

WC/C 复合涂层海水环境的耐蚀性与摩擦性能

王顺花 马新莉 郝耕

(兰州交通大学机电工程学院,兰州 730070)

文 摘 采用非平衡磁控溅射技术在 304L 不锈钢和单晶硅基底上沉积 WC/C 多层复合涂层,利用扫描电镜、Raman 光谱仪、X 射线衍射仪等研究 WC/C 复合涂层的微观结构,采用纳米压痕仪、划痕测试系统测试涂层的力学性能,利用电化学测试系统和摩擦磨损试验机分别研究涂层在人工配置的海水环境的耐蚀性能和摩擦性能。结果表明:WC/C 复合涂层内含有较多类石墨 sp^2 键结构,存在 WC_{1-x} 相并镶嵌在非晶碳基质中。较之于 304L 不锈钢基底,WC/C 复合涂层在海水环境中表现出更好的耐蚀性与更优异的摩擦适应性。

关键词 WC/C 复合涂层,微观结构,海水环境,耐蚀性,摩擦性能

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.06.015

Corrosion Resistance and Tribological Properties of Multiply WC/C Coating in Seawater

WANG Shunhua MA Xinli HAO Geng

(School of Mechatronic Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070)

Abstract The WC/C composite coating was deposited on the 304L stainless steel and silicon wafers by unbalanced magnetron sputtering technology. The microstructures of WC/C coating were analyzed by scanning electron microscope, Raman spectrometer and X-ray diffractometer. Mechanical properties were tested by nanoindenter and scratch tester. Electrochemical workstation and friction tester were used to investigate the corrosion resistance and tribological properties of WC/C coating in artificial seawater. The results indicate that plentiful graphite-like sp^2 bonds are formed in the coating. It has the composite structure in which WC_{1-x} phase is embedded in the amorphous carbon matrix. Compared to the 304L stainless steel, WC/C composite coating has better corrosion resistance and tribological adaptability in artificial seawater.

Key words Multiply WC/C coating, Microstructure, Seawater environment, Corrosion resistance, Tribological properties

0 引言

海洋工程装备对海军实力以及海洋经济的发展有着至关重要的作用,并日益成为世界各国开展竞争的焦点领域^[1]。这些工程装备包括海洋结构件、海洋运输船舶、潜艇/潜器、水下机器人、海底采矿装备、海底油气开发设备等相关设施^[2]。处于海洋环境中的钢结构现已受到众多环境因素的影响而腐蚀严重^[3],而且,由于海水润滑性较差,电化学腐蚀行为又将进一步加剧这些钢结构的摩擦损伤,引起更严重的腐蚀磨损^[4-5]。目前普遍认为,表面涂层技术是解

决海洋工程用钢腐蚀磨损问题的有效手段之一。

非晶碳膜以其优异的力学和物理性能、良好的减摩耐磨特性受到广泛关注,已成为最具吸引力的新一代低摩擦固体润滑材料^[6-8]。同时,非晶碳膜具有较高的化学惰性和电阻率,在腐蚀性介质中可以有效阻挡溶液的渗透,保护基底材料免受外界介质的腐蚀^[9-10]。而通过金属掺杂或利用多层膜梯度过渡的方法可以有效解决非晶碳膜内应力高、膜基结合力低的问题^[11],因此,非晶碳膜有望应用于海洋环境中的钢结构。碳化钨掺杂的非晶碳膜也称为 WC/C 复合

收稿日期:2016-10-09

基金项目:兰州交通大学科技支撑基金项目(ZC2012001);兰州交大-金川公司预研基金(209125-1111)

作者简介:王顺花,1967 年出生,教授,主要从事高性能金属结构材料和结构薄膜研究。E-mail: wangsh@mail.lzjtu.cn

涂层,具有高塑性、低化学能、低摩擦因数等性能优点,已应用于许多工程领域^[12]。但是,目前对该涂层大量的研究主要针对其在真空、大气、润滑油环境的应用,而针对其在海水环境应用的研究、尤其对其在海水环境中耐蚀性和摩擦性能的研究较少。

本文采用非平衡磁控溅射技术制备具有功能化梯度多层结构的 WC/C 复合涂层,研究涂层的微观结构、力学性能和膜基结合力,并通过在海水环境对涂层与不锈钢基底进行电化学腐蚀性能、摩擦性能对比实验,考察 WC/C 复合涂层在海水环境中的耐蚀性和摩擦性能。

1 实验

1.1 涂层的设计与制备

涂层的耐蚀性和耐磨性与其成分、结构、致密度和附着力密切相关^[13]。此外,功能化梯度多层结构的设计可以保证涂层具有良好的膜基结合力,而 WC/C 复合层作为表层可进一步达到减摩自润滑的作用效果^[14],因此,涂层的梯度多层结构设计为:Cr 过渡层 → WC 过渡层 → WC/C 表层。

基底材料选用硅片 ($\Phi 30\text{ mm} \times 0.8\text{ mm}$) 和 304L 不锈钢片 ($30\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$)。硅片用于观测涂层的表、截面形貌,不锈钢片用于测试涂层的相组成、力学性能、耐蚀性能以及摩擦性能。采用磁控溅射镀膜设备 (Hauzer Flexcoat-1500) 制备 WC/C 多层复合涂层。制备过程用到两个纯铬靶、两个碳化钨靶和两个石墨靶,相同靶位两两对置。将基底依次在丙酮和乙醇溶液中超声清洗并风干后,置于样品架。镀膜之前,为了清除基底表面的氧化层及其他污染物,首先需要将腔体加热到 300°C ,抽真空至 1 mPa ,激发 Ar^+ 轰击刻蚀基底表面 10 min 。此后,开启铬靶溅射 30 min 形成 Cr 过渡层,靶功率从 6.5 kW 逐渐减小到 0。用同样方法沉积 WC 过渡层。最后同时溅射石墨靶和碳化钨靶 2 h ,在过渡层表面沉积 WC/C 复合涂层。制备过程中基底偏压为 100 V ,靶电压为 500 V ,靶功率为 6.5 kW 。

1.2 涂层的微观结构表征

场发射扫描电子显微镜 (S-4800) 用于观测涂层的表面及截面形貌。Raman 光谱仪 (Renishaw in Via Reflex) 和 X 射线衍射仪 (D8 Advance) 用于分析涂层的微观结构。其中 Raman 测试氦离子激光器激发波长为 532 nm ,扫描范围为 $900 \sim 1\,900\text{ cm}^{-1}$;XRD 测试采用铜靶 ($\lambda = 0.154\text{ nm}$),扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。

1.3 涂层的力学性能测试

利用纳米压痕仪 (NANO G200) 测定涂层的硬度和弹性模量。在测定压入-卸载曲线时,为避免基底的影响保证结果的准确性,选取压入深度为 600 nm ,宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 6 期

每个样品采集六个测量数据求平均值。膜基结合力由划痕测试系统 (CSM Revetest) 测定,试验中使用 $\Phi 0.2\text{ mm}$ 的金刚石针尖,移动速度为 6 mm/min ,试验载荷 $0 \sim 100\text{ N}$,划痕长度为 5 mm 。

1.4 涂层的耐蚀性及摩擦性能测试

耐蚀性测试选用 Modulab 电化学综合测试系统。溶液介质为人工配制海水,其主要成分为: $24.43\text{ vol}\% \text{ NaCl}$, $20.45\text{ vol}\% \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $26\text{ vol}\% \text{ MgCl}_2$ 。采用常规三电极体系,以氯化银电极为参比电极、铂电极为辅助电极、WC/C 复合涂层为工作电极进行试验。

利用往复球-盘接触摩擦磨损试验机 (Rtec),对涂层在人工配制海水环境的摩擦性能进行测试。对磨副选择直径为 6 mm 的 316L 不锈钢小球,其硬度约为 3 GPa 。试验条件:温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$,相对湿度为 $(40 \pm 10)\%$ 。试验结束后,先利用表面轮廓仪 (Alpha-Step IQ) 测定磨痕深度并计算磨损体积 V ,然后根据下面公式计算体磨损率 W :

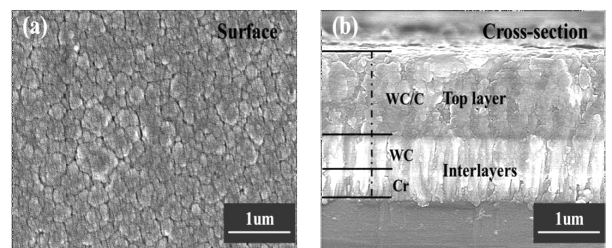
$$W = V / (SL) \quad (1)$$

式中, S 为总滑移距离, L 为垂直方向加载力。

2 结果与分析

2.1 涂层的微观结构

涂层的表面及截面形貌如图 1 所示。由图 1(a) 可见,涂层表面由大小不等的胞状团簇构成,表面致密、均匀、光滑。由图 1(b) 可看出,涂层由 Cr 过渡层、WC 过渡层以及 WC/C 复合表层构成,各层之间界面清晰,结构致密;过渡层与表层形貌也明显不同,其中两种过渡层均为典型的柱状结构,而表层 WC/C 表现出非晶无定向的生长方式。结合所示标尺测得涂层总厚度约为 $2.04\text{ }\mu\text{m}$,顶层 WC/C 厚度约为 $1.12\text{ }\mu\text{m}$ 。



(a) 表面 (b) 截面

图 1 WC/C 复合涂层的表面及截面形貌

Fig.1 Surface and cross-sectional morphologies of WC/C coating

WC/C 复合涂层的拉曼光谱如图 2 所示。经高斯拟合可知,涂层的拉曼光谱由位于 $1\,364.87\text{ cm}^{-1}$ 的 D 峰和位于 $1\,558.62\text{ cm}^{-1}$ 的 G 峰构成, I_D/I_G 为 1.56。根据文献^[15-16],通过分析可知,涂层表层主要由非晶碳相组成,而其中碳结构中含有较多的 sp^2 键。

图 3 为涂层的 XRD 图谱。经分析可知,该图谱由 $\beta\text{-WC}_{1-x}$ 相和 304L 不锈钢基底的衍射峰组成。

β -WC_{1-x}相具有面心立方 NaCl 结构,其衍射峰是位于 $2\theta \approx 37^\circ$ 的 (111) 和 $2\theta \approx 42^\circ$ 的 (200) 衍射峰,其他 3 个强而明锐的衍射峰属于不锈钢基底,这是由于 X 射线具有很强的穿透能力所致。相比而言,WC_{1-x}相所对应的衍射峰弱且宽,表明 WC_{1-x}相晶粒的尺寸很小。

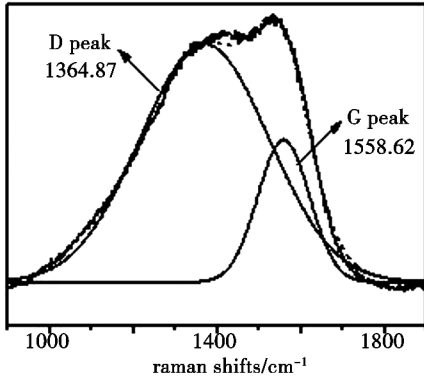


图2 WC/C 复合涂层的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectra of WC/C coating

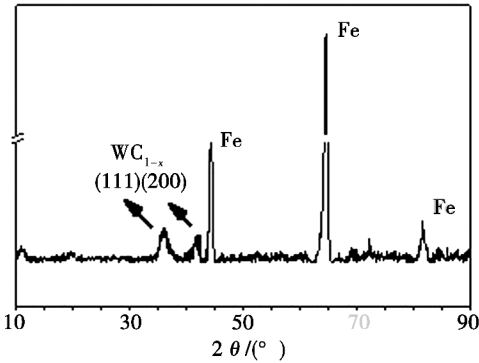


图3 WC/C 涂层的 XRD 图谱

Fig.3 The XRD spectra of WC/C coating

综上所述,WC/C 复合涂层由 β -WC_{1-x}相和非晶碳相组成, β -WC_{1-x}相晶粒非常细小,并镶嵌在非晶碳基质中。

2.2 涂层的力学性能

利用纳米压痕仪测得的硬度和弹性模量随压入深度的变化曲线如图 4 所示。由图可见,随着压入深度增大,涂层的硬度及弹性模量先逐渐增大,当压入深度大于 200 nm 之后,涂层的硬度及弹性模量基本保持恒定。选取曲线中 200~400 nm 的平台值为涂层硬度、弹性模量。涂层的硬度约为 11.8 GPa,弹性模量约为 170.2 GPa。通常非晶碳膜的硬度一般为 10~80 GPa,弹性模量为 100~500 GPa^[17]。可见,本文中采用非平衡磁控溅射技术制备的 WC/C 复合涂层具有较低的硬度和弹性模量。这是因为:WC/C 复合涂层内含有较多的 sp²键,使涂层呈现出类似石墨的性质,从而导致涂层的力学性能下降,其硬度和弹性模量较低。这与文献[18-19]的研究结果相一致。

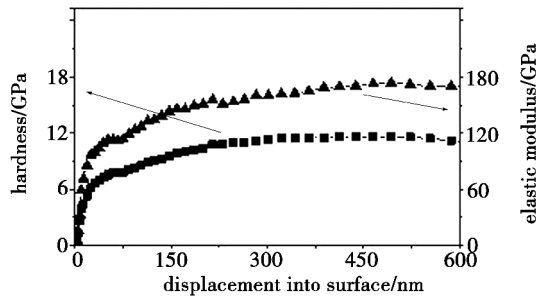


图4 WC/C 涂层的硬度和弹性模量

Fig.4 Hardness and elastic modulus of WC/C coating

利用划痕测试系统对涂层的膜基结合力进行测试,测得涂层的划痕形貌与声波信号变化曲线如图 5 所示。观察划痕形貌可知,涂层在 43 N 左右出现裂纹,约在 60 N 开始出现膜基分离的现象。由声波信号变化曲线可知涂层的膜基结合力 L_c 为 41 N。

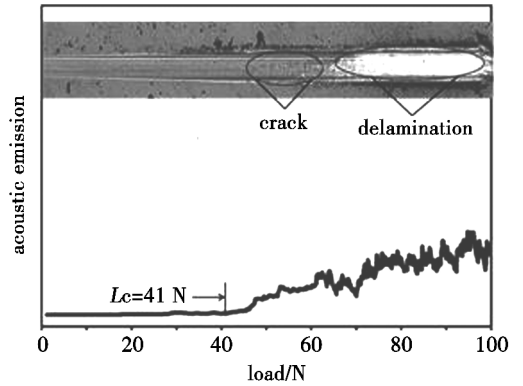


图5 WC/C 涂层的膜基结合力及划痕形貌

Fig.5 Adhesion strength and strength morphology of

WC/C coating

2.3 涂层海水环境的耐蚀性

在人工配制的海水环境中将 WC/C 复合涂层、304L 不锈钢基底进行电化学腐蚀试验,测得 Tafel 曲线如图 6 所示。

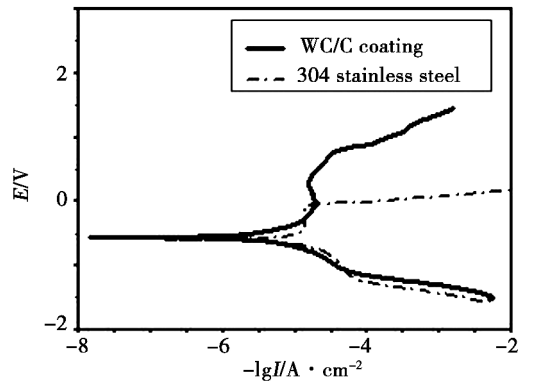


图6 WC/C 复合涂层与 304L 基底的 Tafel 曲线

Fig.6 Tafel curves of WC/C coating and 304L stainless steel

由图可知,WC/C 复合涂层的自腐蚀电流密度为 $3.80 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,自腐蚀电位为 -0.48 V ,304L 不锈钢宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 6 期

钢基底的自腐蚀电流密度为 $4.35 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 自腐蚀电位为 -0.53 V 。可见, 涂层具有比基底更低的自腐蚀电流密度与更高的自腐蚀电位, 表明在海水环境 WC/C 复合涂层比 304L 不锈钢基底具有更好的耐蚀性。由于涂层内部的 WC_{1-x} 相在水环境具有良好的稳定性及耐蚀性能, 同时非晶碳基质在腐蚀性介质中可以有效抑制阳极溶解过程的发生并降低电极催化剂的活性^[20]。因此在材料表面涂覆 WC/C 复合涂层可以有效保护基体, 降低结构件的腐蚀速度。

2.4 涂层的摩擦磨损性能

将 WC/C 复合涂层与 304L 不锈钢基底在大气、去离子水、海水环境的摩擦磨损性能进行对比研究, 以便深入考察 WC/C 复合涂层在海水环境的摩擦磨损性能。

利用往复式球-盘接触摩擦磨损试验机和表面轮廓仪测定摩擦因数和磨损率。测得 WC/C 复合涂层与 304L 不锈钢基底在大气、去离子水、海水环境的摩擦因数如表 1 所示。由表 1 可以看出, 相较于 304L 不锈钢基底, 涂层在三种环境下均表现出较低的摩擦因数。可见, 在 304L 不锈钢表面沉积 WC/C 复合涂层具有显著保护基底、减摩耐磨的效果。由于涂层中的非晶碳基质能在摩擦过程中起到良好的减摩耐磨作用, 因此涂层在三种环境下均呈现较低的摩擦因数。相比大气环境, 涂层在海水环境的摩擦因数较低, 这主要因为水分子能在摩擦过程中形成一层低剪切应力的润滑膜而使得界面剪切应力下降, 摩擦因数减小。此外, 配置海水中含有的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 能够在摩擦过程中生成 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 并具有一定润滑效果, 也使涂层的摩擦因数下降^[21-22]。相比去离子水环境, 海水中含有的 Cl^- 对涂层表面具有强烈的腐蚀作用, 界面活性物质在腐蚀性介质和摩擦过程的共同作用下容易被移除, 造成磨屑堆积, 从而使涂层在海水环境的摩擦因数高于去离子水环境的摩擦因数。

表 1 WC/C 涂层与 304L 基底三种环境下的摩擦因数

Tab.1 Friction coefficients of WC/C coating and 304L stainless steel under three kinds of environment

试样	大气环境	去离子水环境	海水环境
WC/C 涂层	0.12	0.07	0.10
304L 基底	0.59	0.33	0.35

WC/C 涂层和 316L 不锈钢基底在大气、去离子水、海水环境与 304L 不锈钢对磨 1 h 后的磨损率如表 2 所示。由表 2 可以看出, WC/C 复合涂层在三种环境下的磨损率均远小于 304L 不锈钢基底, 且涂层在去离子水、海水环境的磨损率明显低于大气环境的宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 6 期

磨损率, 而海水环境的磨损率高于去离子水环境的磨损率。这是因为: 一方面, WC/C 复合涂层致密的表层结构能在摩擦过程中保持结构完整性, 有效阻止海水进入涂层内部腐蚀基底材料, 同时防止涂层进一步发生磨损; 另一方面, 非晶碳基质的减摩耐磨作用可有效降低涂层磨损率, 使得 WC/C 涂层在海水环境具有相对很小的磨损率。而且, 由于水分子的润滑作用, 使涂层在去离子水、海水环境的磨损率明显低于大气环境的磨损率。然而涂层置于具有腐蚀性的海水环境中, 表面缺陷增加, 更易加速表面磨损; 摩擦与腐蚀的交互作用使涂层在海水环境表现出比去离子水环境高的磨损率^[23]。

表 2 WC/C 涂层与 304L 基底三种环境下的磨损率

Tab.2 Wear rates of WC/C coating and 304L stainless steel under three kinds of environment $10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$

试样	大气环境	去离子水环境	海水环境
WC/C 涂层	2.96	2.22	2.78
304L 基底	173	125	140

3 结论

(1) 采用非平衡磁控溅射技术制备的 WC/C 多层复合涂层由 Cr 过渡层、WC 过渡层以及 WC/C 复合层构成。WC/C 复合层内含有较多 sp^2 键, 由 β -WC_{1-x} 相和非晶碳相组成, β -WC_{1-x} 相晶粒非常细小并镶嵌在非晶碳基质中。

(2) 涂层的硬度约为 11.8 GPa, 弹性模量约为 170.2 GPa, 膜基结合力约为 41 N。

(3) 在海水腐蚀性介质中, 涂层表现出比 304L 不锈钢基底更低的自腐蚀电流密度与更高的自腐蚀电位, 具有比基底更好的耐蚀性能。

(4) 较之于 304 不锈钢基底, 涂层在海水环境表现出较低的摩擦因数和很低的磨损率, 具有良好的摩擦适应性。

参考文献

[1] 中国船舶工业集团海洋工程部. 大力发展海洋工程装备, 推动我国成为海洋强国[J]. 海洋经济, 2011, 1(1): 16.

[2] 严新平, 白秀琴, 袁成清. 试论海洋摩擦学的内涵、研究范畴及其研究进展[J]. 机械工程学报, 2013, 49(19): 95.

[3] DUAN J Z, WU S R, ZHANG X J, et al. Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater[J]. Electrochimica Acta, 2008, 54: 22.

[4] CUI G J, BI Q L, ZHU S Y, et al. Tribological properties of bronze-graphite composites under sea water condition[J]. Tribology International, 2012, 53: 76.

[5] NIE S L, HUANG G H, LI Y P. Tribological study on hydrostatic slipper bearing with annular orifice damper for water hy-

draulic axial piston motor [J]. Tribology International, 2006, 39: 1342.

[6] WANG L P, ZHANG G A, WANG Y X, et al. TiC/a-C; H nanocomposite coatings as substitute for MoS₂-based solid lubrication in helium atmosphere [J]. Non-Crystal Solids, 2012, 358 (01): 65.

[7] WAN S H, WANG L P, XUE Q J. Super-hydrophilic properties of TiO₂ - DLC nanocomposite films fabricated by the simple electrochemical process [J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (23): 10000.

[8] DONNET C, ERDEMIR A. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings [J]. Surface and coatings technology, 2004 (180/181): 76.

[9] GRILL A. Plasma-deposited diamondlike carbon and related materials [J]. IBM Res Dev, 1999 (43): 147.

[10] ZANG A, LIU E, ANNERGREN I F, et al. EIS capacitance diagnosis of nanoporosity effect on the corrosion protection of DLC films [J]. Diamond Relat Mater, 2012 (11): 160.

[11] WEN YUE, XIAOCHENG GAO, CHENGBIAO WANG, et al. Microstructure and friction-reducing performance of sulfurized W doped diamond-like carbon film [J]. Materials Letters, 2012, 73: 202.

[12] RICKARD GÄHLIN, MATS LARSSON, PER HEDENQVIST. ME - C; H coatings in motor vehicles [J]. Wear, 2001 (249): 302.

[13] 毕凯, 刘军, 陈春. 高速钢上氮化碳薄膜附着力及其影响因素的研究 [J]. 材料保护, 2005, 38 (12): 11.

[14] VEVDIN A A, WALCK S D, ZABINSKI J S. Architecture of multilayer nanocomposite coatings with super-hard diamond-like carbon layers for wear protection at high contact loads [J]. Wear, 1997 (203/204): 516.

[15] ROBERTSON J. Diamond-like Amorphous Carbon [J]. Materials Science and Engineering, 2002, 37 (4/6): 129.

[16] FERRARI A C, ROBERTSON J. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon [J]. Physics Review B, 2000, 61 (20): 14095.

[17] 薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2012.

[18] DONNET C, ERDEMIR A. Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamental and Applications [M]. Berlin: Springer, 2008.

[19] TAMOR M, WU C. Graphitic network models of “diamondlike” carbon [J]. Journal of Applied Physics, 1990 (67): 1007.

[20] HUANG G F, ZHOU L P, HUANG W Q, et al. The mechanical performance and anti-corrosion behavior of diamond-like carbon film [J]. Diamond and Related Materials, 2003 (12): 1406.

[21] 王建章, 陈贝贝, 阎逢元. 海水组分对海水润滑性能的影响 [J]. 润滑与密封, 2011, 36 (11): 1.

[22] 单磊, 王永欣, 李金龙, 等. TiN、TiCN 和 CrN 涂层海水环境摩擦学性能比较 [J]. 中国表面工程, 2013, 26 (6): 86.

[23] 岳钟英, 周干安, 史晋宏. 影响材料腐蚀磨损的因素及其机理研究 [J]. 固体润滑, 1987, 7 (2): 65.

(上接第 73 页)

参考文献

[1] 胡继东, 左小彪, 冯志海. 航天器热防护材料的发展概述 [J]. 航天返回与遥感, 2011, 32 (3): 88 - 92. DOI: 10.3969/j.issn.1009-8518.2011.03.014.

[2] 王筠, 杨云华, 冯志海. 深空探测用热防护材料的现状及发展方向 [J]. 宇航材料工艺, 2013, 43 (5): 1 - 10. DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2013.05.001.

[3] 吴晓宏, 陆小龙, 李涛, 等. 轻质烧蚀材料研究综述 [J]. 航天器环境工程, 2011, 28 (4): 313 - 317. DOI: 10.3969/j.issn.1673-1379.2011.04.002.

[4] TRICK KA, SALIBA T E. Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite [J]. Carbon, 1995, 33 (11): 1509 - 1514. DOI: 10.1016/0008-6223 (69) 90518 - 1.

[5] JACKSON W M, CONLEY R T. High temperature oxida-

tive degradation of phenol-formaldehyde polycondensates [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8 (5): 2163 - 2173. DOI: 10.1002/app.1964.070080516

[6] MARTA SOBERA, JACEK HETPER. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of cured phenolic resins [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 993: 131 - 135. DOI: 10.1016/S0021-9673 (03) 00388 - 1.

[7] JIGANG WANG, HAIYUN JIANG, NAN JIANG. Study on the pyrolysis of phenol-formaldehyde (PF) resin and modified PF resin [J]. Thermochimica Acta, 2009, 496 (1): 136 - 142. DOI: 10.1016/j.tca.2009.07.012.

[8] HAIYUN JIANG, JIGANG WANG, SHENQING WU, et al. The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97: 1527 - 1533. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.016.