

专题：载能离子束技术

高功率脉冲磁控溅射技术制备掺氮类金刚石薄膜的磨蚀性能*

沈永青¹⁾²⁾ 张志强¹⁾²⁾ 廖斌¹⁾²⁾ 吴先映¹⁾²⁾
张旭^{1)2)†} 华青松¹⁾²⁾ 鲍曼雨³⁾

1) (北京师范大学核科学与技术学院, 北京 100875)

2) (北京市辐射中心, 北京 100875)

3) (北京金轮坤天特种机械有限公司, 北京 100083)

(2020年1月6日收到; 2020年2月14日收到修改稿)

掺氮类金刚石薄膜在生物应用中很有前景, 研究其摩擦和腐蚀的协同作用有很大的实际意义. 论文使用高功率脉冲磁控溅射 (high-power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 技术, 在奥氏体不锈钢和单晶硅片上以 Ar 气和氮气为前驱气体, 室温下制备了致密的掺氮类金刚石薄膜. 使用配备三电极电化学池的往复型摩擦磨损试验机, 在 Hank's 平衡盐溶液中研究了不同靶脉冲持续时间制备的薄膜的摩擦腐蚀性能, 并在滑动之前、期间和之后监测了薄膜的开路电位 (open circuit potential, OCP). 电化学工作站用于表征摩擦前薄膜的电化学行为. 结果表明: 60 μs 制备的掺氮类金刚石薄膜展示了优异的耐磨蚀性能, 其摩擦系数最低 (0.05) 且在摩擦阶段 OCP 显示了最高的稳定值 (39 mV), 这主要归功于其致密的结构和较大的表面能; 而 90 μs 下制备的薄膜由于可以形成交联结构的 sp^3 键含量明显下降, 从而导致薄膜孔隙率增加, 薄膜的抗腐蚀性下降, 在磨蚀过程中由于电解液在孔隙的腐蚀使得薄膜/基体的界面结合强度减弱, 在摩擦的综合作用下, 薄膜脱落, 发生失效.

关键词: 高功率脉冲磁控溅射, 掺氮类金刚石薄膜, 磨蚀, 腐蚀

PACS: 81.05.-t, 52.77.-j, 68.35.bd

DOI: 10.7498/aps.69.20200021

1 引言

将生物材料植入人体可以使其功能重构, 修复身体损伤, 提高生活质量. 在整形外科应用中, 人造关节包括轴承表面, 使材料经受滑动磨损, 且接触的表面需要浸没在体液中, 因此, 摩擦和腐蚀都是需要考虑的问题. 类金刚石碳 (diamond-like carbon, DLC) 涂层由于其独特的性质, 如高耐磨性、良好的生物相容性、高硬度和优异的耐腐蚀性

等, 有望成为生物医学应用 (如承重植入物, 例如膝盖和髋关节置换) 的候选材料. 近几年人们对可以用作生物材料的类金刚石碳膜越来越感兴趣. DLC 涂层中的残留应力水平高是其基材附着不足的主要原因. 研究证明, 掺入各种金属和非金属会改变 DLC 涂层的结构^[1], 其中氮掺杂到 DLC 涂层中会导致 sp^2 碳键增加, 进而引起残余应力释放并促进磨损性能^[2,3]. 此外, 氮掺杂的类金刚石碳膜 (N-DLC) 由于其优异的机械性能, 例如高硬度、红外透明性和低摩擦系数^[4,5], 而被认为可在生物

* 广东省重点领域研发计划 (批准号: 2019B090909002)、国家科技重大专项 (批准号: 2017-VII-0012-0108) 和国家自然科学基金联合基金 (批准号: U1865206) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangxu@bnu.edu.cn

相容性涂层的临床中广泛应用. 研究发现, 包括膜粗糙度, C 与 N 之间键的类型在内的因素在凝结时间和粘附血小板数量中起着重要作用^[6].

尽管在 DLC 涂层领域进行了广泛的研究, 但很少有人针对潮湿、水或润滑剂环境^[7-10]下的涂层磨损以及涂层的腐蚀协同作用进行研究. 摩擦腐蚀是在腐蚀性介质中的复杂摩擦学行为, 同时伴随着磨损和腐蚀, 从而导致材料变质或变形^[11]. 在生物材料的应用中, 高度腐蚀性的环境和人体对某些溶解产物的低耐受性限制了用于植入物的材料^[12]. 对于此类应用, 植入材料必须具有较高的抗摩擦腐蚀性能. 在水性环境中 (如在 NaCl 或其他模拟的生理溶液中) 进行的大多数工作都显示了薄膜发生灾难性故障^[7-10,13]. Manhabosco 和 Müller^[14] 研究了未处理的和 DLC 涂覆的 Ti6Al4V 合金在干燥环境和 PBS 溶液中的摩擦和腐蚀性能, 结果显示涂层能够提高合金的抗腐蚀性能, 但与干摩擦相比涂层在水溶液中寿命明显下降. Azzi^[15] 系统地研究了过渡层对 DLC 涂层在 Ringer's 溶液中的摩擦腐蚀行为, 其中电化学技术 (例如开路电位 (open circuit potential, OCP)) 用于评估耐蚀性, 结果发现溶液通过孔的渗透会导致薄膜分层. 关于 N-DLC 薄膜的研究多数集中于单一的耐磨性或者耐腐蚀性^[3,16,17], 而对于摩擦腐蚀的协同作用研究甚少. 作为潜在的生物应用材料, 研究氮掺杂类金刚石涂层的摩擦腐蚀行为是必要的.

氮掺杂类金刚石薄膜常使用等离子体增强化学气相沉积技术制备^[2,3,16]、磁过滤阴极真空弧技术^[18]以及直流磁控溅射 (direct current magnetron sputtering, DCMS) 技术^[17]. DCMS 被广泛用于涂层的沉积, 但其缺点是等离子体粒子的电离度非常低, 通常小于 1%, 容易产生多孔的微观结构^[19,20]. 而高功率脉冲磁控溅射 (high-power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 可以在短时间内向靶标施加一系列脉冲功率来产生具有高密度的高度电离的目标物质, 自从被 Kouznetsov 等^[21]提出以来, 作为一种重要的磁控溅射方法引起了研究人员的广泛兴趣. 对于 HiPIMS 技术, 以脉冲形式施加到目标的低占空比 (< 10%) 和频率 (< 10 kHz) 功率可以导致脉冲目标功率密度较低^[22]. 这种独特的设计不仅可以提高沉积密度、降低粗糙度和改善涂层的结晶度^[23], 还可以更直接地控制沉积过程. 但是目前使用 HiPIMS 技术制备掺氮类金刚薄

膜的研究还很少, 而脉冲持续时间等许多沉积参数在薄膜沉积过程中起重要因素, 因此使用 HiPIMS 技术制备优化的掺氮类金刚石薄膜是很有研究价值的. 在这项工作中, 使用 HiPIMS 技术在 AISI 304L 不锈钢基板和硅片上沉积了 N-DLC 涂层. 然后, 研究了不同的靶脉冲持续时间制备的 N-DLC 涂层结构、机械性能的演变与在 Hank's 平衡盐溶液中的摩擦腐蚀行为以及相应的机理.

2 实验细节

2.1 薄膜制备

使用 HiPIMS 技术在奥氏体的不锈钢 (AISI 304L) 和 (100) 单晶硅片衬底上沉积薄膜, 方法是在 Ar 和 N₂ 以 100 和 20 sccm 的流速溅射石墨靶 (纯度为 99.99%), 气体从真空腔的侧壁进入. 在沉积之前, 真空腔的基础压力低于 3×10^{-3} Pa, 工作压力为 0.45 Pa, 沉积过程在室温下进行. 衬底偏置电压为 -80 V (100 kHz 和 90% 占空比). 靶放电由内部内置的 HiPIMS 电源供电, 电源平均靶功率 P_m 为 3 KW, 实验改变靶脉冲持续时间, 变化范围是 30—90 μ s. 沉积时间为 30 min, 所有膜的厚度均为约 700 nm. 平均放电功率可以用以下公式计算:

$$P_m = f \int_0^w V_d(t) I_d(t) dt \quad (1)$$

其中, $V_d(t)$ 和 $I_d(t)$ 分别是瞬时放电电压和电流, f 是脉冲频率. 不同的脉冲持续时间会改变占空比.

2.2 分析方法

使用表面形态仪 (Talysurf 5 P-120) 测量沉积在衬底上的 N-DLC 涂层的厚度; 使用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800) 测试涂层沉积在 Si 片上的横截面; 使用 X 射线光电子能谱 (XPS, VGESCALABMK II) 分析 N-DLC 涂层的化学键状态. XPS 测试之前先用 Ar 气溅射 30 s, 去除表面的杂质和污染物. 通过使用原子力显微镜 (AFM, ToscaTM 400) 在轻敲模式下扫描尺寸为 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 区域面积来测量表面粗糙度, 并通过由 AFM 提供的 ToscaTM 分析软件计算均方根粗糙度 (root mean square, RMS). 硬度和弹性模量由纳米测试系统 (MML NenoTest P3) 在确定的压入深度下以连续的硬度测量模式测试, 压痕深度为薄膜厚度的 9%—10%, 从而消除衬底的影响.

在薄膜的不同区域测试了六个压痕求平均值. 使用卧式显微镜 (SK2911) 与微量进样计自组装的测量仪在去离子水和 Hank's 平衡盐溶液中测量接触角值. 使用微量进样针滴落溶液, 液滴在薄膜附近后, 缓慢接触薄膜而不是滴落到表面. 对于每个样品, 进行 5 次测量从而得到平均值来确定接触角值.

使用 CS300 电化学工作站在 Hank's 平衡盐溶液评估 N-DLC 膜和基体 304L 的腐蚀行为. 使用三电极测试动电位动极化曲线, 以沉积在 304L 基板上的涂层作为工作电极, 铂线圈作为辅助电极, 饱和甘汞 (SCE) 作为参比电极. 暴露的样品表面积为 0.5 cm^2 . 此外, 电位范围为 $-0.8 \sim 0.8 \text{ V}$ (vs SCE), 扫描速率为 1 mV/s .

磨蚀性能通过带有三电极的往复摩擦计 (MFT-EC4000) 在 Hank's 平衡盐溶液中进行测试. 摩擦测试在环境温度为室温、相对湿度为 40% 的环境中进行, 摩擦副为直径为 6 mm 的 Si_3N_4 球. 测试过程中加载力为 2 N, 往复频率为 1 Hz, 划痕长度为 5 mm, 测试时间为 30 min. 为了确保实验数据的可靠性, 每个样本至少要进行三个滑动测试. 划痕的形貌使用光学显微镜进行观测, 摩擦刮擦的横截面积通过表面形态仪测量. 在摩擦腐蚀试验中, 铂丝作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极. 实验之前, 将样品在 OCP 下浸没

30 min. 使用光学显微镜 (Carl Zeiss image A2m) 测量磨痕形貌.

3 结果与讨论

3.1 表面和截面形貌

图 1 显示了不同脉冲持续时间制备薄膜的横截面形貌, 所有涂层的厚度都约为 $0.7 \mu\text{m}$. 为了研究脉冲持续时间对 N-DLC 薄膜的影响, 未添加特别的过渡层, 在 -600 V 偏压下对衬底进行轰击处理来消除基体表面的杂质, 因此观察不到过渡层.

使用 AFM 测试薄膜的表面粗糙度, 图 2 显示了在脉冲持续时间为 $30 \sim 90 \mu\text{s}$ 制备的薄膜的 3D AFM 形貌. 为了获取更精确的粗糙度值, 至少测量了三个随机区域, 取其平均值. 从图 2 中可以看到, $30 \mu\text{s}$ 样品的表面粗糙度较大, $60 \mu\text{s}$ 制备的薄膜的表面比较平整、光滑. 而当脉冲持续时间为 $90 \mu\text{s}$ 时, 有一些尺寸较小的凸起分散地分布在薄膜表面. AFM 数据分析显示在 $30, 60$ 和 $90 \mu\text{s}$ 制备的薄膜的 RMS 分别为 $0.88, 0.63$ 和 0.83 nm .

3.2 键合结构

为了进一步研究薄膜的键合状态, 对 N-DLC 薄膜进行了 XPS 表征测试. 图 3 为在不同靶脉冲

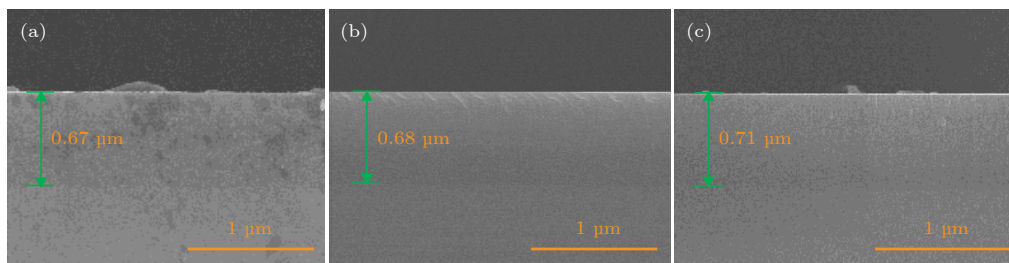


图 1 不同脉冲持续时间制备薄膜的横截面 SEM 图片 (a) $30 \mu\text{s}$; (b) $60 \mu\text{s}$; (c) $90 \mu\text{s}$

Fig. 1. Cross-sectional SEM images of the films deposited at different pulse durations: (a) $30 \mu\text{s}$; (b) $60 \mu\text{s}$; (c) $90 \mu\text{s}$.

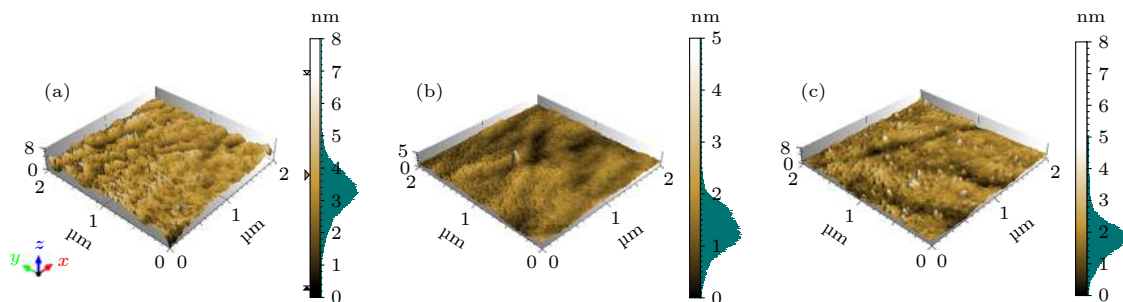


图 2 不同脉冲持续时间制备薄膜的 3D AFM 形貌 (a) $30 \mu\text{s}$; (b) $60 \mu\text{s}$; (c) $90 \mu\text{s}$

Fig. 2. AFM surface micrographs of the N-DLC films deposited at different pulse durations: (a) $30 \mu\text{s}$; (b) $60 \mu\text{s}$; (c) $90 \mu\text{s}$.

持续时间制备的薄膜的 C 1s 和 N 1s 拟合光谱, 从图 3 中可以看出 C1s 光谱包含的相关峰的范围在 284—289 eV. 结合能为 284.6, 285.3, 286.6 以及 288.2 eV 的位置分别对应 sp^2 C—C, sp^3 C—C, C—N 和 C=O 键 [24–26]. C=O 键是由真空腔室里面的少量氧气杂质与碳结合而形成的 [27]. N 1s 光谱包含五个峰, 峰位置分别在 398.3, 399.2, 400.1, 401.0 和 402.5 eV, 其中 398.3, 399.2, 400.1, 401.0 eV 位置的峰分别对应 N—C, N≡C, N=C 和 N=N 键 [24,26,27]. 而 402.5 eV 处的峰很可能是由非极性氮分子键引起的 [24,26,27]. 从图 3 可以看出, N 原子主要与 C 形成 C—N 键, 且 N≡C 键的含量随着脉冲持续时间的增加先降低后增加, N=N 键含量的变化则完全相反.

在类金刚石薄膜中, sp^3 C—C 键是薄膜的结构和性能的重要影响因素. 图 4 展示了 N-DLC 薄膜在不同靶脉冲持续时间下 C1s 光谱中各个键和的含量百分比, 由图 4 可以看出: 靶脉冲持续时间为 60 μ s 时, 薄膜的 sp^3 C—C 键所占的百分比在所有膜中最大, 约为 34%, 而 C—N 键百分比与其他两个膜相比是最小的, 约为 11.5%; 靶脉冲持续时间为 90 μ s 时, 薄膜的 sp^2 C—C 键百分比含量最大, 为 54.5%, C—N 键百分比含量也达到最大, 约为 15.7%; 随着脉冲持续时间增加, sp^3 C—C 键先增加后减小. 在沉积过程中, 辅助 N 离子的轰击导致膜中掺入了氮, 同时发生了沉积膜的溅射. 随着脉冲持续时间增加, N_2 气的离解率提高, 更多活性分子产生. 进而电离的氮离子增多, sp^2 键碳增加.

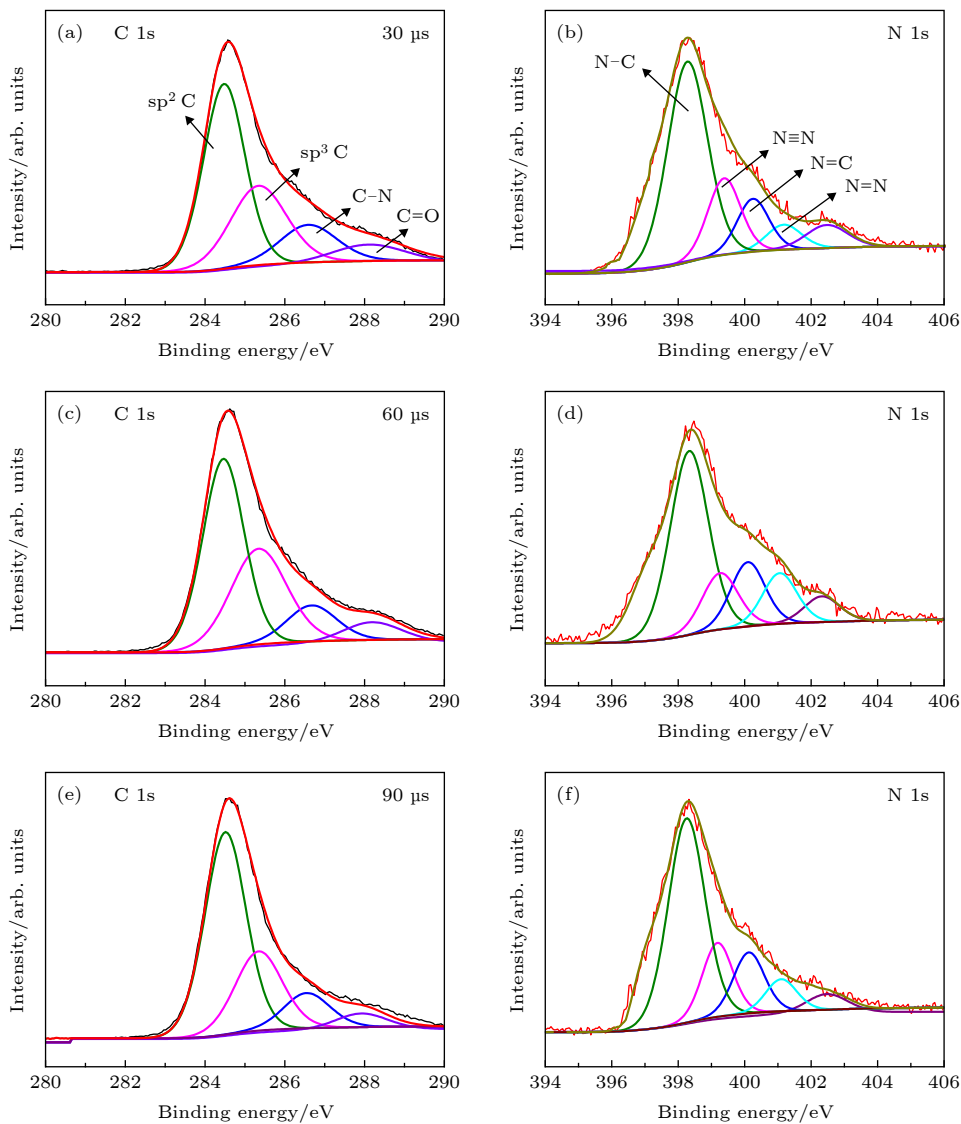


图 3 在不同脉冲持续时间制备的掺氮类金刚石薄膜的 XPS C1s 和 N1s 的拟合光谱 (a), (b) 30 μ s; (c), (d) 60 μ s; (e), (f) 90 μ s
 Fig. 3. XPS C1s and N1s spectra of the N-DLC films deposited at different pulse durations: (a), (b) 30 μ s; (c), (d) 60 μ s; (e), (f) 90 μ s.

以前的报道 [27–29] 表明增加 N 含量会增加膜中的 sp^2 键碳并减少 sp^3 键碳. 通常, 由于氮优先形成 π 键, 将氮引入碳网络会诱导产生新的 sp^2 位点并促进团簇的形成. 同时无定形的 CN_x 也会在沉积过程中形成, 在 CN_x 中的氮会稳定 sp^3 碳, 使得硬度增加, 同时有利于生物应用 [30]. 脉冲持续时间从 300 μs 增加到 60 μs 时, 薄膜中的 sp^3 键也增加, 同时 C–N 键含量降低, N=C 键含量增加; 脉冲频率继续增加到 90 μs 时, N 含量的增加使得薄膜中的 sp^2 键明显增加, 同时 C–N 键含量增加而 N=C 键含量降低.

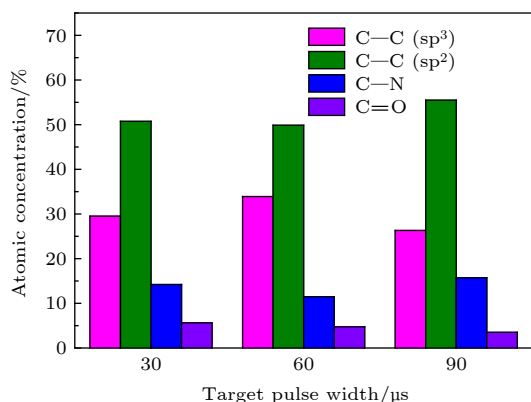


图 4 在不同靶脉冲持续时间制备的 N-DLC 薄膜的 XPS C1s 光谱的拟合结果
Fig. 4. The fitting result of the C1s spectra of the N-DLC films deposited at different pulse durations.

3.3 机械性能

不同脉冲持续时间制备涂层的纳米硬度和弹性模量显示在图 5(a) 中. 为了消除衬底对硬度的影响, 压痕深度取为 60 nm, 是涂层厚度的 9%–10%, 每个样品测试六个不同位置. 结果显示, 随着脉冲持续时间从 30 μs 增加 90 μs , 硬度 (弹性模量) 先从 10.81 (120.8) 增加到 12.21 (143.94), 然后又降低到 9.96 (109.98) GPa. H/E^* (E^* , 有效弹性模量) 和 H^3/E^{*2} 的结果图显示在图 5(b) 中. H/E^* 表征弹性应变与破坏强度, H^3/E^{*2} 比被认为 是表面塑性变形与滑动时接触载荷的响应, 与涂层的硬度有关 [31,32]. 高的 H/E 和 H^3/E^{*2} 比值通常可以提高涂层的耐磨性, 但同时也会导致高的摩擦学上的残余应力, 可能导致涂层的性能和耐久性受到限制, 这些还需要进一步深入研究 [32–34]. 从图 5(b) 可以看出, 在 60 μs 制备下的涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 比值最大. 硬度和弹性模量的变化主要与薄膜的

sp^3 键含量相关, 60 μs 制备的薄膜的 sp^3 键含量最高, 因此硬度最大; 而 90 μs 制备的薄膜的 sp^2 键含量明显增加, 使得薄膜的硬度较低.

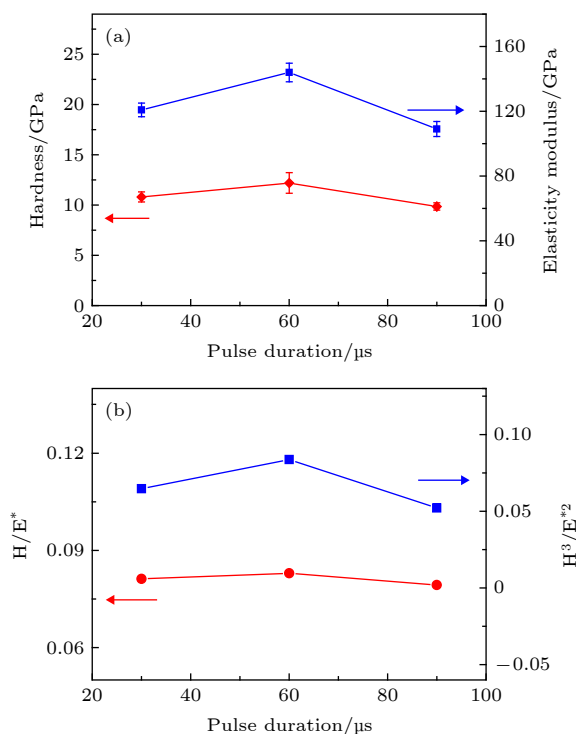


图 5 不同脉冲持续时间制备薄膜的机械性能 (a) 纳米硬度和弹性模量; (b) H/E^* 和 H^3/E^{*2}
Fig. 5. Mechanical properties of the N-DLC films deposited at different pulse durations: (a) Hardness and elasticity modulus; (b) H/E^* and H^3/E^{*2} .

3.4 抗腐蚀和磨蚀性能

图 6 显示了 Hank's 平衡盐混合溶液涂层和不锈钢的动电位极化曲线. 选择极化电阻 (R_p) 和腐蚀电流密度 (i_{corr}) 来评估抗腐蚀能力. 低的腐蚀电

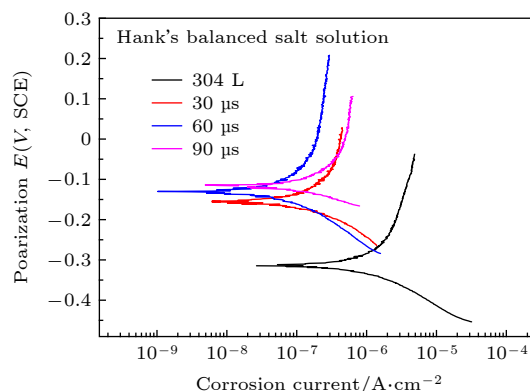


图 6 N-DLC 膜和不锈钢衬底浸入 Hank's 平衡盐混合溶液中的动电位极化曲线
Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves of the N-DLC films and substrate immersed in Hank's solution.

表 1 不锈钢衬底和 N-DLC 膜的动电位极化曲线的拟合结果
Table 1. The fitting results of the potentiodynamic polarization curves of the N-DLC films and substrate.

样品	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	b_a/mV	b_c/mV	$R_p/\Omega\cdot\text{cm}^2$	P
304 L	-0.31	1.69×10^{-6}	323.47	117.75	2.21×10^7	—
30 μs	-0.15	9.87×10^{-8}	289.51	119.61	3.72×10^8	0.042
60 μs	-0.13	7.65×10^{-8}	408.84	113.72	5.05×10^8	0.026
90 μs	-0.12	1.55×10^{-7}	298.24	82.91	2.05×10^8	0.079

流密度和高的极化电阻值表示材料具有良好的防腐能力 [35]. 表 1 中列出了腐蚀电压、腐蚀电流密度、极化电阻、阳极或阴极 Tafel 斜率 (b_a 或 b_c) 和腐蚀速率的测量值. 使用 Stern-Geary 方程 [36] 计算 R_p :

$$R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.303 \times i_{\text{corr}}(b_a + b_c)} \quad (2)$$

孔隙率对涂层电化学性能有很大影响, 是评估 DLC 膜防腐效果的最重要参数之一. 可使用经验公式 [37] 通过电化学测量估算涂层的总孔隙率:

$$P = (R_{\text{pm}}(\text{substrate})/R_{\text{p}}(\text{coating-substrate})) \times 10^{-|\Delta E_{\text{corr}}/b_a|}, \quad (3)$$

其中, R_{pm} 是衬底的极化电阻, R_p 是涂层的极化电阻, ΔE_{corr} 是涂层和裸露基体的腐蚀电位之间的电位差, 而 b_a 是衬底阳极的 Tafel 斜率.

从动电位极化曲线的拟合结果可以看到 (表 1), 裸露的不锈钢衬底的腐蚀电位大约为 -0.31 V, 腐蚀电流密度为 $1.69 \times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 极化电阻为 $2.21 \times 10^7 \Omega\cdot\text{cm}^2$. 相比不锈钢衬底, 涂层展示了更好的电化学性能, 因为涂层的腐蚀电流密度降低接近两个数量级, 因此, 涂层可以提高基体在 Hank's 平衡盐混合溶液的抗腐蚀性能. 不同靶脉冲持续时间制备的含氮类金刚石薄膜的抗腐蚀性能也显示在表 1 中, 随着脉冲持续时间从 30 增加到 90 μs , 各腐蚀电流密度分别为 9.87×10^{-8} , 7.65×10^{-8} 以及 $1.55 \times 10^{-7} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 极化电阻分别为 3.72, 5.05, $2.05 \times 10^8 \Omega\cdot\text{cm}^2$. 结果表明, 脉冲持续时间为 60 μs 时, 涂层的耐腐蚀性最好, 包括最低的腐蚀电流密度、最大极化电阻, 且涂层的总孔隙率也是最小的, 其值为 0.026. DLC 膜中的孔隙率水平是影响膜的耐腐蚀性的重要因素. 膜中孔隙的形成与 sp^3 键的含量有关, 因为 sp^3 键可以形成交联结构, 随着氮的引入, N-DLC 膜劣化的交联结构使得膜中孔隙率增加, 从而降低了膜的耐腐蚀性. 因此在脉冲频率为 90 μs 时制备的 N-DLC 薄膜抗

腐蚀性能最低.

现在有多种测量技术可以评估材料的摩擦腐蚀行为. 其中, OCP 被认为是基板和薄膜材料相对于参比电极的电耦合电位. OCP 测量可用于原位追踪电解溶液中 DLC 涂层表面的退化. 图 7(a) 展示了摩擦腐蚀试验的电解池简图. 图 7(b) 显示了摩擦腐蚀测试中的操作顺序. 首先, 为了在测量前建立稳定的 OCP, 所有测试样品在 Hank's 平衡盐混合溶液中浸泡 30 min, 之后分为三个阶段: 第一阶段, 在摩擦腐蚀试验开始之前, 样品在电解池中继续浸泡 10 min, 记录此过程中的 OCP, 在本实验中, 10 min 后所有样品的 OCP 均达到一个稳定值, 此时样品上无加载力, 对磨球和实验样品没有接触. 第二阶段为摩擦磨损阶段, 此时样品在 2 N 的加载力下, 以 1 Hz 的频率进行往复摩擦实验, 时间为 30 min, 在这个过程中记录 OCP 和摩擦系数的变化. 第三阶段是摩擦磨损实验结束后的 10 min, 摩擦磨损结束后, 卸载加载力, 关闭电机, 这是薄膜的自修复过程, 记录此过程的 OCP.

不同脉冲持续时间下 N-DLC 薄膜的 OCP 和摩擦系数随滑行时间的变化以及磨痕的光学图片显示在图 8 中. 从图 8 中可以看到, 脉冲持续时间为 30 μs 时, N-DLC 薄膜的 OCP 在第一阶段达到一个稳定值, 约为 170 mV, 表明薄膜表面达到了稳定的电化学状态. 在第二阶段, 开始摩擦后, OCP 迅速下降, 随后继续缓慢下降, 在这个过程中摩擦系数在 0.08 上下微弱震荡. 当滑行时间为 29 min 时, 摩擦系数下降到 0.06 之后保持稳定, 值得注意的是相应的 OCP 也开始达到稳定值 30 mV. 在第三阶段, 当卸载加载力、关闭电机时, OCP 首先急剧增加, 然后逐渐返回到稳态值. 60 μs 制备的 N-DLC 薄膜与 30 μs 的变化基本相似, 在第一阶段 OCP 达到稳定值 172 mV. 在第二阶段, OCP 随着摩擦开始先快速下降, 随后缓慢下降后很快达到稳定值 39 mV 且摩擦系数达到稳定值 0.05. 在第三阶段 OCP 逐渐返回到稳态值. 脉

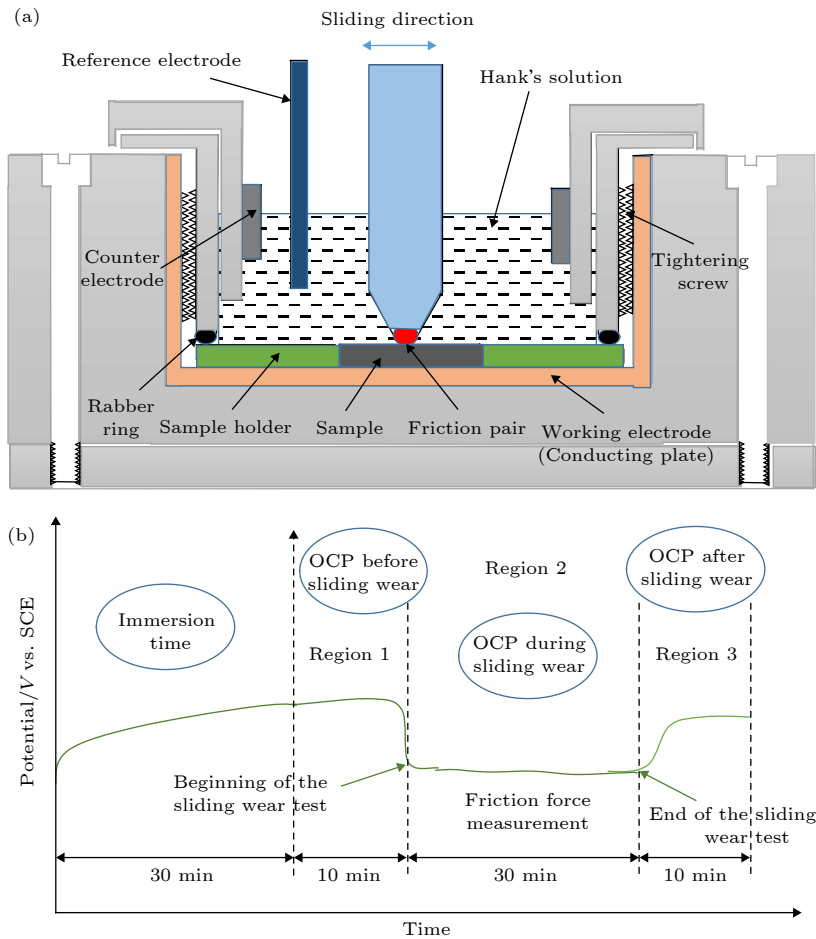


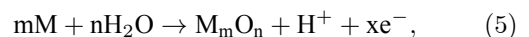
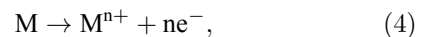
图 7 (a) 摩擦腐蚀试验的电解池结构示意图; (b) 摩擦测试中按 OCP 进程操作顺序

Fig. 7. (a) The structure diagram of electrolytic cells used for tribocorrosion tests; (b) sequence of operations during the tribocorrosion test illustrated by the OCP evolution.

冲持续时间为 90 μs 时, 第一阶段同前两个阶段一样, 薄膜表面达到了稳定的电化学状态. 而第二阶段, 薄膜在摩擦进行 20 min 以后, 摩擦系数突然增加, 随后, 摩擦系数开始剧烈震荡, 同时 OCP 迅速下降, 持续下降直到第二阶段结束. 第三阶段, 关闭电机以后, 电势迅速增加到一个稳定值, 从图 8 可以看出, 其值明显低于第一阶段的稳定 OCP. 其中 60 μs 下薄膜滑动前稳定的 OCP 和第二阶段摩擦结束时的 OCP 的电位差值最小, 且稳定的 OCP 最大. 而脉冲持续时间为 90 μs 薄膜的 OCP 差最大. 所有涂层的摩擦系数在 0.05—0.08, 显示了较低的摩擦系数, 这主要与涂层的高 sp^2 键有关.

第二阶段, 在摩擦开始后, 所有样品的 OCP 都有一个突然的下降, 这可能与机械磨损的综合作用、摩擦接触的几何形状从“球面”变到“凹面”有关^[38]. 在此阶段, 摩擦系数与 OCP 的变化是

一致的, 对于 60 μs 下制备的 N-DLC 薄膜, 摩擦系数在整个摩擦过程中几乎是稳定不变的 (大约 0.05), 其对应的 OCP 也几乎保持不变 (39 mV). 对于 90 μs 的 N-DLC 薄膜, 开始摩擦系数保持低的数值 (0.06—0.075), 随后, 摩擦系数突然剧烈增加, 然后一直保持较大的震荡, 暗示薄膜磨损失效. 图 8 也显示了磨痕的光学图片, 从图 8 可以看出, 90 μs 制备的涂层在磨痕位置发生脱落, 摩擦过程中摩擦系数的突然增加和 OCP 的突然下降是由于薄膜的裂纹产生或脱落, 随后在摩擦和腐蚀的共同作用下, 薄膜开始大面积脱落导致的. 结束摩擦后, OCP 的迅速增加则是由于裸露金属的再钝化, 最后表面达到一个稳定状态造成的. 其对应的大的 OCP 差值也是由于薄膜脱落造成的. 裸露基体表面钝化氧化膜是通过以下反应形成的^[39]:



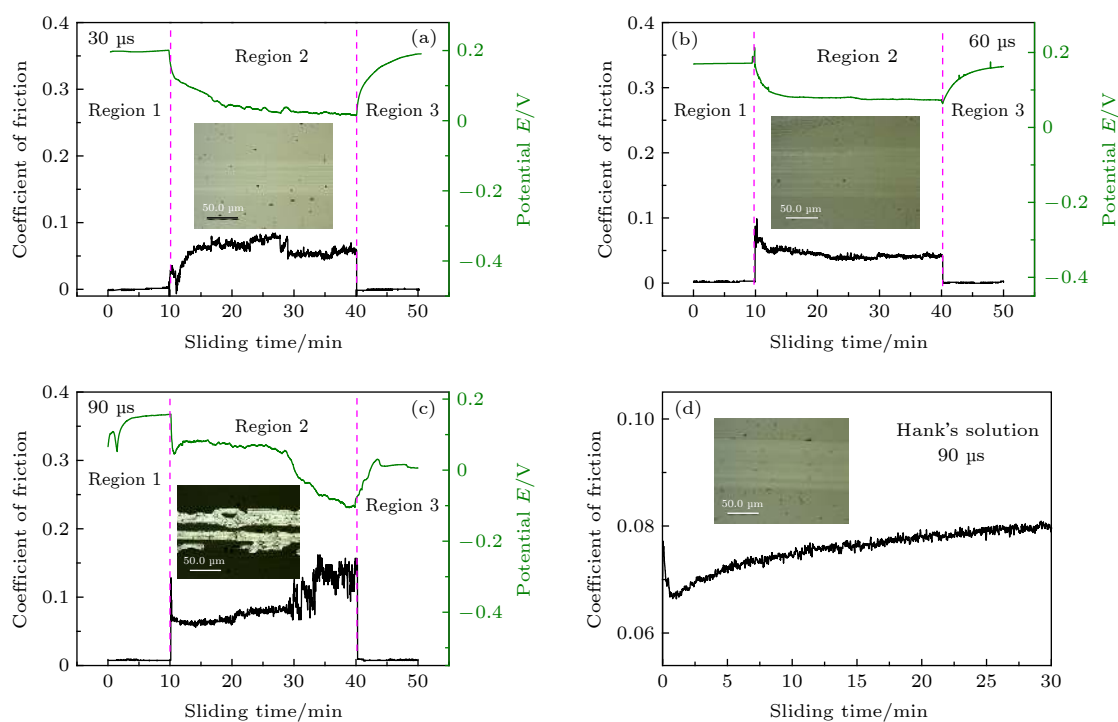


图 8 (a)–(c) 磨蚀实验中 OCP 和摩擦系数随着滑行时间的变化以及磨痕的光学图片; (d) 摩擦实验中 90 μs 制备膜的摩擦系数和磨痕图

Fig. 8. (a)–(c) The changes of OCP and coefficient of friction as a function of sliding times and the inserted optical micrographs of tribocorrosion tracks for coatings; (d) the normal coefficient of friction and micrographs of wear tracks.

其中, M 代表不锈钢基体里面的金属材料, 主要是 Cr 和 Fe.

值得注意的是, 60 μs 薄膜具有最低的摩擦系数 0.05, 结合其最小的 OCP 差和稳定状态最高的 OCP, 可以得出 60 μs 薄膜在所有样品中的抗磨蚀能力最好. 图 8 磨痕图也显示, 30 和 60 μs 磨痕很浅, 磨损量较小, 尤其 60 μs 样品, 几乎没有犁形磨痕产生, 这也与前面的膜机械性能一致. 在摩擦过程, Hank's 溶液也起到了润滑液的作用, 通过带走磨屑减缓磨损^[37].

为了进一步分析 90 μs 制备的涂层在磨痕位置的脱落机理, 使用往复型摩擦磨损机在 Hank's 溶液中进行摩擦实验, 不加三电极, 其他实验条件与磨蚀实验一致. 90 μs 下制备的涂层摩擦系数和磨痕的光学图如图 8(d) 所示, 结果表明, 涂层在经过 30 min 的摩擦实验后, 摩擦系数趋于稳定, 磨痕处薄膜没有出现脱落, 本实验中单独的电化学和摩擦实验中, 涂层均无分层和脱落产生. 因此在磨蚀过程中涂层的失效是由机械磨损和化学腐蚀的共同作用造成的. Manhabosc 等^[14] 发现孔隙率对涂层电化学性能有很大影响, 即使涂层存在低指数的孔隙率, 也可以促进水和侵蚀剂通过涂层的扩

散, 这可能导致涂层局部腐蚀发生起泡和分层现象. Park 等^[9] 证明了孔隙率的降低可以延长水环境中涂层的寿命. Drees 等^[7] 认为在腐蚀环境中涂层的失效是由于负载和腐蚀环境的同时作用而导致基材和涂层之间的粘合性丧失导致的, 并且通过降低孔隙率可以改善涂层的寿命. DLC 膜中的孔隙率允许电解质渗透到衬底, 并且渗透的电解质中的电化学活性物质可能导致涂层局部腐蚀发生起泡从而对衬底产生侵蚀. 由前面的 XPS 和电化学分析可得, 90 μs 制备的薄膜氮含量的增加使可以形成交联结构的 sp^3 键结构较少, 进而引起薄膜中的孔隙率增加. 由于孔隙率较大, 磨蚀过程中在膜中形成孔, Hank's 平衡盐混合溶液渗入孔中并导致电化学腐蚀. 通过连接相邻孔, 孔的生长在摩擦和腐蚀期间形成微裂纹. 然后, 裂纹沿着界面传播, 薄膜与基体无特别过渡层, 最终, 裂纹扩展逐渐通向基底, 导致界面在局部电蚀作用下强度下降. 越来越多的电解质被困在薄膜和基材之间的破坏区域内部, 从而导致涂层与基体的界面结合力下降, 同时涂层可能产生微破裂. 这一结果与 Drees 等^[7,9,14] 的研究一致. 因此, N-DLC 薄膜在溶液中的摩擦滑动过程中出现分层的主要原因是溶液通过孔隙渗

透减弱了涂层与界面的结合力, 同时在机械磨损作用下加速了涂层的脱落. 因此涂层严重的失效是由机械磨损和化学腐蚀的共同作用产生的.

3.5 接触角

为了进一步分析不同脉冲持续时间制备的 N-DLC 的摩擦磨损性能, 测量了涂层在去离子水和 Hank's 溶液中的接触角. 接触角在材料的一些应用中是重要因素, 例如生物材料, 通常无掺杂的类金刚石薄膜的接触角范围大概为 60° 到 80° , 主要受制备工艺和参数的影响^[40], 同时因为与表面能相关, 因此被用来侧面反映表面能的大小. 图 9 显示了去离子水和 Hank's 溶液滴到 N-DLC 薄膜表面后接触角的形貌图, 接触角数值是进行五次测试的平均值. 表面能与接触角的大小是负相关的^[41], 高

的表面能对应小的接触角. 通常越小的接触角表明液体和表面更好的润湿性能, 从而可以提高溶液的润滑影响. 从图 9 可以看出接触角随着脉冲持续时间增加先减小后增大. 靶脉冲持续时间为 $30\ \mu\text{s}$ 时, 制备的薄膜在去离子水中接触角最大, 其值为 75.4° . 而在 Hank's 盐溶液中, 所有样品的接触角都明显减小, 但是随着脉冲持续时间的变化, 接触角大小的变化规律相同. 薄膜均在脉冲持续时间为 $60\ \mu\text{s}$ 时显示了最小的接触角, 在去离子水中和 Hank's 盐溶液中分别为 66.9° 和 48.6° , 这意味着在 $60\ \mu\text{s}$ 下制备的薄膜与其他条件下制备的样品相比有最大的表面能, 因此有更好的润湿性能, 有利于产生低摩擦系数. 接触角结果进一步解释了脉冲持续时间为 $60\ \mu\text{s}$ 时, 产生了低的摩擦系数.

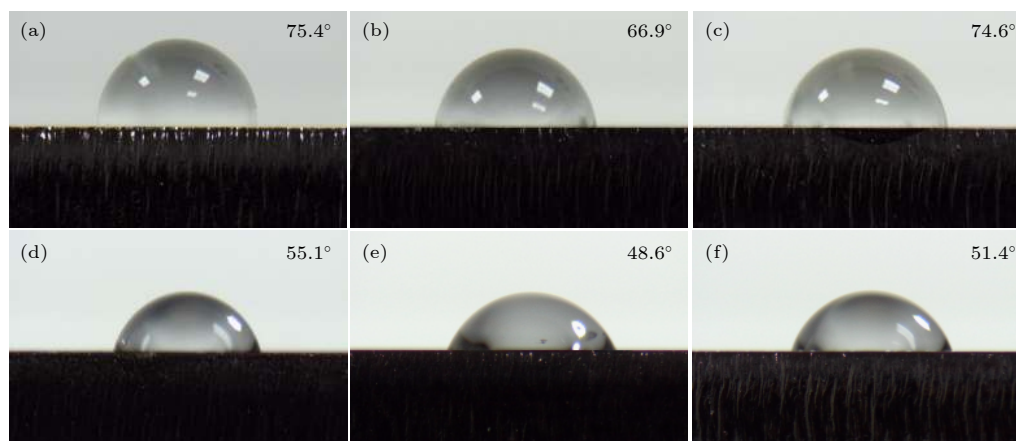


图 9 不同靶脉冲持续时间下制备的 N-DLC 薄膜在去离子水 (a)—(c) 和 Hank's 溶液 (d)—(f) 滴到表面中的接触角形貌 (a), (d) $30\ \mu\text{s}$; (b), (e) $60\ \mu\text{s}$; (c), (f) $90\ \mu\text{s}$

Fig. 9. The contact angle of films: the morphologies of deionized water (a)—(c) and Hank's solution (d)—(f) droplets on the surfaces: (a), (d) $30\ \mu\text{s}$; (b), (e) $60\ \mu\text{s}$; (c), (f) $90\ \mu\text{s}$.

4 结 论

本文使用 HiPIMS 技术沉积奥氏体不锈钢, 并在 (100) 单晶硅片上以 Ar 和 N_2 气为前驱气体成功制备了掺氮类金刚石薄膜. 分析测试了不同靶脉冲持续时间制备的 N-DLC 的形貌、结构、硬度和抗腐蚀性能. 同时也测试了沉积膜在 Hank's 平衡盐溶液中的摩擦腐蚀行为. 主要有以下结论:

1) 随着脉冲持续时间从 $30\ \mu\text{s}$ 增加到 $90\ \mu\text{s}$, N-DLC 薄膜的 sp^3 键含量先增加后稳定再增加. 靶脉冲持续时间为 $60\ \mu\text{s}$ 时薄膜的 sp^3 C—C 键所

占的百分比在所有膜中最大, 约为 34%, 而 C—N 键百分比与其他两个膜相比是最小的, 约为 11.5%. 且此时薄膜表面致密光滑, RMS 为 $0.63\ \text{nm}$.

2) 涂层的动电位极化结果显示, 随着脉冲持续时间从 $30\ \mu\text{s}$ 增加到 $90\ \mu\text{s}$, 涂层的抗腐蚀性能先增加后降低, 其中 $60\ \mu\text{s}$ 制备的 N-DLC 涂层抗腐蚀性能最好, 最大腐蚀电流密度为 $7.65 \times 10^{-8}\ \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, 且此时涂层的孔隙率最低为 0.026.

3) 在磨蚀过程中, 摩擦系数与 OCP 的变化是一致的, 稳定的摩擦系数对应着稳定的 OCP. 在 Hank's 平衡盐溶液中脉冲持续时间为 $60\ \mu\text{s}$ 的 N-DLC 涂层, 因为其薄膜结构致密, 表面平整光滑,

孔隙率低且在 Hank's 溶液中接触角小等综合作用下显示出了最好的摩擦腐蚀性能, 平均摩擦系数为 0.05, 稳定的 OCP 为 39 mV. 其中 Hank's 溶液也起到了润滑液的作用.

4) 脉冲持续时间为 90 μs 时, 在磨蚀过程中磨痕处薄膜出现脱落. 主要原因是 N 含量的增加使得可以形成交联结构的 sp^3 键含量明显下降, 薄膜孔隙率增加, 抗腐蚀性下降. 孔隙在磨蚀中可以形成孔, 加强电化学腐蚀使得涂层界面结合减弱. 涂层严重失效是在机械磨损和化学腐蚀的共同作用下产生的, 孔隙减弱了界面的结合强度, 在磨损作用下涂层加速脱落、失效.

参考文献

- [1] Tyagi A, Walia R S, Murtaza Q, Pandey S M, Bajaj B 2019 *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **78** 107
- [2] Corona-Gomez J, Shiri S, Mohammadtaheri M, Yang Q 2017 *Surf. Coat. Technol.* **332** 120
- [3] Son M J, Zhang T F, Jo Y J, Kim K H 2017 *Surf. Coat. Technol.* **329** 77
- [4] Wang C, Yang S, Zhang J 2008 *J. Non. Cryst. Solids* **354** 1608
- [5] Muhl S, Mendez J M 1999 *Diam. Relat. Mater.* **8** 1809
- [6] Zheng C L, Cui F Z, Meng B, Ge J, Liu D P, Lee I S 2005 *Surf. Coat. Technol.* **193** 361
- [7] Dress D, Celis J P, Dekempeneer E, Meneve J 1996 *Surf. Coat. Technol.* **85-86** 575
- [8] Ronkainen H, Varjus S, Holmberg K 1998 *Wear* **222** 120
- [9] Park S J, Lee K R, Ahn S H, Kim J G 2008 *Diam. Relat. Mater.* **17** 247
- [10] Ohana T, Nakamura T, Suzuki M, Tanaka A, Koga Y 2004 *Diam. Relat. Mater.* **13** 1500
- [11] Lü Y, Li J, Liu X, Li H, Zhou H, Chen J 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 3864
- [12] Cheng H C, Chliou S Y, Liu C M, Lin M H, Chen C C, Ou K L 2009 *J. Alloy. Compd.* **477** 931
- [13] Kim D H, Kim H E, Lee K R, Whang C N, Lee I S 2002 *Mater. Sci. Eng. C* **22** 9
- [14] Manhabosco T M, Müller I L 2009 *Tribol. Lett.* **33** 193
- [15] Azzi M, Paquette M, Szpunar J A, Klemberg-Sapieha J E, Martinu L 2009 *Wear* **267** 860
- [16] Sharifahmadian O, Mahboubi F 2019 *Ceram. Int.* **45** 16424
- [17] Guerino M, Massi M, Maciel H S 2003 *Microelectron. J.* **34** 639
- [18] Bootkul D, Supsermpol B, Saenphinit N, Aramwit C, Intarasiri S 2014 *Appl. Surf. Sci.* **310** 284
- [19] Ricard A, Nouvellon C, Konstantinidis S, Dauchot J, Wautelet M, Hecq M 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 1488
- [20] Christou C, Barber Z H 2000 *J. Vac. Sci. Technol. A* **18** 2897
- [21] Kouznetsov V, Macak K, Schneider J M, Helmersson U, Petrov I 1999 *Surf. Coat. Technol.* **122** 290
- [22] Sarakinos K, Alami J, Konstantinidis S 2010 *Surf. Coat. Technol.* **204** 1661
- [23] Alami J, Sarakinos K, Uslu F, Wuttig M 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 015304
- [24] Wu Z R, Zhang M, Cui F Z 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 5710
- [25] Bouchetfabre B, Lazar G, Ballutaud D, Godet C, Zellama K 2008 *Diam. Relat. Mater.* **17** 700
- [26] Ujvári T, Szikora B, Tóth A, Mohai M, Bertóti I 2002 *Diam. Relat. Mater.* **11** 1200
- [27] Gago R, Jiménez I, Cáceres D, Agulló-Rueda F, Sajavara T, Albella J M, Climent-Font A, Vergara I, Räisänen J, Raithala E 2001 *Chem. Mater.* **13** 129
- [28] Ferrari A, Rodil S, Robertson J 2003 *Phys. Rev. B* **67** 155306
- [29] Wei S, Shao T, Peng D 2010 *Diam. Relat. Mater.* **19** 648
- [30] Niu L F, Zhang S J, Li D J, Zhang J K, Yang S G, Tian Z, Huang Z G, Zhang H L J 2001 *Adhes. Sci. Technol.* **15** 1121
- [31] Matthews A, Franklin S, Holmberg K 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 5463
- [32] Philippon D, Godinho V, Nagy P M, Delplancke-Ogletree M P, Fernández A 2011 *Wear* **270** 541
- [33] Beake B D, Vishnyakov V M, Valizadeh R, Colligon J S 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 1392
- [34] Ou Y X, Chen H, Li Z Y, Lin J, Lei M K 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 5166
- [35] Martini E M A, Muller I L 2000 *Corros. Sci.* **42** 443
- [36] Parfenov E V, Yerokhin A L, Matthews A 2007 *Thin Solid Films* **516** 428
- [37] Matthes B, Broszeit E, Aromaa J, Ronkainen H, Hannula SP, Leyland A, Matthews A 1991 *Surf. Coat. Technol.* **49** 489
- [38] Pu J, Wang J, He D, Wan S 2016 *Surf. Interface Anal.* **48** 360
- [39] Stansbury E E, Buchanan R A 1981 *ASM International (USA: Materials Park, OH)* p55
- [40] Písařík P, Mikšovský J, Remsa J, Zemek J, Tolde Z, Jelínek M 2018 *Appl. Phys. A* **124** 85
- [41] Wang Y, Wang L, Wang S C, Zhang G, Wood R J K, Xue Q 2010 *Tribol. Lett.* **40** 301

SPECIAL TOPIC — Carrying ion beam technology

Tribocorrosion performance of Nitrogen-doped diamond like carbon coating by high power impulse magnetron sputtering technique*

Shen Yong-Qing¹⁾²⁾ Zhang Zhi-Qiang¹⁾²⁾ Liao Bin¹⁾²⁾ Wu Xian-Ying¹⁾²⁾
 Zhang Xu^{1)2)†} Hua Qing-Song¹⁾²⁾ Bao Man-Yu³⁾

1) (*Key Laboratory of Beam Technology and Materials Modification of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

2) (*Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China*)

3) (*Beijing Jinlunkuntian Special Machine Co., Ltd., Beijing 100083, China*)

(Received 6 January 2020; revised manuscript received 14 February 2020)

Abstract

Nitrogen-doped diamond like carbon film is promising in biological applications, studying the synergistic tribocorrosion performance is indispensable. In this paper, Nitrogen-doped diamond like carbon films were deposited on AISI 304L austenitic stainless steels and Si substrate by using the high power impulse magnetron sputtering technique using Ar and N₂ as precursors at room temperature. The effect of target pulse duration on the structure, mechanical properties, corrosion resistance and tribocorrosion properties in Hank's equilibrium salt solution and the corresponding mechanism were studied. The results of scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and nano-hardness test showed that the nitrogen-doped diamond like carbon coatings prepared at a target pulse duration of 60 μs showed the sp³ bonding content of 33.9% with the hardness of 12.4 GPa and the root mean square roughness of 0.63 nm. With the increase in pulse duration to 90 μs, the sp² bonding increased, meanwhile the surface roughness increased. The results of potentiodynamic polarization indicated that the Nitrogen-doped diamond like carbon coating prepared at 60 μs had best corrosion resistance with the corrosion current density of 7.65×10^{-8} A·cm⁻². The effect of the target pulse duration on tribocorrosion behaviour of the Nitrogen-doped diamond like carbon coating was investigated in Hank's solution by a reciprocating tribometer equipped with a three-electrode electrochemical cell. The coatings at 60 μs exhibited excellent tribocorrosion properties with high open circuit potential of 39 mV, low COF of 0.05 without pitting corrosion due to high corrosion resistance, low contact angle and dense microstructure. The results indicated that corrosion can be accelerated by friction, but it also affect the mechanical properties of the Nitrogen-doped diamond like carbon coatings. The increase in pulse duration to 90 μs, leading to the reduction of sp³ bonds which can form a cross-linking structure. The degraded cross-linking structure decreased the corrosion resistance of the coating via the increased porosity in the coating, which weakened the interfacial strength of the coating, and ultimately led to failure of the coating under the action of wear.

Keywords: high power impulse magnetron sputtering, Nitrogen-doped diamond like carbon coating, tribocorrosion behavior, corrosion

PACS: 81.05.-t, 52.77.-j, 68.35.bd

DOI: 10.7498/aps.69.20200021

* Project supported by the Guangdong Province Key Area R&D Program, China (Grant No. 2019B090909002), the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2017-VII-0012-0108), and the Program of Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1865206).

† Corresponding author. E-mail: zhangxu@bnu.edu.cn