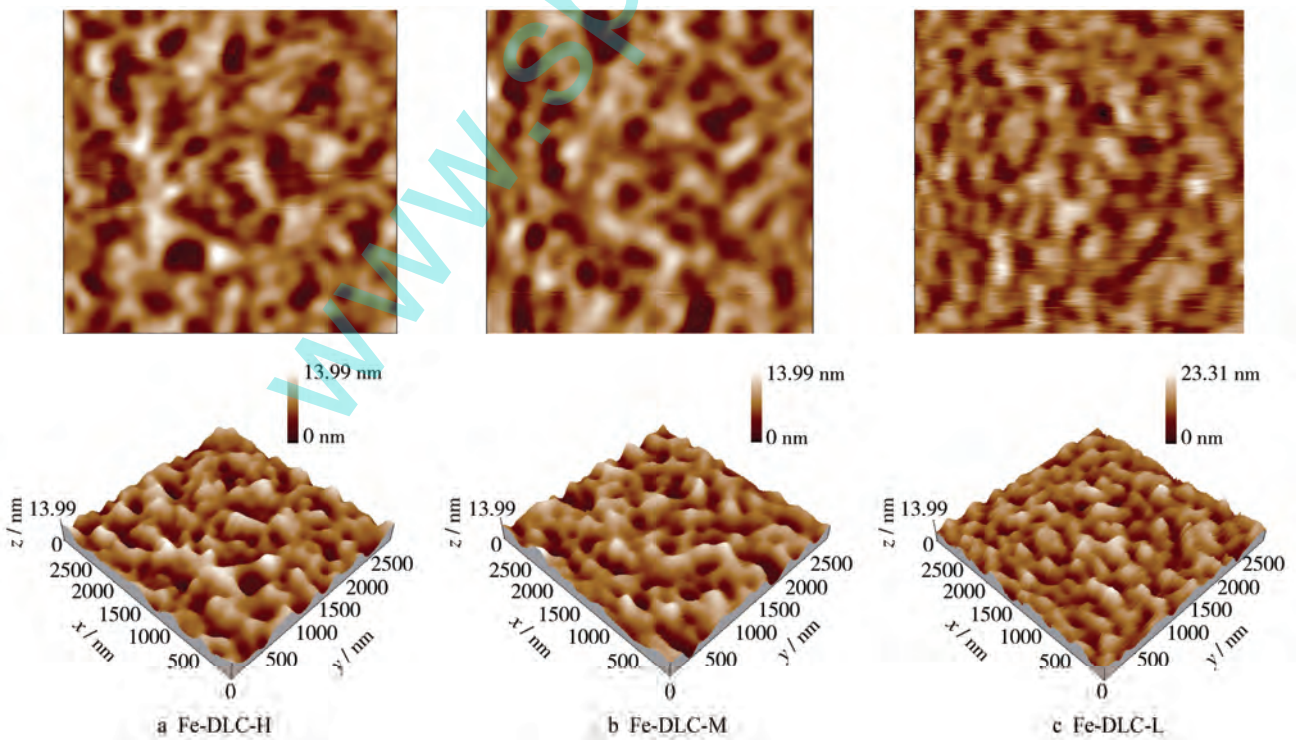


图 3 含铁类金刚石薄膜的 AFM 形貌  
Fig.3 AFM morphologies of iron-containing diamond film

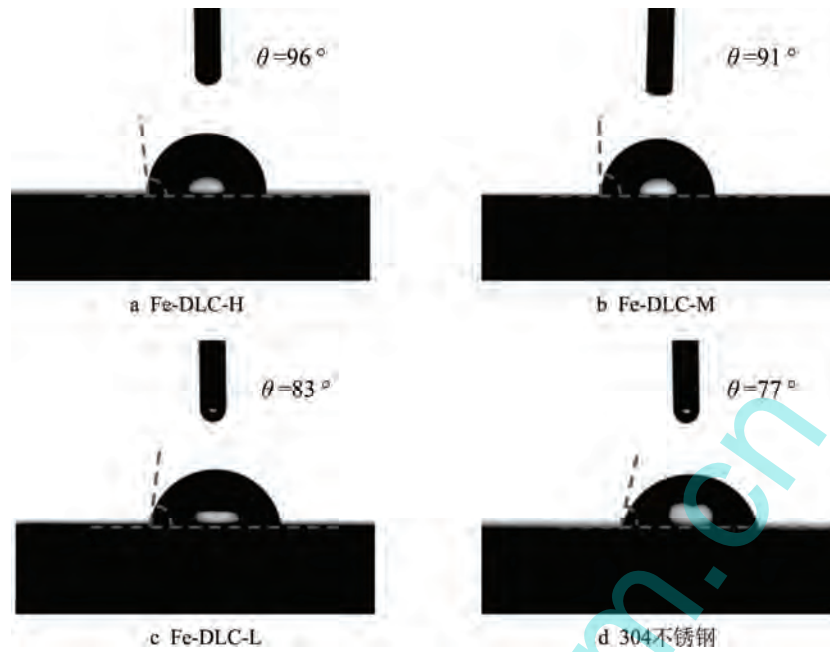


图4 不同样品表面形成的接触角  
Fig.4 Contact angle of different sample surface

一般情况下，DLC 薄膜表面的疏水性能的高低取决于薄膜的表面能和表面粗糙度的变化。薄膜的 AFM 结果表明，在本实验中所制备的 Fe-DLC 薄膜样品的表面形貌均较光滑，表面粗糙度均较低，约为 2 nm，对薄膜疏水性能的影响极小；薄膜疏水性与薄膜表面能密切相关，因为 Fe-DLC 薄膜中的 Fe 元素容易被氧化，形成如(C<sub>n</sub>-O-Fe)-O-(Fe-O-C<sub>n</sub>)的网状氧化物，导致薄膜表面能的极性分量减小，薄膜表面能降低，疏水性能提高<sup>[19]</sup>。由于不同甲烷流量下所制备的 Fe-DLC 薄膜中的 Fe 含量不同，薄膜表面中 Fe 被氧化的程度也不同，从而引起薄膜的疏水性变化。

图 5 为不同样品在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。对极化曲线进行 Tafel 外推法分析得到的电化学参数见表 1，可以看出，表面沉积有 Fe-DLC 薄膜的试样的自腐蚀电位 ( $E_{corr}$ ) 比 304 不锈钢试样的明显提高，极化电阻  $R_p$  增大，而且其腐蚀电流密度 ( $J_{corr}$ )

比 304 不锈钢的降低了约 1 个数量级。腐蚀过程中，试样的腐蚀速率与  $J_{corr}$  成正比，而自腐蚀电位体现的是腐蚀的难易程度。

表 1 从图 5 的的动电位极化曲线中得出的电化学参数  
Tab.1 Electrochemical parameters obtained from the potentiodynamic polarization curves of Fig.5

Sample	$E_{corr}/V$	$J_{corr}/(\times 10^{-8} A \cdot cm^{-2})$	$R_p/(\times 10^5 \Omega \cdot cm^{-2})$
Uncoated sample	-0.34	22.7	1.65
Fe-DLC-L	-0.08	6.35	6.78
Fe-DLC-M	-0.06	5.62	7.27
Fe-DLC-H	-0.04	4.49	8.86

上述结果表明，表面沉积 Fe-DLC 薄膜能够显著改善 304 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的抗腐蚀性能。从得到的电化学参数可以发现，随着甲烷流量的减小，极化电阻  $R_p$  减小，自腐蚀电位从 -0.04 V 降低至 -0.08 V，相应的腐蚀电流密度则逐渐升高，从  $4.49 \times 10^{-8} A/cm^2$  升高到  $6.35 \times 10^{-8} A/cm^2$ ，金属 Fe 的掺杂不利于薄膜抗腐蚀性能的提高，这一结果与 Al-DLC 中随着 Al 含量的增加抗腐蚀性能降低相一致<sup>[20]</sup>。由于 Fe-DLC 薄膜的结构均匀且致密，薄膜与基底结合良好，能有效地阻碍腐蚀溶液中活性 Cl<sup>-</sup> 通过薄膜对基体的渗透，使整个腐蚀只发生在薄膜表面，从而显著提高基体的抗点蚀能力。DLC 为非晶薄膜结构，薄膜中含有较高的 sp<sup>3</sup> 杂化碳原子，使薄膜具有较高的电阻率，降低了电化学腐蚀所需要的电子交换几率，使其具有较低的腐蚀速率<sup>[21]</sup>。此外，表面沉积 Fe-DLC 薄膜的 304 不锈钢表面的疏水性有明

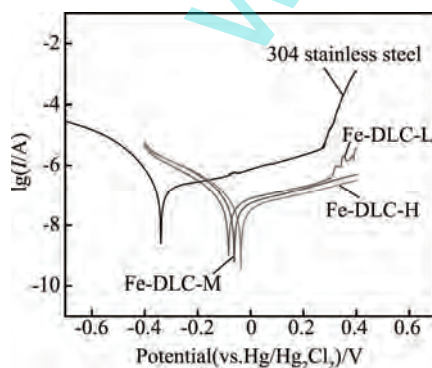


图 5 不同样品在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线  
Fig.5 The potentiodynamic polarization curves of different samples in 3.5%NaCl solution

显提升, 具有疏水性能的 Fe-DLC 薄膜对水溶性介质有较强的排斥作用, 这有利于降低材料与腐蚀性介质的相互作用, 从而改善 304 不锈钢在 NaCl 溶液中耐腐蚀性<sup>[22]</sup>。然而, 对于不同甲烷流量下制备的 Fe 含量掺杂的 DLC 薄膜, 由于随着甲烷流量的减小, 薄膜的致密度逐渐减小, 薄膜中  $sp^3$  含量的减少和疏水性能的降低, 将导致薄膜抗腐蚀性能随甲烷流量的减小而降低。

### 3 结语

1) 直流反应磁控溅射法在 304 不锈钢表面成功制备了含铁类金刚石薄膜, 随着薄膜制备过程中甲烷流量的减小, 薄膜中  $sp^3$  碳的含量逐渐降低。

2) 304 不锈钢表面沉积含铁的类型金刚石薄膜, 其疏水性能明显提高, 并且随着制备过程中甲烷流量的减小, 水接触角减小, 疏水性能降低。

3) 含铁类金刚石薄膜明显提高了 304 不锈钢基体在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性, 并随着制备过程中甲烷流量的减小, 抗腐蚀性能逐渐降低。

4) 较高甲烷流量下制备的类型金刚石薄膜的水接触角最高为  $96^\circ$ , 拥有最佳的耐腐蚀性能, 其自腐蚀电位为  $-0.04\text{ V}$ , 腐蚀电流密度为  $4.49 \times 10^{-8}\text{ A/cm}^2$ 。

#### 参考文献:

- [1] ZHOU S G, MA L Q, WANG L P, et al. Tribo-pair Dependence of Friction and Wear Moisture Sensitivity for a-C: Si: Al Carbon-based Coating[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012, 358: 3012—3018.
- [2] DING Q, WANG L P, WANG Y X, et al. Improved Tribological Behavior of DLC Films under Water Lubrication by Surface Texturing[J]. Tribology Letters, 2011, 41(2): 439—449.
- [3] ZHOU S G, CHEN H, MA L Q. Novel Carbon-based nc-MoC/a-C(Al) Nanocomposite Coating towards Low Internal Stress and Low-friction[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 242: 177—182.
- [4] 祝闻, 冉春华, 金义栋, 等. 掺 Ti 量对类金刚石薄膜机械性能的影响[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 7—10.  
ZHU Wen, RAN Chun-hua, JIN Yi-dong, et al. The Effect of Ti Content on Mechanical Properties of DLC Films[J]. Surface Technology, 2012, 41(5): 7—10.
- [5] 张艳茹, 杭凌侠, 郭峰, 等. 直流反应磁控溅射制备 a-C: H 薄膜及其表面粗糙度研究[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 92—94.  
ZHANG Yan-ru, HANG Ling-xia, GUO Feng, et al. Study on Deposition of a-C: H Film by Reactive DC Magnetron Sputtering and Its Surface Roughness[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 92—94.
- [6] YU X, QIN Y, WANG C B, et al. Effects of Nanocrystalline Silver Incorporation on Sliding Tribological Properties of Ag-containing Diamond-like Carbon Films in Multi-ion Beam Assisted Deposition[J]. Vacuum, 2013, 89: 82—85.
- [7] 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.
- [8] DENG X R, KOUSAKA H, TOKOROYAMA T, et al. Thermal Stability and High-Temperature Tribological Properties of a-C: H and Si-DLC Deposited by Microwave Sheath Voltage Combination Plasma[J]. Tribology Online, 2013, 8(4): 257—264.
- [9] 梁海锋, 原飞. 类金刚石薄膜的紫外可见区光学特性研究[J]. 表面技术, 2009, 38(5): 23—25.  
LIANG Hai-feng, YUAN Fei. Optical Properties of the Diamond-like Carbon Films at the Ultraviolet and Visible Range[J]. Surface Technology, 2009, 38(5): 23—25.
- [10] FU Z Q, WANG C B, ZHANG W, et al. Influence of W Content on Tribological Performance of W-doped Diamond-like Carbon Coatings under Dry Friction and Polyalphaolefin Lubrication Conditions[J]. Materials Design, 2013, 51: 775—779.
- [11] BOOTKUL D, SUPSERMPOL B, SAENPHINIT N, et al. Nitrogen Doping for Adhesion Improvement of DLC Film Deposited on Si Substrate by Filtered Cathodic Vacuum Arc (FCVA) Technique[J]. Applied Surface Science, 2014, 310: 284—292.
- [12] JOUANNY I, DEMANGE V, GHANBAJA J, et al. Structural Characterization of Fe-C Coatings Prepared by Reactive Triode-magnetron Sputtering[J]. Journal of Materials Research, 2010, 25(9): 1859—1869.
- [13] MA L, LIU Z W, ZENG D C, et al. Structure and Magneto-electrical Properties of Fe-C Films Prepared by Magnetron Sputtering[J]. Science China Physics, Mechanics and Astronomy, 2012, 55(9): 1594—1598.
- [14] 李盛印, 吴卫东, 王锋, 等. Fe 纳米颗粒嵌埋对类金刚石薄膜结构及电学性能的影响[J]. 强激光与粒子束, 2008, 20: 2027—2031.  
LI Sheng-yin, WU Wei-dong, WANG Feng, et al. Effects of Fe-embedding on Microstructure and Electrical Properties of Diamond Like Carbon Films[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2008, 20: 2027—2031.
- [15] DAI W, WU G S, WANG A Y. Preparation, Characterization and Properties of Cr-incorporated DLC Films on Magnesium Alloy[J]. Diamond and Related Materials, 2010, 19(10): 1307—1315.

- [16] ZEHNDER T, SCHWALLER P, MUNNIK F, et al. Nanostructural and Mechanical Properties of Nanocomposite nc-TiC/a-C: H Films Deposited by Reactive Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(8): 4327—4334.
- [17] 崔琳, 柳翠, 齐民, 等. TiNi 合金表面沉积类金刚石薄膜的性能评价[J]. *功能材料*, 2005, 36(8): 1223—1225.  
CUI Lin, LIU Cui, QI Min, et al. Characterization of DLC Film Deposition on Surface of TiNi Alloy[J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(8): 1223—1225.
- [18] 张林, 林国强, 马国佳, 等. 钛掺杂无氢类金刚石薄膜疏水性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42 (10): 2123—2126.  
ZHANG Lin, LIN Guo-qiang, MA Guo-jia, et al. Hydrophobic Property of Hydrogen-free Ti-DLC Films[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42 (10): 2123—2126.
- [19] CHEN J S, LAU S P, SUN Z, et al. Metal-containing Amorphous Carbon Films for Hydrophobic Application[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 398(01): 110—115.
- [20] KHUN N W, LIU E. Corrosion Behavior of Aluminum Doped Diamond-like Carbon Thin Films in NaCl Aqueous Solution[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10(7): 4767—4772.
- [21] 隋解和, 吴冶, 王志学, 等. NiTi 合金表面类金刚石膜的表面特征和腐蚀行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(2): 255—258.  
SUI Jie-he, WU Ye, WANG Zhi-xue, et al. Surface Characteristics and Corrosion Behavior of DLC Film on NiTi Alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(2): 255—258.
- [22] 贾毅, 岳仁亮, 刘刚, 等. 铝合金表面超疏水涂层的火焰喷雾热解法制备及其耐蚀性能[J]. *功能材料*, 2012, 43(9): 1113—1117.  
JIA Yi, YUE Ren-liang, LIU Gang, et al. Flame Spray Pyrolysis Fabricating Superhydrophobic Coatings on Aluminum Alloy with Its Anti-collision Property[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(9): 1113—1117.