

含氢 WC/C 复合涂层在不同润滑油环境的摩擦性能

王顺花 马新莉

(兰州交通大学机电工程学院,兰州 730070)

文 摘 利用非平衡磁控溅射技术,通过同时离化乙炔气体和共溅射石墨靶与碳化钨靶,在 304 不锈钢和单晶硅基底上沉积具有 Cr 过渡层和 WC 过渡层的含氢 WC/C 复合涂层。采用扫描电镜、Raman 光谱仪、X 射线衍射仪、纳米压痕仪等对涂层的微观结构、力学性能进行分析。利用 Rtec 摩擦磨损试验机对 WC/C 复合涂层与 304 不锈钢基底在 PAO 基础润滑油环境、发动机润滑油环境以及腐蚀性发动机润滑油环境进行摩擦性能测试。结果表明:涂层内含有较多类石墨 sp^2 键,WC_{1-x} 相镶嵌在非晶碳基质中构成多相复合结构;涂层的硬度和弹性模量明显高于 304 不锈钢基底,且其 H/E 值远高于基底;与 304 不锈钢基底相比,在三种润滑油环境下涂层均具有较低的摩擦因数和磨损率。

关键词 WC/C 复合涂层,微观结构,力学性能,摩擦性能

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.06.009

Tribological Properties of Hydrogenated WC/C Multilayer Coating Under Different Lubricating Oil Conditions

WANG Shunhua MA Xinli

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

Abstract Hydrogenated WC/C multilayer coating was deposited by unbalanced sputtering technology. It was produced by isolating the acetylene gas, sputtering the graphite target and tungsten carbide target at the same time. A Cr transition layer and a WC transition layer were arranged for the coating on 304 stainless steel or silicon wafers. The microstructure and mechanical properties of coatings were analyzed by scanning electron microscope (SEM), Raman spectrometer, X-ray diffractometer (XRD) and nanoindenter. Rtec friction tester was used to investigate the tribological properties of coating under PAO base oil, engine oil and corrosive engine oil. The results indicate that plentiful graphite-like sp^2 bonds were formed in the coating. It has the multiphase composite structure in which WC_{1-x} phase is embedded in the amorphous carbon. Compared with 304 stainless steel, WC/C coating has higher hardness, elastic modulus and the value of H/E significantly. Besides, the coating exhibits lower friction coefficients and wear rates than base materials under three kinds of lubricating oil conditions.

Key words WC/C multilayer coating, Microstructure, Mechanical property, Tribological property

0 引言

工业生产中,摩擦磨损是造成机械零部件失效和高能耗的重要原因^[1-5],因此,改善机械零部件表面

的摩擦磨损性能具有非常重要的意义。固体润滑技术采用镀、喷涂等方式将固体润滑剂粘着在摩擦表面上形成固体润滑涂层,从而降低其摩擦因数和减小磨

收稿日期:2015-09-07

基金项目:甘肃省教育厅科研项目(1204-03);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

通讯作者:马新莉,硕士。E-mail: 61409912@qq.com

损^[6]。在许多工况下,固体润滑涂层显示出巨大的优越性^[7]。

非晶碳基薄膜具有良好的自润滑性和较高的抗磨特性,从而成为最具发展潜力的固体减摩耐磨材料之一^[8-10]。为了进一步提高薄膜的膜基结合力和承载能力,在薄膜内掺杂金属,并能以原子固溶、纳米晶或金属碳化物等多种纳米结构非均匀地镶嵌在非晶碳基交联网络结构中,借助纳米晶/非晶复合结构的界面强化可提高薄膜的机械强度和韧性^[11]。碳化钨掺杂非晶碳膜也称为 WC/C 复合涂层,具有高塑性、相对硬度较高、低化学活性、低表面能、良好的摩擦性能及耐磨性等一系列性能优点,尤其在润滑油环境下,其摩擦因数和磨损程度可显著降低,摩擦过程的稳定性也明显提高。因此,它已广泛应于轴承、泵体、压缩机、齿轮等结构件中^[12-13]。目前对 WC/C 复合涂层的研究多集中于含不同添加剂的基础润滑油环境下的摩擦磨损性能研究,关于该涂层在发动机润滑油环境的摩擦性能研究较少。

本文利用非平衡磁控溅射技术制备含氢多层 WC/C 复合涂层,研究其微观结构、硬度、膜基结合力等基础性能,并通过在 PAO 基础润滑油环境、发动机润滑油环境、腐蚀发动机润滑油环境下进行摩擦实验,同时与不锈钢基底进行对比,深入考查含氢多层 WC/C 固体润滑涂层在三种润滑油环境中的摩擦磨损性能。

1 实验

1.1 含氢 WC/C 复合涂层的设计与制备

为了有效增强膜基结合力并减小内应力,设置涂层结构为:Cr 过渡层 → WC 过渡层 → WC/C 表层。选取 304 不锈钢片(30 mm×20 mm×1 mm)和硅片(Φ30 mm×0.8 mm)作为基底材料。不锈钢片用于涂层的摩擦性能、力学性能测试;硅片用于表征涂层的截面、表面形貌以及组织结构。

利用 Hauzer 生产的 Flexcoat-1500 磁控溅射沉积系统,通过同时离化乙炔气体和共溅射石墨靶与碳化钨靶,在 304 不锈钢基底和单晶硅片表面沉积含氢 WC/C 复合涂层。镀膜前,先将基材分别在丙酮和乙醇溶液中超声清洗,风干后置入样品腔内的样品架。之后抽真空至腔体气压小于 1 mPa,激发 Ar⁺轰击刻蚀基材表面 10 min,以便清除基材表面的黏附物和氧化层。所用基底偏压为 100 V,靶功率为 5.5 kW。镀膜过程中,首先用 Cr 靶溅射 30 min 形成 Cr 过渡层,靶功率从 5.5 kW 逐渐减小到 0;WC 过渡层以同样方法溅射得到。然后在腔体内引入 400 sccm 乙炔气体,通过同时离化乙炔气体和共溅射石墨靶与碳化钨靶 2 h,得到顶层含氢 WC/C 复合涂层。

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 6 期

1.2 涂层的表征

采用扫描电子显微镜(FEI Quanta FEG 250)观察涂层的表面及截面形貌。利用共聚焦显微拉曼光谱仪(Renishaw inVia Reflex)和 X 射线衍射仪(D8 Advance)对涂层的微观结构进行分析。其中拉曼测试的激发器波长为 532 nm,扫描范围为 1 000~1 800 cm⁻¹;XRD 测试采用铜靶($\lambda = 0.154$ nm, 40 kV, 40 mA),扫描范围为 20°~80°。涂层的硬度、弹性模量由纳米压痕仪(NANO G-200)测定,为避免基底的影响保证结果的准确性,在每个样品上选择 6 个不同区域,以 Berkovich 金刚石压头压入固定深度(1 000 nm)后卸载,获得压入-卸载曲线,计算得到涂层的硬度与弹性模量。

1.3 涂层摩擦性能测试

采用 Rtec 往复球-盘接触摩擦磨损试验机对涂层在 PAO-40 基础润滑油环境、发动机润滑油环境,模拟真实发动机润滑油环境(含 3.6Vol% H₂SO₄ 的发动机润滑油)进行摩擦试验。

对磨副选择直径为 6 mm 的 GCr15 钢球,其硬度约为 8 GPa。预加载荷 10 N,设置频率为 2 Hz,试验总时间 1 h。所有试验均在室温(20±5)℃下进行,相对湿度为(40±10)%。试验结束后,采用表面轮廓仪(Alpha-Step IQ)测定磨痕深度并计算磨损体积 V ,之后根据公式(1)计算体磨损率 W :

$$W = \frac{V}{SL} \quad (1)$$

式中, S 为总滑移距离, L 为垂直方向加载力。

2 结果与分析

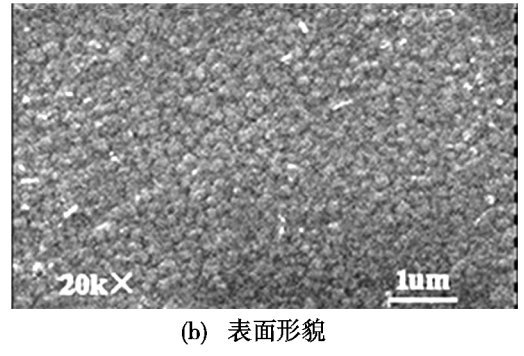
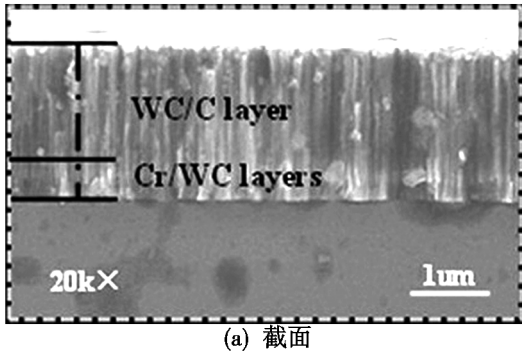
2.1 涂层的微观结构

涂层的截面及表面形貌如图 1 所示。图 1(a)示出涂层由 Cr 过渡层、WC 过渡层以及表层 WC/C 复合层构成,整个涂层为典型的柱状结构,涂层总厚度约为 2.12 μm;表层 WC/C 与过渡层均呈现出柱状生长方式,这是由于表层在过渡层上生长时产生了择优取向,使其沿着过渡层的柱状结构继续生长,从而使表层也成为柱状结构^[14]。由图 1(b)可以看出,涂层表面致密均匀,由大小均匀的胞状团簇构成。可见,利用磁控溅射技术制备的涂层具有膜层致密均匀、精度高的特点。

涂层的拉曼光谱如图 2 所示。从图谱中可同时看到宽化的 D 峰和明显的 G 峰,经过高斯拟合可知,涂层的 D 峰和 G 峰分别位于 1 373.3 cm⁻¹ 和 1 550.3 cm⁻¹ 处。由此可知,涂层表层主要由非晶碳相组成。通常以两峰的强度之比(I_D/I_G)表示非晶碳涂层内部 sp² 键与 sp³ 键相对含量之比,经计算,图 2 中 $I_D/I_G \approx 1.68$ 。可见 WC/C 复合涂层的 I_D/I_G 远高于 sp³ 含量

高的四面体非晶碳膜 ($I_D/I_G \approx 0.1$), 表明涂层中含有较多的 sp^2 键结构^[15-16]。这说明利用非平衡磁控溅射技术成功将 WC 掺杂于非晶碳膜内。为了明确

WC 掺杂后在涂层内所形成的相结构, 对涂层进行了 XRD 分析, 衍射图谱如图 3 所示。



(a) 截面

(b) 表面形貌

图 1 WC/C 涂层的截面及表面形貌

Fig. 1 Cross-sectional and surface morphologies of WC/C coating

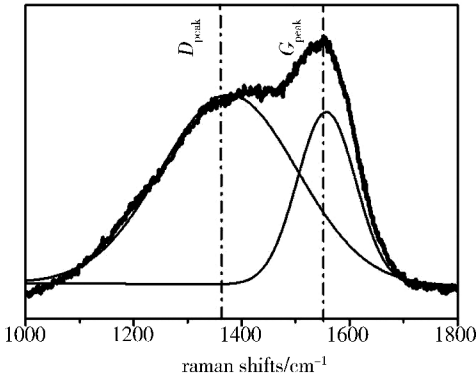


图 2 WC/C 涂层的拉曼光谱

Fig. 2 Raman shifts of WC/C coating

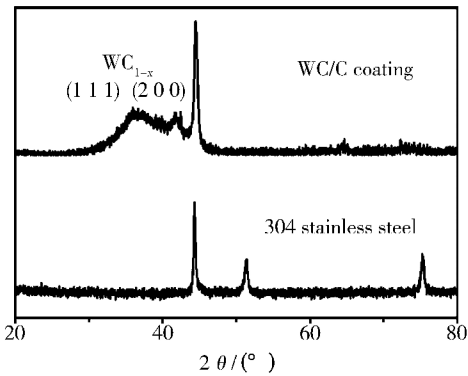


图 3 WC/C 涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 The XRD spectra of WC/C coating

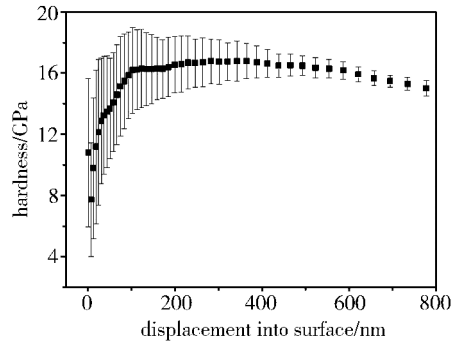
经过分析可知, 涂层内出现了面心立方结构的 WC_{1-x} 相, 其衍射峰位于 $2\theta \approx 37^\circ, 42^\circ$ 处, 分别对应于 WC_{1-x} 的 (111) 晶面和 (200) 晶面^[17]。由于 X 射线具有很强的穿透能力, 所以涂层的 XRD 图谱中还显示出较强的基底峰。相比而言, WC_{1-x} 相所对应的强度峰弱且宽, 这表明 WC_{1-x} 相在涂层中结晶程度较低且所形成晶粒的尺寸很小。

综上所述, WC/C 复合涂层为 WC_{1-x} 相镶嵌在非晶碳基质中的多相复合结构。

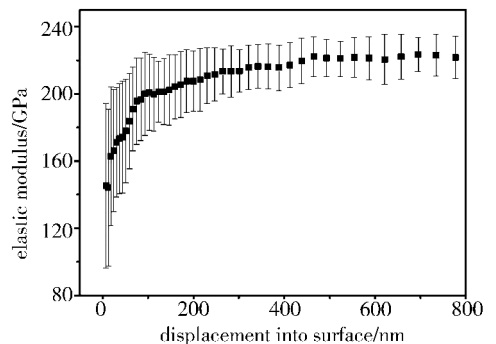
2.2 涂层的力学性能

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逐渐增大, 在 >200 nm 的范围内保持恒定。选取 $200 \sim 400$ nm 的平台值为涂层硬度、弹性模量。WC/C 复合涂层的硬度及弹性模量分别约为 17.3 和 216.8 GPa, $H/E = 0.07$ 。304 不锈钢基底的硬度约为 1.8 GPa, 弹性模量为 193 GPa, $H/E = 0.009$ 。可见, WC/C 复合涂层的 H/E 远大于 304 不锈钢的 H/E 。已有研究表明, 涂层的硬度 (H) 和弹性模量 (E) 是评价涂层力学性能以及耐磨性的重要指标, H/E 与涂层的耐磨性密切相关, H/E 越大则涂层的耐磨性越好^[18]。因此, 由 WC/C 复合涂层的 H/E 可以预测, 该涂层可有效增强 304 不锈钢基底的耐磨性。



(a) 硬度



(b) 弹性模量

图 4 WC/C 涂层的力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of WC/C coating
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 6 期

2.3 涂层的摩擦性能

利用 Rtec 往复式球-盘接触摩擦磨损试验机测定摩擦因数。WC/C 复合涂层以及 304 不锈钢基底在 PAO 基础润滑油环境、发动机润滑油环境、腐蚀性发动机润滑油环境的摩擦因数如图 5 所示。在这三种润滑油环境下,WC/C 复合涂层的摩擦因数分别为 0.07、0.09、0.10,而 304 不锈钢基底的摩擦因数分别为 0.14、0.11、0.11。相比 304 不锈钢基底,WC/C 复合涂层在三种环境下均具有较低的摩擦因数。可见,与 PAO 基础润滑油环境相比,304 不锈钢表面沉积的 WC/C 复合涂层在两种发动机润滑油环境下同样可达到有效降低摩擦因数的效果。

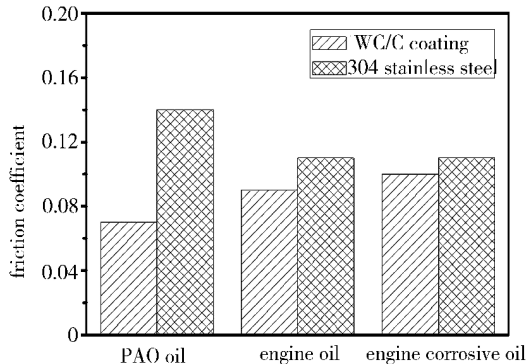


图 5 润滑油环境下 WC/C 复合涂层以及 304 不锈钢基底与 GCr15 对磨的平均摩擦因数

Fig. 5 Average friction coefficients of WC/C coating and 304 stainless steel against GCr15 ball under different lubricating oil conditions

首先,WC/C 复合涂层中的非晶碳基质能够在摩擦过程中保持一定的自润滑性,起到减小涂层摩擦因数的作用。其次,涂层在润滑油环境摩擦时一般处于边界润滑的状态,通常会在其表面形成吸附油膜,能有效减小涂层与摩擦副界面之间的剪切应力,达到减摩的效果^[19]。再次,金属/金属化合物的掺杂能够提高非晶碳基薄膜的表面活性,增强薄膜与润滑油的交互作用,促使润滑油在涂层表面更易形成吸附油膜,可进一步降低摩擦因数,有效保护基底^[11]。

2.4 涂层的磨损率

利用 Rtec 往复式球-盘接触摩擦磨损试验机 and 表面轮廓仪测定磨损率。与 GCr15 钢球在不同润滑油环境对磨 1 h 后,测得涂层及基底的磨损率见图 6。

在 PAO 基础润滑油环境、发动机润滑油环境、腐蚀性发动机润滑油环境下,WC/C 复合涂层的磨损率分别为 2.55×10^{-8} 、 8.03×10^{-8} 、 7.1×10^{-7} $\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$, 304 不锈钢基底的磨损率分别为 3.9×10^{-6} 、 1.8×10^{-7} 、 9.1×10^{-7} $\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 。可见,三种环境下复合涂层的磨损率均小于 304 不锈钢基底相应的磨损率,尤其在 PAO 润滑油环境,涂层的磨损率还不足基底磨

损率的百分之一。因此,在 304 不锈钢基底沉积 WC/C 复合涂层,可以有效防止基底材料与对磨副材料间发生剧烈磨损,有效起到减摩耐磨的作用。

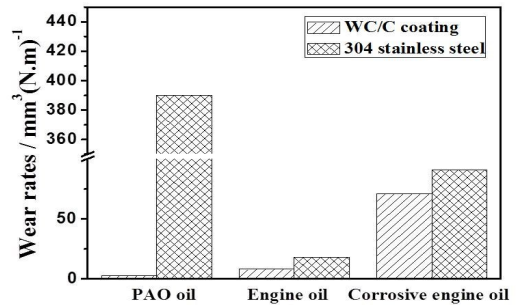


图 6 WC/C 复合涂层与 304 不锈钢基底的磨损率

Fig. 6 Wear rates of WC/C coating and 304 stainless steel

通过比较 WC/C 复合涂层在三种润滑油环境的磨损率,可发现涂层在腐蚀性发动机润滑油环境的磨损率显著大于其他两种润滑油环境的磨损率,这是由于摩擦与腐蚀相互作用从而增大涂层表面的机械损耗所致^[20]。在 PAO 基础润滑油以及发动机润滑油环境下,摩擦过程中涂层表面材料的移除是造成磨损的主要原因,而在腐蚀性发动机润滑油环境中,由于腐蚀介质的作用,材料表面的机械性能会受到影响,从而使材料的耐磨性降低、磨损率增大。同时,摩擦过程会使材料表面产生强烈塑性变形,隆起或者突出的部位将会在电化学腐蚀过程中成为阳极,其余部分成为阴极构成所谓的应变差电池,进一步加快磨损速率。摩擦与腐蚀交互作用下,涂层表现出相对较高的磨损率。尽管如此,与 PAO 基础润滑油环境相比,304 不锈钢表面沉积的 WC/C 复合涂层在两种发动机润滑油环境下同样能有效起到减摩耐磨的作用。

3 结论

(1) 涂层由 Cr 过渡层、WC 过渡层以及 WC/C 复合层构成,内部含有较多 sp^2 键,具有非晶碳基质与 WC_{1-x} 相构成的多相复合结构。

(2) 涂层的硬度和弹性模量明显高于 304 不锈钢基底,且其 H/E 值远高于基底。

(3) 与 304 不锈钢基底相比,在三种润滑油环境下涂层均具有较低的摩擦因数和磨损率。因此,在不锈钢表面沉积含氢多层 WC/C 固体润滑涂层可以达到良好的减摩耐磨效果。

参考文献

- [1] Jiang P, He X L, Li X X, et al. Wear resistance of a laser surface alloyed Ti-6Al-4V alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 130(1): 24
- [2] Guo Q R, Hai Q Z, Jing D, et al. Application and study on the models of predicting wear failure in the mechanical equipment[J]. Proceedings of the International Symposium on Test and Measurement, 2001, 10(2): 1130

[3] Fukumori K, Kurauchi T. Static fatigue of thermoplastic elastomers[J]. Journal of Materials Science, 1985, 20(5):1725

[4] Tanner, Dannelle M, Dugger and Michael T. Wear mechanisms in a reliability methodology[J]. Proceedings of SPIE—the International Society for Optical Engineering, 2003, 4980(16):22

[5] 李建明. 摩擦金属学[M]. 北京:冶金工业出版社, 1990:1

[6] 张翔林, 熊贤武, 章小峰, 等. 固体自润滑涂层摩擦磨损特性研究[J]. 现代制造工程, 2007(3):1

[7] 王黎钦, 应丽霞, 古乐, 等. 固体自润滑复合材料研究进展及其制备技术发展趋势[J]. 机械工程学报, 2002(09):6

[8] 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(1):65

[9] 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

[10] Donnet C, Erdemir A. Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings[J]. Surface and coatings technology, 2004, 180-181:76

[11] 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: 81

[12] 莫继良, 陈龙, 朱昊. WC/C 固体润滑涂层的滑动摩擦磨损性能研究[J]. 材料工程, 2008(8):13

[13] G 8136118 R, 3Lärsson M, Hedenqvist P. ME-C; H coatings in motor vehicles[J]. Wear, 2001, 249:302

[14] 王永欣, 王立平, 薛群基. 金属掺杂高硬度类石墨薄膜结构及其摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2011, 1(31):72

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

[16] Tay B K, Shi X, Tan H S, et al. Raman studies of tetrahedral amorphous carbon films desposited by filtered cathodic vacuum arc[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 105(1/2):155

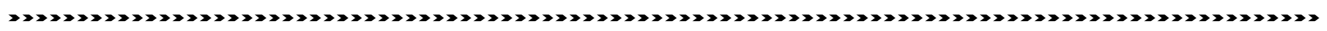
[17] Gubischa M, Liu Y, Spiessa L, et al. Nanoscale multilayer WC/C coatings developed for nanopositioning; Part I. Microstructures and mechanical properties [J]. Thin solid film, 2005, 488:132

[18] Leyland A, Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior[J]. Wear, 2000, 246(1/2):1

[19] Hsu S M, Gates R S. Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism [J]. Tribology International, 2005, 38(3):305

[20] 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):65

(编辑 吴坚)



(上接第 39 页)

(2) 利用周向和轴向柔度曲率均可精确识别任意位置单一和四处脱层损伤位置及大小, 也可定性判断脱层所在层的大概位置, 且相对而言, 轴向柔度曲率在脱层位置突变远大于周向柔度曲率, 更易判断损伤位置; 但由于轴向柔度曲率在固定端边界本身就有较小突变, 故当损伤发生在沿轴线方向固定端附近时, 用轴向柔度曲率容易引起误判, 应用周向柔度曲率识别才更加准确。

参考文献

[1] 宋大君, 王荣国, 刘文博, 等. 航天用复合材料压力容器应用与发展[J]. 宇航材料工艺, 2010, 40(6):24-26

[2] 倪永红. 无损检测技术在航天复合材料及构件中的应用[J]. 宇航材料工艺, 1993(4):18

[3] 程小全, 郇正能. 复合材料层合板低速冲击后压缩的损伤累积模型[J]. 应用数学和力学, 2005, 26(5):569-576

[4] 葛邦, 杨涛, 高殿斌, 等. 复合材料无损检测技术研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2009(6):67-71

[5] 赵建华, 罗明, 吴时红, 等. 超声波喷水穿透法在先进复合材料检测中的应用[J]. 宇航材料工艺, 2012, 42(4):105-108

[6] Scarponi C, Briotti G. Ultrasonic detection of delaminations on composite materials [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1997, 16(9):768-790

[7] 张炜, 罗文源, 王冬冬, 等. 基于超声热波技术的复合材料冲击损伤检测研究[J]. 固体火箭技术, 2013, 36(6):836-841

[8] 吴东流. 计算机 X 射线实时成像及图象处理在材料工艺检测中的应用[J]. 宇航材料工艺, 1992(1):10

[9] 杨宝刚, 金虎, 任华友, 等. 复合材料的射线检测技术[J]. 宇航材料工艺, 2004, 34(2):26-28

[10] Ishikawa N, Sonoda T, Okamoto Y, et al. X-ray study of radiation damage in UO₂ irradiated with high-energy heavy ions [J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 419(1):392-396

[11] 陈桂才, 吴东流, 程茶园, 等. 复合材料缺陷的红外热波无损检测[J]. 宇航材料工艺, 2004, 34(1):55-58

[12] Berglind H, Dillenz A. Detecting glue deficiency in laminated wood—a thermography method comparison[J]. NDT & E International, 2003, 36(6):395-399

[13] 王飞, 周建平, 涂俊, 等. 纤维缠绕复合材料气瓶声发射检测技术研究[J]. 航天制造技术, 2014(3):16

[14] 庞虎平, 冯琰妮, 崔万继. 复合材料缠绕壳体外载荷试验声发射信号分析[J]. 宇航材料工艺, 2014, 44(3):98-100

[15] Raghavendrachar M, Aktan A E. Flexibility by multi-reference impact testing for bridge diagnostics [J]. Journal of Structural Engineering, 1992, 118(8):2186-2203

[16] 陈立, 马骏, 赵德有, 等. 基于柔度曲率矩阵的曲面板结构损伤识别方法[J]. 中国造船, 2009, 50(3):93-103

[17] 郭利, 张瑞刚, 李永军, 等. 基于模态柔度曲率差的弯管结构损伤识别[J]. 振动. 测试与诊断, 2013, 33(5):902-906

(编辑 吴坚)