PECVD 法沉积类金刚石 薄膜的耐腐蚀性能研究

雷雯雯 陈 强

(北京印刷学院等离子体物理及材料研究室,北京 102600)

摘要 金属材料在实际生活中应用广泛,但其易被摩擦磨损及易被腐蚀的特点成为其广泛应用中的主要障碍。本文介绍利用类金刚石(Diamond-like Carbon,DLC)的高硬度、低摩擦系数、高耐磨性及高化学稳定性等特点,采用等离子体增强化学气相沉积的方法,以C2H2为碳源、Ar为辅助气体在金属表面沉积 DLC 薄膜来提高金属的耐磨耐腐蚀性能。薄膜和基底的耐腐蚀测试分别用电化学腐蚀和烟雾腐蚀测量,DLC 膜的化学结构和组成通过傅里叶红外光谱仪测量,文中讨论了 DLC 膜结构和组成对其耐腐蚀性能的影响。

关键词:类金刚石薄膜;摩擦磨损;盐雾腐蚀;电化学腐蚀;等离子体化学气相沉积

Study of DLC Films Deposited by PECVD for Corrosion Resistance

Lei Wenwen Chen Qiang

(Plasma Physics and Material, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600)

Abstract Metal materials are used widely in daily life, however, they are always corroded and fretted easily ,which restricts its development. Since Diamond-like Carbon(DLC) has amount of excellent characterization, such as high hardness, low friction coefficient, high chemical stability, thus in this paper, DLC films as the corrosion resistance layer were deposited on metal by capacitively coupled plasma(CCP)-enhanced chemical vapor deposition(RF-PECVD) powered by radio frequency. In here C_2H_2 as carbon source and Ar as the dilution gas were utilized to improve corrosion resistance. The corrosion resistant test on coatings and substrates were then examined separately by the potentiodynamic polarization measurement and salt-spray corrosion test. The chemical structure and composition of DLC films were analyzed by FTIR and the relationship to anti-corrosion property was discussed.

Key words: DLC films; Wear and friction; Salt-spray corrosion; Electrochemical corrosion; Plasma enhanced chemical vapor deposition

金属材料在实际生活中应用广泛,但其易被摩擦 磨损及易被腐蚀的特点成为其广泛应用的主要障碍。 国内外对金属材料摩擦磨损及腐蚀的原因及其机制 进行了大量的研究,提出了一些有效的措施进行改 进,但简单易行、行之有效的方法还有待开发。

近三十年来,摩擦学的研究重点从润滑系统转向 材料科学和技术(包括表面工程等)的研究。由于现 代工业技术的发展,特别是航空工业、空间技术的发 展,许多使用条件已经超越了润滑油脂的使用极限, 这就促使人们去寻找新的润滑材料,固体润滑材料也 就应运而生。固体润滑材料能满足许多特殊工况条件 下对润滑的要求,能适应复杂的工作环境,为机械设 备实现大型化、微型化、告诉、重载和自动控制等创 造了有力条件^[1]。人们发现了一些材料具有较低的摩 擦系数,如 Kato 发现某些陶瓷(Si₃N₄和 SiC)以水 为润滑液摩擦能够达到很低摩擦系数; MoS₂和 WS₂ 材料在干燥环境下具有低摩擦系数和好的耐磨性^[2]; 硼酸具有较低的摩擦系数,但不能用于干燥的气氛或 者真空下^[3]。因此人们需要一种带有广谱性的材料来 满足人们对于低摩擦系数的要求。

32 电气技术 2011 年第 10 期

金属腐蚀是金属与周围介质发生化学反应或由 电化学反应改变金属材料的组织结构,形成金属化合 物而遭受破坏的一种现象。在国民经济各部门中,每 年都有大量的金属构件和设备因腐蚀而报废。据发达 国家调查,每年由于腐蚀造成的损失约占国民经济总 产值的 2%~4%。由于腐蚀作用,世界上每年生产的钢 铁中有 10%被腐蚀消耗。目前,国内外都对金属设备、 管道采用主动防腐层(一次保护)和阴极保护(二次 保护)并用,虽然获得良好的效果,但是对于技术要 求较高不能很高普及。

众所周知,类金刚石(Diamond-like Carbon,简称 DLC)薄膜是一种高硬度、低摩擦系数、高耐磨性及化学性能稳定的薄膜材料,DLC 膜在大气和真空下具有较低的摩擦系数,作为一种较好的减磨材料受到各个方面的重视。同时利用 DLC 膜的硬度及抗化学腐蚀和划伤方面。本实验采用等离子体腐蚀化学气相沉积(PECVD)技术,乙炔作为反应气体,氩气作为稀释气体在载玻片、铜板、不锈钢等基材表面沉积DLC 薄膜。通过红外光谱(FTIR)和拉曼光谱(Raman)对合成的薄膜进行成分分析;利用摩擦磨损仪对薄膜的机械性能进行研究;用盐雾腐蚀以及电位腐蚀研究了薄膜的耐腐蚀性。

1 实验部分

1.1 样品制备

图 1 为 PECVD 放电制备类金刚石薄膜实验装置 示意图。放电前对将载玻片、铜板和不锈钢等基片分 别放到丙酮、酒精、去离子水里用超声波依次清洗 10 分钟,然后将其用高纯 N₂吹干。将样品放入真空室后, 用机械泵将真空室气压抽至 5Pa 左右,依次向真空室 内通入 Ar,进行 50W、5 分钟的等离子体预处理,然 后再通入 C₂H₂使真空室气压稳定在 11Pa。将射频电 源功率升至所需放电功率,在真空室内产生辉光放 电。荷能粒子轰击 C₂H₂分子使其发生分解和解离,活 性基团再沉积在基片表面生成类金刚石薄膜。沉积完 毕取出样品,进行后续的结构性能分析测试。

1.2 样品表征

采用 FTIR-8400 型傅里叶红外光谱仪(日本岛 津)、XPLORA BX51RF Raman 光谱仪(Olympus)对 DLC 薄膜结构成分今夕 ing 测试分析; SPM 探针(本 原 CSPM-4000)测量薄膜的表面形貌; 摩擦磨损性能 用中科院兰州化学物理研究所 WTM-IE 可控气氛型摩 擦 磨 损 测 试 仪 测 试; 耐 腐 蚀 性 能 采 用 型 号 为 07-7004-M 盐雾腐蚀机以及 PGZ-402 电化学工作站进 行测试;用 Din-Lite200 数码显微镜在放大倍数 200 倍的条件下观察被腐蚀后的样品表面;用 Dektak150 探针式表面轮廓仪(Veeco)来检测薄膜厚度。



1.氩气 2.乙炔 3.混气室 4.观察窗 5.等离子体 6.上极板
 7.试样 8.下极板 9.真空系统 10.匹配网络 11.射频电源
 图 1 射频等离子体化学气相沉积系统示意图

2 结果与讨论

2.1 薄膜结构分析

图 2 为工作气压为 11Pa, 氩气和乙炔比例 5:1 及 5:2, 沉积时间 60min, 射频功率 100W 的条件下 制备的类金刚石膜在 500~4000cm⁻¹ 波段的红外吸收 谱图。从图中可以看出, 高频区的吸收峰 3000~ 2800cm⁻¹之间出现了较强的 C-H 伸展振动吸收峰,表 明-CH_n化合物已经合成。分析谱图表明膜中碳原子间 主要以 sp³组态相互键合^[4],且薄膜中H的含量较高^[5]。 另外,由于 C-H 伸展振动吸收峰位于 3000 cm⁻¹以下, 表明薄膜中碳原子处于饱和状态。2850, 2958 cm⁻¹分 别对应 sp³CH₂反对称振动和 sp²CH₂ 烯烃振动, 而 2920cm⁻¹分别对应 sp³CH₂ 对称振动和 sp³CH₁ 对称振 动。观察低频区的吸收峰 1450cm⁻¹表明薄膜中含有 sp³ C-CH₃基, 对应为 CH₃反对称振动吸收; 1370cm⁻¹表 明薄膜中含有 sp³ C-CH₃基, 对应为 CH₃ 对称变形振 动吸收。

比较图中两条曲线还可以发现,随混合气体中 Ar 气体积分数的增加,类金刚石膜在 3000~2800 cm⁻¹ 区的 C-H 伸展振动吸收峰的面积有所减小,但变化幅 度不大,这说明随 Ar 气含量的增加,类金刚石薄膜 中 H 的含量有所降低。原因是在射频等离子体辉光放 电过程中,Ar 气分子发生 Penning 电离形成 Ar⁺,使 C₂H₂分子分解和解离^[6],降低结合进入类金刚石薄膜

2011 年第 10 期 电气技术 33

中的 H 的含量。同时 Ar^+ 在自偏压加速作用下,高速 轰击生长膜面,导致亚稳的 sp^3 键向 sp^2 键转变^[7],随 混合气体中 Ar 气含量的增大,轰击膜面的 Ar^+ 粒子流 量随之增大,导致更多的 sp^3 键向 sp^2 键转变,增大膜 中 sp^2 键的相对含量。



图 2 不同单体配比对类金刚石薄膜的红外光谱影响

图 3 为不同条件下沉积的 DLC 薄膜的 Raman 光 谱图,两图的沉积条件为放电功率 100W,沉积时间 为 60min, 氩气和乙炔的气体比例分别为 5:1 (a) 和 5:2(b)。金刚石的拉曼特征峰出现在 1332 cm^{-1} ,表 示膜中存在 sp³C-C 键^[8],大单晶石墨的相应谱线位于 1580cm⁻¹或1575cm⁻¹,表示膜中存在 sp²C-C 键,即 G 峰;当无序度增加时,一个与微晶石墨相相关的新峰 出现在1360cm⁻¹左右,即所谓的D峰,在实际应用中 常用 G 峰和 D 峰来表征 DLC 膜。从图 3a、图 3b 中 可以看出,在1100 cm⁻¹~1800 cm⁻¹间拉曼峰明显是由 两个展宽峰组成,宽峰说明所测物质是非晶状态^[9], 其为类金刚石的特征峰^[10-11]。用高斯拟合法将 a、b 两图的 DLC 薄膜的 Raman 谱分为两个峰: D(defects) 峰和 G (graphite) 峰。 D 峰是无序碳共有的特征,可 以认为碳膜中含有一定量的 sp³键;也是薄膜的金刚 石性质的体现; G 峰说明膜中含有石墨团簇结构,代 表薄膜中 sp²键的含量,是薄膜的石墨性质的体现。 从表中数据可知,在气体流量比为Ar:C₂H₂=5:1时,D 峰和 G 峰分别处在 1322cm⁻¹ 和 1539cm⁻¹ 处, 伴随着 乙炔含量的增加,D峰和G峰开始向低波数方向移动, 这是由于四面体构型增多所致,正是由于 sp³ 成分增 多而 sp²成分减少,导致 Raman 峰形的变化;同时 I_D/I_G 值也变小,这也说明了 sp³含量增多^[12]。

2.2 薄膜的表面形貌

图 4 为在 100W、Ar:C₂H₂分别为 5:1 和 5:2、气体压强 11Pa、沉积时间 60min 条件下沉积的类金刚石 薄膜的 AFM 图(10×10µm²)。



图 3 不同单体配比对类金刚石薄膜的拉曼光谱图的影响

表1 分析 Raman 光谱得到的实验数据



34 电气技术 2011 年第 10 期

从图中可以看出,制备的 DLC 薄膜表面结构致 密,经测量表面粗糙度分别为 0.708nm, 0.602nm,这 说明其表面比较光滑且具有良好的均匀性。采集的数 据分析表面,薄膜表面的颗粒平均直径大小分别为 145nm 和 181nm,这也就说明了同样沉积条件下,乙 炔流量相对比例增多更有利于制备颗粒较大且厚度 较厚的薄膜。

2.3 摩擦学性能分析

图 5 为空白载玻片与表面在不同 C₂H₂含量(Ar: C₂H₂分别为 5:0.5、5:1)时沉积 DLC 薄膜的摩擦系数 与时间关系图。在图中发现,在载荷为 50g,转速为 1000 r/min,旋转半径为 4mm 时,空白载玻片的摩擦 系数为 0.78。而当其载玻片沉积 DLC 膜后,摩擦系 数分别为 0.144 (Ar:C₂H₂为 5:0.5)、0.296 (Ar:C₂H₂ 为 5:1)。可见,镀 DLC 膜可以有效降低载玻片摩擦 系数。由图 2 分析可知,随着 Ar 含量的增加 DLC 薄膜的 sp²含量依次增加,即薄膜中石墨成分含量依次 增加。因此摩擦系数的减小和薄膜中石墨化程度有密 切的关系^[13],由图 3 的 Raman 测试图中也可得出相同 的结论,当乙炔的相对含量增多时,薄膜中石墨团簇 结构减少,金刚石特性更明显,所以摩擦磨损性能也 有所下降。



图 6 为类金刚石在不同功率下的摩擦系数曲线。 如图所示, DLC 薄膜的摩擦系数分别为 0.624 (50W)、 0.296 (100W)、0.209 (150W)、0.15 (200W)。没

有镀膜的载玻片表面表现出较大的摩擦系数,而经过 类金刚石镀膜后的载玻片摩擦性能得到了较大的改 善。同时,随着射频功率的逐渐增加,摩擦系数呈现 出逐渐降低的趋势,这可能薄膜的厚度增加所致^[14]。

2.4 薄膜的耐腐蚀性分析

1) 盐雾腐蚀测试分析

本实验参照国家标准 GBT10125《人造气氛腐 蚀试验——盐雾腐蚀》。试验用的溶液为氯化钠溶液 及铜加速乙酸盐雾试验溶液,其PH值为3.1~3.3, 试样放置角度为20°,试验室温度设置为35℃,饱 和温度设置为50℃,试验周期为6h,每隔20min 观察试样记录开始腐蚀时间,每隔2h开箱观察试 样,测试后样品放在室内自然干燥1h,然后用温度 不高于40℃的清洁流动水轻轻清洗以除去试样表 面残留的盐雾溶液,再立即用吹风机吹干。

在试样准备好后,首先研究了不同厚度的 DLC 膜对其提高基底耐腐蚀性能的影响。图6为在铜板上 沉积不同厚度 DLC 膜盐雾腐蚀后的表面形貌。DLC 膜的沉积条件为:放电功率 100W,气体比例 Ar:C₂H₂=5:2,沉积厚度由沉积时间的长短来控制。图 6中a、b、c中对应的所沉积的 DLC 厚度分别为 25nm、 75nm、150nm。图中颜色较浅的位置为被腐蚀后留下 的凹坑,颜色较深的位置为未被腐蚀的薄膜。



2011 年第 10 期 电气技术 35





为 75nm; c-DLC 膜厚为 150nm; d-空白铜板)

根据国家标准 GBT6461-2002《金属基体上金属 和其他无机覆盖层经腐蚀试验后的试样和试样的评 级》对腐蚀后的试样进行分析,根据公式计算:

 $R_{\rm P}=3(2-\log^{\rm A}) \tag{1}$

式中, *R*_P为缺陷可能影响到的保护评级, *A* 为基体金 属腐蚀所占总面积的百分比。由计算机采集图 6 中不 同厚度 DLC 膜盐雾腐蚀后的腐蚀面积的数据, 计算 可得腐蚀面积所占总面积的百分比, 即 *A*, 然后带入 公式 (1) 中计算可得其保护评级 *R*_P。数据结果在表 2 中列出。

表 2 不同厚度的 DLC 膜的腐蚀面积

百分比 (A) 及保护评级 (R_P)			
DLC 厚度/nm	A	$R_{ m P}$	
0 (图 6(d))	53	0	
25 (图 6(a))	42	1	
75(图 6(b))	22	2	
150 (图 6(c))	8	3	

从表中数据可以看出,随着 DLC 膜厚度的增加, 被腐蚀掉的面积随之减少,即保护效果越好,说明

36 电气技术 2011 年第 10 期

DLC 作为金属表面的一种保护涂层,在一定程度上提高了基底的耐腐蚀性能。实验还表明即使沉积的保护 层厚度为纳米级,也能对基体进行有效的保护。

不同气体流量比条件下沉积的 DLC 膜对提高基 底的耐腐蚀性能也有影响。图 7 为在铜板上按不同气 体流量比条件下沉积的 DLC 膜后基底的耐腐蚀性能 的表面形貌。图 7 中的 a-和 b-所对应的沉积条件:放 电功率 100W,膜厚 75nm,气体流量比分别为 Ar:C₂H₂=5:1和 Ar:C₂H₂=5:2。图 7 中的 c-和 d-为沉积 的 DLC 膜的放电功率为 100W,膜厚为 150nm,气体 流量比分别为 Ar:C₂H₂=5:1和 Ar:C₂H₂=5:2。







图 8 按不同气体流量比在铜板表面沉积 DLC 膜对基底的耐腐蚀性能的表面形貌图 (a-DLC 膜厚为 75nm, 气体流量比为 Ar:C₂H₂=5:1; b-DLC 膜厚为 75nm, 气体流量比 Ar:C₂H₂=5:2; c-DLC 膜厚为 150nm, 气体流量比 Ar:C₂H₂=5:1; d-DLC 膜 厚为 150nm, 气体流量比 Ar:C₂H₂=5:2)

采用同样的方法,计算 A 再带入到公式(1) 中可计算出不同气体流量下沉积的 DLC 膜的保护 评级,数据结果在表 3 中列出。

表 3 不同单体比例对腐蚀面积百分比

(A) 及保护评级(R_P)影响

单体的比例	DLC 厚度/nm	Α	$R_{\rm P}$
Ar:C ₂ H ₂ =5:1	75	33	1
	150	11	2
Ar:C ₂ H ₂ =5:2	75	22	2
	150	8	3

从表中可以看出沉积相同厚度的 DLC 膜, 不同 气体比例对其提高基底的耐腐蚀性能的影响不明 显,可能是因为所沉积的膜比较薄,但是也可基本 看出气体流量比 Ar:C₂H₂=5:2 的条件下沉积的 DLC 膜的耐腐蚀性能稍好。由图 3 的 Raman 谱图中可以 看出,乙炔相对含量增多,膜中金刚石特性更明显, 所以 DLC 膜的耐腐蚀性能可能与膜中金刚石特性 不同有关,金刚石特性越明显,DLC 膜的耐腐蚀性 能越好。

2) 电化学腐蚀分析

本电化学腐蚀是在 3.5% NaCl 溶液中进行测试,图 8 为未镀膜和己镀 DLC 膜的动电位极化曲线。 未镀膜和已镀 DLC 膜的腐蚀电位(*E*_{corr})和阴极电 流密度(*I*_P)在表 4 中列出,从中可以看出,已镀 DLC 膜的耐腐蚀性能有所提高,其随着 DLC 膜厚 度的升高有所提高,但随着 Ar 比例的增多而下降。



图 9 未镀膜和已镀 DLC 膜的铜板的动电位极化曲线 (DLC1-Ar:C₂H₂=5:1, DLC1 厚度=75nm; DLC2-Ar:C₂H₂=5:1, DLC2 厚度=150nm; DLC3-Ar:C₂H₂=5:2, DLC3 厚度=75nm; DLC4-Ar:C₂H₂=5:2, DLC 4 厚度=150nm)

表 4 未镀膜和已镀 DLC 膜的电位

いみ	阳极	由当	畜宓	唐	结里
	אוי רעי	-En	IL TL		

样品	$E_{\rm corr}/{ m mv}$	$I_{\rm p}/({\rm A/cm^2})$		
copper	-200	1.2×10^{-3}		
DLC1	-180	4.04×10^{-4}		
DLC2	-200	4.06×10 ⁻⁴		
DLC3	-180	3.60×10 ⁻⁴		
DLC4	-180	3.80×10 ⁻⁴		

和未镀膜的样品相比,已镀 DLC 膜的样品之所以 具有较低的电导率,是因为 DLC 膜本身的化学惰性, 其减少了样品表面电子转移和电流转换,这对电化学 腐蚀来说很重要^[15]。将表 4 结果和 sp³/sp²比例进行对 比发现,电导率和 DLC 膜的化学结构有关,即 sp³/sp² 比例,其比值越高,电导率越低。因此,样品镀有更 高 sp³/sp²比例的 DLC 膜,其具有更好的耐腐蚀性^[16]。

3 结论

以 C₂H₂为碳源, Ar 气为辅助气体,采用等离 子体化学气相沉积技术在不同基体表面制备了类金 刚石膜,通过对薄膜进行各种测试得到以下结论:

1) RF-PECVD 法制备的类金刚石薄膜中碳原子 主要以 sp³组态相互键合,并且随 Ar 气含量的增大, 类金刚石薄膜中 H 的含量逐渐降低, sp³键向 sp²键 转化,增大膜中 sp²键的相对含量;而且从薄膜表 面形貌分析 (AFM),薄膜的结构致密,表面光滑 并具有良好的均匀性。

2)由摩擦磨损性能分析可知,与空白载玻片相比,只要镀有较薄 DLC 膜(≤150nm)的载玻片的 摩擦系数就可大大降低,较好地改善其摩擦性能。

3)由盐雾腐蚀实验结果分析可知, 镀有 DLC 薄膜的金属铜板被腐蚀的面积明显减小, 能够提高 其耐腐蚀性能。

2011 年第 10 期 电气技术 37

参考文献

- [1] 石森淼.固体润滑材料[M].北京:化学工业出版社, 2000:1-3.
- P.D. Fleischauer, Tribology in the space environment[C]// New directions in tribology. Proceedings of the 1st World Tribology Congress. England: ImechE Pulishers, 1997:217-227.
- [3] A. Erdemir, C. Binda, C.Zuiiker, E. Savrum. Tribology of naturally-occurring boric acid films on boron carbide[J]. Surf.Coat Technol.1996(86-87):507-510.
- [4] Grill A, Patel V. Hard carbon coating with low optical absorption[J]. Appl Phys Lett, 1992(60) :2089.
- [5] Dischler B, Bubenzer A, Koidl P. Hard carbon coating with low optical absorption[J].Appl Phys Lett, 1983, 42(8):636-638.
- [6] Gill A. Cold Plasma in Materials Fabrication. New York: IEEE,1994: 236.
- [7] Kobayashi K, Yamamoto K, Mutsukura N. Sputtering characteristicsof diamond and hydrogenated amorphouscarbonfilms by r.f. plasma[J]. Thin Solid Films, 1989(185):71.
- [8] Andersson J, Erck R A. Erdemir A. Friction of diamondlike carbon films in different atomospheres[J]. Wear. 2003(254):1070-1075.
- [9] Weng-Tin wu, Min-Hsiung Hon. Thermal stability of diamond-like carbon films with added silicon[J]. Surface and Coatings Technology.1999(111): 134-140.
- [10] Camargo Jr S S, Santos R A, Baia Neto A L, et al. Structural modifications and temperature stability of

silicon in corporated diamond-like a-C:H films[J]. Thin Solid Films.1998(332): 130-135.

- [11] Angus J C, et al. Growth of diamond seed crystals by vapor deposition[J]. Journal of Applied Physics. 1968 (37):2915-2922.
- [12] Sanchez-Lopez J C, Erdemir A, Donnet C, 不同气氛 下摩擦导致的类金刚石涂层的结构转变[J]. 表面和 涂层技术, 2003(163-164): 444-450(英文版).
- [13] Mohrbacher H, Celis J P. Friction mechanisms in hydrogenised amorphous carbon coatings[J], Diamond and Related Materials, 1995(4): 1267-1270.
- [14] 杨莉,陈强. PECVD 法沉积类金刚石膜的研究
 [C]//2008 全国荷电粒子源、离子束学术会议论文集.
 武汉:中国电工技术学会,2008:146-152.
- [15] D.R. Annett, C. Schurer, G. Irmer, E. Muller, Electrochemical corrosion behavior of uncoated and DLC coated medical grade Co28Cr6Mo[J], Surface Coating Technology, 2004(177):830.
- [16] Sui J.H., Gao Z.Y. et al. DLC films fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition on the NiTi alloys for improving their corrosion resistance and biocompatibility [J], Materials Science and Engineering A, 2007(454):472.

作者简介

雷雯雯(1987-),女,硕士研究生,主要研究方向为等离子体化学 气相沉积。

(上接第2页)

要绝缘件配套。按行业通用标准,每台低压断路器 共需 4~5 件绝缘件制品,因此低压断路器专用绝缘 件市场规模与断路器市场规模的需求比例为 4.5:1。



专用绝缘件市场规模(万件)



2010年我国低压断路器专用绝缘件市场规模 超过 16000 万件,其中新能源发电用低压断路器 专用绝缘件市场规模约为 2438 万件。

随着国家智能电网建设加速,城市化建设、 电气化铁路建设、城市轨道建设和其他国家重大 工程项目持续稳定发展,我国用电量和装机容量 持续增长,断路器及相关配件行业将处于持续、 稳定、快速发展期,行业总体需求将进一步增加。