

不锈钢表面防护 TiC/a-C:H 纳米复合薄膜的耐腐蚀性能*

周升国, 刘 龙, 王跃臣, 刘正兵, 马利秋

(江西理工大学材料科学与工程学院, 赣州 341000)

摘要 采用直流反应磁控溅射技术在 304 不锈钢表面沉积 TiC/a-C:H 纳米复合薄膜, 并研究了 TiC/a-C:H 纳米复合薄膜对不锈钢耐腐蚀性能的影响。通过扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)观察, 结果表明薄膜表面光滑且薄膜结构均匀致密。Raman 光谱和 XRD 测试结果表明, 薄膜具有纳米晶 TiC 镶嵌非晶碳基质的典型纳米复合微结构。通过测量薄膜的静态接触角分析薄膜的润湿性, 不锈钢表面沉积 TiC/a-C:H 纳米复合薄膜后疏水性能明显提高, 水接触角高达 98°。电化学腐蚀测试结果表明, 不锈钢表面沉积 TiC/a-C:H 纳米复合薄膜体系在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中自腐蚀电位约为 -0.09 V, 腐蚀电流密度为 $2.43 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 与无薄膜防护的裸露不锈钢相比, 其耐腐蚀性能得到明显改善。

关键词 磁控溅射 TiC/a-C:H 疏水性 耐腐蚀性

中图分类号: TH117.3 文献标识码: A

Corrosion Resistance of Nanocomposite TiC/a-C:H Film Deposited on Stainless Steel

ZHOU Shengguo, LIU Long, WANG Yuechen, LIU Zhengbing, MA Liqiu

(School of Material Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000)

Abstract Nanocomposite TiC/a-C:H film was synthesized on 304 stainless steel by DC reactive magnetron sputtering technology. The influence of TiC/a-C:H film on the corrosion resistance of stainless steel has been studied. The observation of scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) photographs show that TiC/a-C:H film is continuous, smooth and compact. The structure of the film determined by Raman and XRD presents nanocrystallites/amorphous microstructure which has TiC nano-particles in the amorphous carbon matrix. The wettability of the film and 304 stainless steel were examined by the contact angle measurement. The results show that the hydrophobicity of 304 stainless steel coated TiC/a-C:H film is obviously improved, whose water-contact angle increases to 98° from 77°. The results of electrochemical corrosion tests indicate that TiC/a-C:H film prepared by the DC reactive magnetron sputtering technology has better corrosion-resistance performance compared to 304 stainless steel. The free corrosion potential in 3.5 wt% NaCl solution is -0.09 V and the corrosion current density is $2.43 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. The corrosion performance is prior to that of the sample uncoated TiC/a-C:H film.

Key words magnetron sputtering, TiC/a-C:H, hydrophobicity, corrosion resistance

0 引言

不锈钢自问世以来, 因其具有良好的耐蚀性、抗氧化性及成型性等备受人们关注, 并广泛应用于医疗、家庭耐用消费品、建筑、汽车零部件、石油、化工和海洋工程等领域, 在国民经济中占有相当重要的地位^[1,2]。但在某些特定条件下不锈钢容易腐蚀, 导致其应用受到一定限制。因此, 对不锈钢表面进行处理来改善其耐蚀性能的研究得到了众多学者的重视^[3-5]。

类金刚石 (Diamond-like carbon, DLC) 碳基薄膜具有高硬度、高弹性模量、低摩擦系数和良好的耐磨性等优良性能, 在工业上具有广阔的应用前景^[6-9]。DLC 薄膜此外还具

有良好的化学惰性和高的电阻率, 使其几乎不溶于任何酸、碱和有机溶液, 具有非常优异的化学稳定性, 作为基底材料的防护薄膜可以有效阻挡氧气和溶液的渗透, 保护基底材料免遭外界介质的腐蚀^[10,11]。通常, 元素掺杂常被用来改善 DLC 薄膜的附着力特性, 并能取得较好的效果, 其中 Ti 元素与 C 元素具有很强的亲和力, 是一种良好的掺杂元素^[12-15]。国内外关于金属 Ti 掺杂制备 TiC/a-C:H 纳米复合薄膜的结构及摩擦学性能的报道比较多。但是, 有关 TiC/a-C:H 纳米复合薄膜对 304 不锈钢的疏水性及耐蚀性的影响方面的研究报道却很少。

本实验采用直流反应磁控溅射法在 304 不锈钢基底上沉积了 TiC/a-C:H 纳米复合薄膜, 研究了该薄膜的结构和

* 国家自然科学基金(51302116;51365016); 中科院兰化所国家重点实验室开放基金(LSL-1203)

周升国, 男, 1981 年生, 副教授, 研究方向为低维材料结构及摩擦学性能 E-mail: zhousg@jxust.edu.cn

疏水性,尤其是考察了薄膜对不锈钢耐腐蚀性能的影响。

1 实验

采用 JGP-560B 型超高真空磁控溅射沉积系统在 304 不锈钢表面制备 TiC/a-C:H 薄膜。试样为 304 不锈钢(30 mm×30 mm),先后经过丙酮和乙醇超声清洗 20 min、高纯 N₂ 气吹干后置入真空腔。真空腔体内的气压预抽至 2.0×10^{-3} Pa。本研究采用 2 个 Ti 靶作为溅射靶,Ar 为工作气体,CH₄ 作反应气体。为了改善薄膜与基底的结合性,以纯 Ti 金属层作为过渡层。首先采用一个高纯 Ti (99.9%)靶在衬底上沉积一层纯的 Ti 金属过渡层,参数为:Ar 流量为 60 sccm,沉积气压 3 Pa,加热基底至 200 °C 并保温,靶直流电源溅射功率 200 W,沉积时间为 30 min;之后关闭基底加热电源,并开启 2 个高纯 Ti 靶的直流电源制备 TiC/a-C:H 薄膜,参数为:Ar 流量为 50 sccm,反应气体 CH₄ 流量为 12 sccm,薄膜沉积程中的气压保持在 2 Pa,Ti 靶溅射功率为 160 W,基底直流负偏压 -300 V,沉积时间为 90 min。

采用 FEI Quanta FEG250 型场发射扫描电子显微镜对 TiC/a-C:H 薄膜的断面形貌进行表征。采用 CSPM5500 型原子力显微镜(AFM)对薄膜样品的表面形貌和粗糙度进行测量。采用 D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)对 TiC/a-C:H 薄膜的相结构进行测定,采用 Renishaw invia Reflex 型 Raman 光谱仪对样品进行拉曼光谱分析,激光器波长为 532 nm,光谱扫描范围 800~2000 cm⁻¹ 之间。利用 OCA20 型接触角测量仪测量试样与去离子水的接触角 CA。电化学腐蚀实验前,将试样制成电极,在试样非工作面上焊接导线,然后用环氧树脂浇封固化,仅露出工作面,电极工作面面积为 10 mm×10 mm。电极在酒精中用超声波振荡清洗 1 min,吹干之后进行电化学测量。CHI600E 电化学工作站采用标准三电极体系,Pt 电极为辅助电极,以饱和甘汞电极 Hg/HgO 作参比电极,样品为工作电极,介质为质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液;实验的扫描速率为 2 mV/s,扫描范围 -0.7~+0.5 V。

2 结果与讨论

图 1 为不锈钢表面沉积 TiC/a-C:H 薄膜的 Raman 光谱图。拉曼光谱对碳材料化学键结构具有良好的分辨能力且具有非破坏性,因此成为表征碳基材料最常用的检测手段之一。从 Raman 光谱图可以看出,样品的拉曼光谱曲线为一个带肩峰的不对称宽峰,为典型的 a-C:H 基薄膜的 Raman 光谱曲线。进一步对曲线进行高斯拟合,薄膜可分解为一个位于 1350 cm⁻¹ 处的 D 峰和位于 1538 cm⁻¹ 附近的 G 峰,D 峰是所有无定形碳所共有的特征,而 G 峰表示晶体石墨相的存在,通过拟合可以计算出 TiC/a-C:H 薄膜的 I_D/I_G 值为 0.99,表明 TiC/a-C:H 薄膜中的 sp³ 杂化碳含量比较高。

同时,对不锈钢表面沉积 TiC/a-C:H 薄膜的物相组成进行 XRD 表征,相应的 XRD 衍射特征见图 2。从图 2 可以看出,特征曲线在较低衍射角和较高衍射角位置出现 2 个明

显的衍射峰,分别是具有面心立方 TiC 的 (111) 和 (220) 2 个衍射峰。从 XRD 结果可以得出不锈钢表面沉积 TiC/a-C:H 薄膜中有 TiC 纳米晶存在,也即表明该薄膜具有典型的纳米晶/非晶复合微结构特征。

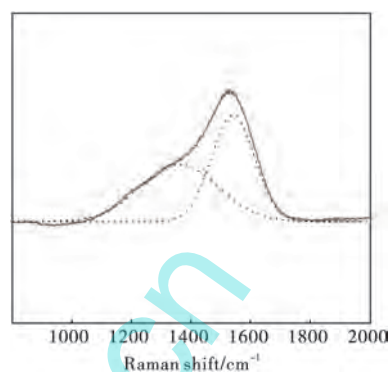


图 1 TiC/a-C:H 薄膜的 Raman 光谱
Fig. 1 Raman spectrum of the TiC/a-C:H film

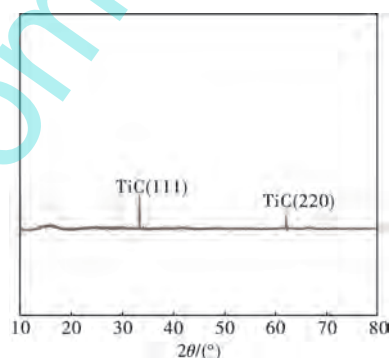


图 2 TiC/a-C:H 薄膜的 X 射线衍射谱
Fig. 2 XRD pattern of TiC/a-C:H film

图 3 为制备 TiC/a-C:H 薄膜三万倍的 SEM 断面形貌。由图 3 可以看出,过渡层 Ti 层为清晰可见的致密柱状晶组织,尤其是表层的 TiC/a-C:H 纳米复合薄膜具有结构均匀且致密的特征,没有发现孔洞或微观缺陷,样品断面图显示薄膜与基底无剥落,结合良好。

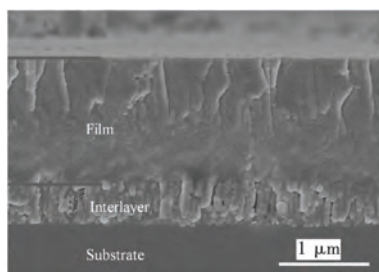


图 3 TiC/a-C:H 薄膜的断面形貌
Fig. 3 Cross section morphologies of the TiC/a-C:H film

此外,对所制备的 TiC/a-C:H 薄膜的表面形貌特征进行了原子力显微镜(AFM)表征,如图 4 所示。由 AFM 三维形貌图可以看出 TiC/a-C:H 薄膜表面由细小的微凸体构成,表面相对光滑且未出现缺陷。同时,通过 AFM 结果分析可得出 TiC/a-C:H 薄膜的表面均方根粗糙度为 2.6 nm,表明该纳米复合薄膜具有较低的表面粗糙度。

液体在固体表面的浸润性一般通过水接触角的大小来衡量,图 5 为不锈钢表面无 TiC/a-C:H 薄膜沉积和不锈钢表面沉积 TiC/a-C:H 薄膜的 2 种样品的表面接触角测试结果。结果表明,没有沉积薄膜的不锈钢表面接触角为 77°(见图 5(a)),而当不锈钢表面沉积一层 TiC/a-C:H 纳米复合薄膜后,接触角明显提高,可达到 98°(见图 5(b))。通常而言,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,在不锈钢基体表面沉积一层 TiC/a-C:H 纳米复合薄膜后,表面的疏水性明显提高。材料表面疏水性能的提高有利于降低其与腐蚀性介质的相互作用,从而有利于改善材料的耐腐蚀性。

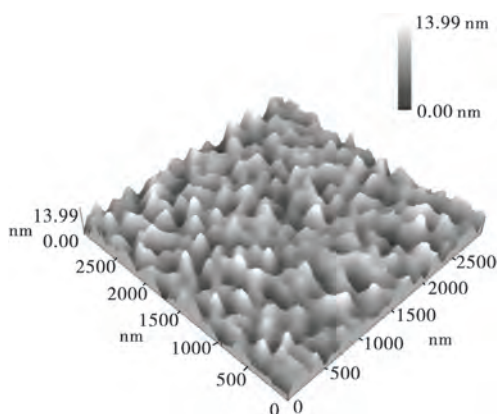


图 4 TiC/a-C:H 薄膜的 AFM 形貌

Fig. 4 AFM morphologies of the TiC/a-C:H film

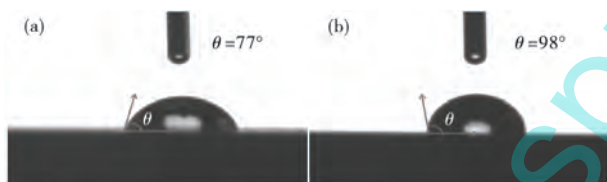


图 5 不锈钢表面无(a)和有(b) TiC/a-C:H 薄膜的水接触角
Fig. 5 Water-contact angle of the TiC/a-C:H uncoated and coated 304 stainless steel

图 6 为不锈钢表面无 TiC/a-C:H 薄膜沉积和表面沉积 TiC/a-C:H 纳米复合薄膜试样在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的 Tafel 极化曲线。得到的电化学参数如表 1 所示,可以看出表面沉积有 TiC/a-C:H 纳米复合薄膜的不锈钢试样相比于不锈钢表面无 TiC/a-C:H 薄膜沉积的试样,其自腐蚀电位(E_{corr})得到明显提高,同时其腐蚀电流密度(I_{corr})降低了约 1 个数量级。腐蚀过程中试样的腐蚀速率与 I_{corr} 成正比,上述结果表明表面沉积有 TiC/a-C:H 薄膜的不锈钢体系在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的抗腐蚀性能得到增强。由于 TiC/a-C:H 纳米复合薄膜的结构均匀且致密性较强,薄膜良好的结合强度和致密性能有效地阻止腐蚀溶液中氯离子通过 TiC/a-C:H 薄膜对基体的渗透,从而达到抑制界面腐蚀电池的产生,使着整个腐蚀表现为只发生在 TiC/a-C:H 薄膜表面的均匀腐蚀^[16];薄膜中含有较高的 sp^3 杂化碳原子,表现出较高的电阻率,使其具有较低的腐蚀速率;此外,不锈钢表面沉积 TiC/a-C:H 纳米复合薄膜后

表面疏水性有明显提升,这有利于降低不锈钢与腐蚀性介质的相互作用,从而进一步改善其耐腐蚀性^[17]。

表 1 不锈钢表面有/无 TiC/a-C:H 薄膜的电化学参数
Table 1 Electrochemical parameters of 304 stainless steel coated and uncoated TiC/a-C:H

Sample	E_{corr}/V	$I_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$
304 stainless steel	-0.34	22.7×10^{-8}
TiC/a-C:H coated	-0.09	2.43×10^{-8}

Note: E_{corr} —free corrosion potential; I_{corr} —corrosion current density

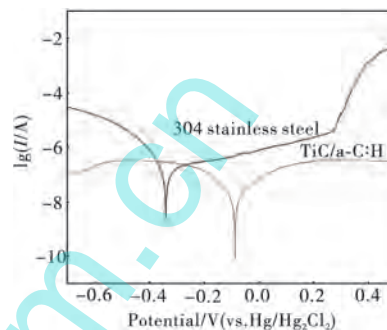


图 6 不锈钢表面有/无 TiC/a-C:H 薄膜的动电位极化曲线
Fig. 6 The potentiodynamic polarization curves of the TiC/a-C:H coated and uncoated 304 stainless steel in 3.5% (mass fraction) NaCl solution

3 结论

- (1) 不锈钢表面沉积 TiC/a-C:H 薄膜表面光滑、薄膜结构均匀致密,且具有典型的纳米晶/非晶复合微结构。
- (2) TiC/a-C:H 纳米复合薄膜能明显改善不锈钢基体的疏水性能,水接触角能达到 98°。
- (3) TiC/a-C:H 纳米复合薄膜能有效提高不锈钢在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能,自腐蚀电位相比于裸露不锈钢提升至 -0.09 V,腐蚀电流密度能降低约 1 个数量级至 $2.43 \times 10^{-8} A \cdot cm^{-2}$ 。

参考文献

- 熊云龙, 姜延春, 刘新峰. 不锈钢材料研究的新进展[J]. 热加工工艺, 2005(5): 51
- 朱立群, 李敏伟, 王辉. 不锈钢表面高温热处理氧化皮的常温去除机理研究[J]. 材料热处理学报, 2007(4): 116
- 刘静, 钱林茂, 董汉山, 等. 碳化、氮化与碳氮化对 316LVM 不锈钢微动腐蚀磨损性能的影响[J]. 摩擦学报, 2009(5): 399
- 刘成龙, 杨大智, 赵红. 316L 不锈钢表面液相沉积 TiO₂ 薄膜的耐蚀性研究[J]. 功能材料, 2003(5): 600
- 刘福春, 石玉敏, 韩恩厚. 不锈钢表面处理方法的进展[J]. 沈阳工业大学学报, 2001, 1(1): 7
- Wang Liping, Zhang Guangan, Wang Yongxin, et al. TiC/a-C:H nanocomposite coatings as substitute for MoS₂ based solid lubrication in helium atmosphere[J]. J Non-Cryst Solids, 2012, 358(1): 65
- Ding Qi, Wang Liping, Wang Yongxin, et al. Improved tribological behavior of DLC films under water lubrication by surface texturing [J]. Tribol Lett, 2011, 41(2): 439

(下转第 94 页)

terial. 2nd Edition Boca. Raton; CRC Press, 2009;239

9 彭治汉. 聚合物阻燃新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015;187

10 胡源, 宋磊, 龙飞, 等. 火灾化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007;169

11 龚迎春, 任海青, 汤正捷, 等. 阻燃 PE 基木塑地板燃烧产烟毒性的动物染毒试验评价[J]. 木材工业, 2015, 29(3):18

12 陈旬, 袁利平, 胡云楚, 等. 聚磷酸铵和改性海泡石处理木材的阻燃抑烟作用[J]. 中南林业科技大学学报, 2013, 33(10):147

13 房轶群. 基于协同成炭木粉-聚氯乙烯复合材料的阻燃抑烟研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2013

14 田梁材, 胡云楚, 夏燎原, 等. 金属改性 13x 分子筛在木材阻燃中的抑烟减毒作用[J]. 中南林业科技大学学报, 2015, 35(2):103

15 储德森, 母军, 张晓藤, 等. 5 种 N-P 阻燃剂阻燃抑烟性能的 CONE 分析[J]. 西南林业大学学报, 2015, 35(3):83

16 王清文, 张志军, 陈琳, 等. 氧浓度对阻燃木材发烟性能的影响[J]. 林业科学, 2006, 42(2):95

17 孙翠华, 宋国军, 王俊霞, 等. 蒙脱土/橡胶纳米复合材料的制备、结构及性能[J]. 材料导报, 2003, 17(2):63

18 陈旬, 袁利平, 胡云楚, 等. 两种锰化合物对木材阻燃抑烟作用的比较研究[J]. 功能材料, 2014, 45(11):11076

19 Clerc L, Ferry L, Leroy E, et al. Influence of talc physical properties on the fire retarding behaviour of (ethylenevinyl acetate copolymer/magnesium hydroxide) composites [J]. Polym Degrad Stability, 2005, 88(3):504

20 Babrauskas V, Peacock R D. Heat release rate: The single most important variable in fire hazard[J]. Fire Safety J, 1992, 18(3):255

21 胡源, 宋磊. 阻燃聚合物纳米复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008;91

22 Huang H H, Tian M, Liu L, et al. Effects of silicon additive as synergists of Mg(OH)₂ on the flammability of ethylene vinyl acetate copolymer[J]. J Appl Polym Sci, 2006, 99(6):3203

23 Hansen A S. Prediction of heat release in the single burning item test [J]. Fire Mater, 2002, 26(2):87

24 李晓东, 郝万新, 齐向阳. 超声波技术在木材阻燃浸渍处理过程中的应用[J]. 福建林业科技, 2006, 33(1):64

(上接第 75 页)

8 王伟奇, 吉利, 宋惠, 等. 多元碳基薄膜中自形成纳米多层结构的研究进展[J]. 材料导报: 综述篇, 2015, 29(8):5

9 何洋洋, 张贵锋, 侯晓多, 等. 电化学沉积类金刚石薄膜阳极材料影响研究[J]. 材料导报, 2014, 28(专辑 28):236

10 Khun N W, Liu E. Corrosion behavior of aluminum doped diamond-like carbon thin films in NaCl aqueous solution[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2010, 10(7):4767

11 Khun N W, Liu E. Investigation of structure, adhesion strength, wear performance and corrosion behavior of platinum/ruthenium/nitrogen doped diamond-like carbon thin films with respect to film thickness[J]. Mater Chem Phys, 2011, 126(1):220

12 马国佳, 张晓囡, 武洪臣, 等. Ti 掺杂对 a-C : H 膜组织结构和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008(9):1614

13 Jelinek Miroslav, Kocourek Tomáš, Zemek Josef, et al. Chromium-doped DLC for implants prepared by laser-magnetron deposition[J]. Mater Sci Eng C, 2015, 46:381

14 Gayathri S, Kumar N, Krishnan R, et al. Influence of transition metal doping on the tribological properties of pulsed laser deposited DLC films[J]. Ceram Int, 2015, 41(1):1797

15 Cui Jinfeng, Qiang Li, Zhang Bin, et al. Mechanical and tribological properties of Ti-DLC films with different Ti content by magnetron sputtering technique[J]. Appl Surf Sci, 2012, 258(12):5025

16 刘成龙, 杨大智, 邓新绿, 等. 医用不锈钢表面沉积类金刚石薄膜的电化学腐蚀性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2005(5):559

17 钱鸿昌, 李海扬, 张达威. 超疏水表面技术在腐蚀防护领域中的研究进展[J]. 表面技术, 2015(3):15

(上接第 89 页)

温测试, 抽取出第一次、第十次和第二十次测试结果作为比较, 如图 5 所示。3 次测试的温度变化趋势变化差异仅有 1%, 说明复合织物具有良好的调温稳定性。

3 结论

(1)PLA 纳米纤维具有良好的透气性, 相变材料/PLA 纳米纤维膜的纤维取向度和表面粗糙度使得纤维之间存在较多孔隙, 使相变材料/PLA 复合织物具有良好的透气性和透湿性。

(2)相变材料的含量越多, 复合织物的调温效果越好, 复合织物含有 1.5 g 纳米纤维膜时调温性能最好。

(3)不同的复合方式对复合织物保温性能的影响差异较小, 喷胶复合方式相对于缝合复合方式可以提高复合织物的保温效果。

(4)含有 1.5 g 纳米纤维膜的复合织物经过 20 次升降温循环测试后温度变化趋势差异仅有 1%, 说明其调温稳定性好。

参考文献

1 刘理璋, 赵莹, 廖晓华, 等. 功能纺织品[J]. 染整技术, 2013, 30(1):9

2 张冬霞, 郭凤芝. 相变材料在调温服装中的应用[J]. 针织工业, 2007(3):28

3 张国兵, 王曙东, 何远方, 等. 聚酰胺 6/聚乙二醇相变调温纳米纤维的结构与性能[J]. 纺织学报, 2014, 35(7):31

4 相学恒. PAN 基相变材料的制备及性能研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2011:43

5 樊愈波. 聚乳酸纤维织物产品开发及服用性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2012:1

6 刘淑强, 闫承花, 郭洁丽, 等. 可降解聚乳酸纤维的研究进展[J]. 轻纺工业与技术, 2011, 40(6):45

7 Casasola R, Thomas N L, Trybala A, et al. Electrospun poly lactic acid (PLA) fibres: Effect of different solvent systems on fibre morphology and diameter [J]. Polymer, 2014, 55(18):4728

8 刘程, 袁艳平, 张楠, 等. 脂肪酸三元低共熔混合物相变温度和潜热的理论预测[J]. 材料导报: 研究篇, 2014, 28(1):166

9 李玉. 聚乳酸基纳米复合材料制备及结构与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012:25

10 周颖, 姚理荣, 高强. 聚氨酯/聚偏氯乙烯共混膜防水透气织物的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2014, 35(5):21

11 张瑞芳, 张弘楠, 覃小红. 静电纺 PVDF/CA 混纺膜的制备与性能分析[J]. 产业用纺织品, 2014(12):2