

# 镍基涂层/碳基薄膜复合体系磨蚀行为

任伟<sup>1</sup>, 李文生<sup>1</sup>, 马勤<sup>1</sup>, 何东青<sup>1</sup>, 张广安<sup>2</sup>, 尚伦霖<sup>1,2</sup>, 李旭强<sup>1</sup>, 翟海民<sup>1</sup>

(1. 兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 中国科学院 兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

**摘要:** 利用非平衡磁控溅射技术在 316L 不锈钢基底和 316L 不锈钢基底喷焊 Ni60C 涂层表面分别制备 a-C、a-C:H、a-C:Cr 3 种类金刚石碳基 (DLC) 薄膜, 对比分析了不同防护体系在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (质量分数) 溶液中的耐磨蚀性能。结果表明: 较单层 DLC 薄膜, Ni60C/DLC 复合体系膜-基结合强度大幅提高, 腐蚀磨损性能显著改善, 其摩擦系数在 0.05~0.14 之间, 腐蚀磨损率在  $0.66 \times 10^{-8} \sim 5.7 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$  之间。Ni60C 涂层作为硬质支撑层提高了薄膜的承载能力, 且有效抑制了腐蚀摩擦过程中碳基 (DLC) 薄膜的石墨化进程, 提高了 Ni60C/DLC 复合体系耐磨蚀性能。

**关键词:** 喷焊; Ni60C 涂层; 磁控溅射; 类金刚石碳基薄膜; 腐蚀磨损

中图分类号: TH117.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1379-09

球阀硬密封面常服役于高温、磨损、腐蚀-磨损等苛刻工况, 热喷涂镍基复合涂层因具有优异的耐高温、耐腐蚀及抗磨损性能被广泛用作球阀硬密封材料<sup>[1]</sup>。但因该类涂层摩擦系数高, 孔隙率大, 在球阀启/闭过程中易咬死、脱落, 产生严重腐蚀磨损, 导致阀门泄露, 严重威胁生产安全。

近年来, 物理气相沉积(PVD)技术已逐渐用于球阀硬密封材料领域<sup>[2]</sup>。在众多无机防护薄膜中, 利用 PVD 技术制备的非晶碳基(DLC)薄膜以其优异的机械性能、摩擦学性能和耐腐蚀性能在该领域具有广阔的应用前景。尤其该类薄膜具有良好的化学稳定性及高的电阻率, 在酸、碱腐蚀介质中表现出极高的化学惰性, 同时能够大幅提升基底材料的减摩抗磨性能。然而, DLC 薄膜与球阀基材硬度及模量差异过大, 造成基底承载不足、薄膜内应力较高, 服役过程中易发生开裂、脱落等失效行为<sup>[3]</sup>。此外, 在球阀启/闭过程中, 单一的薄膜体系很难提供长效密封, 一旦薄膜局部被磨穿, 整个硬密封构件将迅速失效。

因此, 以镍基涂层与 DLC 薄膜为对象构筑复合防护体系, 可实现硬质耐磨涂层和润滑耐蚀薄膜的性能优势协同。一方面, 镍基涂层表面制备 DLC 薄膜不仅可以有效降低摩擦系数、提升抗磨损性能, 还可以起到表面封孔作用, 利用 DLC 薄膜优异的耐蚀性改善整个硬密封构件在腐蚀磨损工况下的服役性能。另一方

面, 镍基涂层不仅为 DLC 薄膜提供了硬质支撑层, 解决了薄膜与球阀基材间物理性能的失配问题, 而且高硬度高模量的硬质中间层可减缓 DLC 薄膜在摩擦过程中因石墨化导致的软化问题<sup>[4,5]</sup>, 进一步改善薄膜的耐磨蚀性能, 延长构件的服役寿命。此外, 涂层/薄膜复合结构设计允许表层薄膜出现局部磨穿而系统持续工作的情况, 确保了球阀在极端工况下仍能正常服役。

本研究利用氧-乙炔喷焊及非平衡磁控溅射技术在 316L 不锈钢表面构筑 Ni60C/DLC (a-C、a-C:H、a-C:Cr) 复合防护体系。将其与直接在 316L 不锈钢表面制备的单层 DLC 薄膜对比分析, 考察了复合防护体系机械性能及在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (质量分数) 溶液中的腐蚀磨损性能, 通过探究磨蚀过程中的材料演化行为, 揭示其摩擦学机理。

## 1 实验

将 316L 不锈钢 ( $\Phi 30 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ) 表面打磨平整并在丙酮中超声清洗以去除油污, 随后对表面进行喷砂处理, 至粗糙度  $R_a$  约为  $1.6 \mu\text{m}$ , 最后用无水乙醇超声清洗、吹干待用。利用氧-乙炔喷焊技术先在 316L 不锈钢试样表面喷涂一层厚约  $800 \mu\text{m}$  的 Ni60C 涂层。用砂纸将其逐级打磨、抛光至  $R_a \leq 20 \text{ nm}$ , 分别用石油醚、丙酮和无水乙醇超声清洗 15 min 后吹干, 将 316L 不锈钢试样和制备有 Ni60C 涂层的试样固定在

收稿日期: 2019-04-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51674130); 国家重点研发计划国际科技合作项目 (2016YFE0111400); 甘肃省国际科技合作特派员计划 (17JR7WA017); 甘肃省重点研发计划项目 (17YF1WA159)

作者简介: 任伟, 男, 1996 年生, 硕士, 兰州理工大学有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, E-mail: 732435189@qq.com

Teer UDP-650 闭合场非平衡磁控溅射系统样品架上。先在高偏压下用 Ar<sup>+</sup>轰击清洗试样表面 15 min, 以除去氧化物及杂质, 之后分别沉积 a-C、a-C:H、a-C:Cr 3 种薄膜, 具体沉积参数如表 1 所示。

采用 HV-1000 型显微维氏硬度计测量 316L 不锈钢和 Ni60C 涂层的硬度, 载荷 500 g, 保压 10 s, 重复测试 15 次取平均值。利用 SPM9500 型原子力显微镜 (AFM) 测定薄膜表面形貌及粗糙度。用 LabRAM HR800 型 Raman 光谱仪对薄膜微观结构进行分析, 激光器波长采用 532 nm。采用 nano-indenter II 型纳米压痕仪测定 DLC 薄膜的硬度和弹性模量, 载荷为 10 mN。用 Anton Paar-RST<sup>3</sup> 型划痕仪评价薄膜与基材的结合强度, 试验载荷为 1~50 N, 划痕长度为 5 mm, 利用 Axio Scope A1 光学显微镜观察划痕形貌。采用 CSM 摩擦磨损试验机测试薄膜腐蚀磨损性能, 试验在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中进行, 对磨副为  $\Phi$ 6 mm、表面沉积了同种 DLC 薄膜的 316L 不锈钢球。试验载荷为 10 N, 频率 5 Hz, 往复长度 5 mm, 对磨 50000 转。采用

Alpha-step D-100 型二维轮廓仪测量磨痕的磨损体积, 磨损率为  $W=AL/FS$ , 其中  $A$  为薄膜的磨痕面积,  $L$  为往复行程,  $F$  为法向载荷,  $S$  为总滑动行程。每组试验重复 3 次取平均值。腐蚀磨损实验后, 采用 LabRAM HR Evolution 显微共焦拉曼光谱分析仪对磨痕进行拉曼分析, 测定摩擦前后薄膜的微结构变化。采用 XPS 分析摩擦后薄膜表面元素的化学状态。

## 2 实验结果

### 2.1 微观结构和力学性能

图 1 为薄膜表面原子力显微形貌图。由图可知, 316L 基材表面沉积的 3 种 DLC 薄膜表面粗糙度分别为  $R_a(a-C)=3.92$  nm、 $R_a(a-C:H)=4.92$  nm、 $R_a(a-C:Cr)=3.63$  nm, Ni60C 涂层表面沉积的 3 种薄膜表面粗糙度分别为  $R_a(a-C)=9.92$  nm、 $R_a(a-C:H)=10.3$  nm、 $R_a(a-C:Cr)=12.4$  nm, 薄膜结构致密, 无明显缺陷, 涂层/薄膜复合体系的表面粗糙度均高于单层 DLC 薄膜。

图 2 为 DLC 薄膜拉曼光谱。其结果均呈现出典型

表 1 DLC 薄膜的沉积工艺参数  
Table 1 Deposition parameters for DLC films

Film	Working pressuer/ $\times 10^{-4}$ Pa	Surface activation		Cr interlayer thickness/nm	H <sub>2</sub> supply/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	Cr target current/A	Deposition	
		Bias/V	Time/min				Bias/V	Time/h
a-C	800	-500	30	200	-	-	-70	4
a-C:H	1173	-500	30	200	16	-	-70	4
a-C:Cr	813	-500	30	200	-	0.3	-70	4

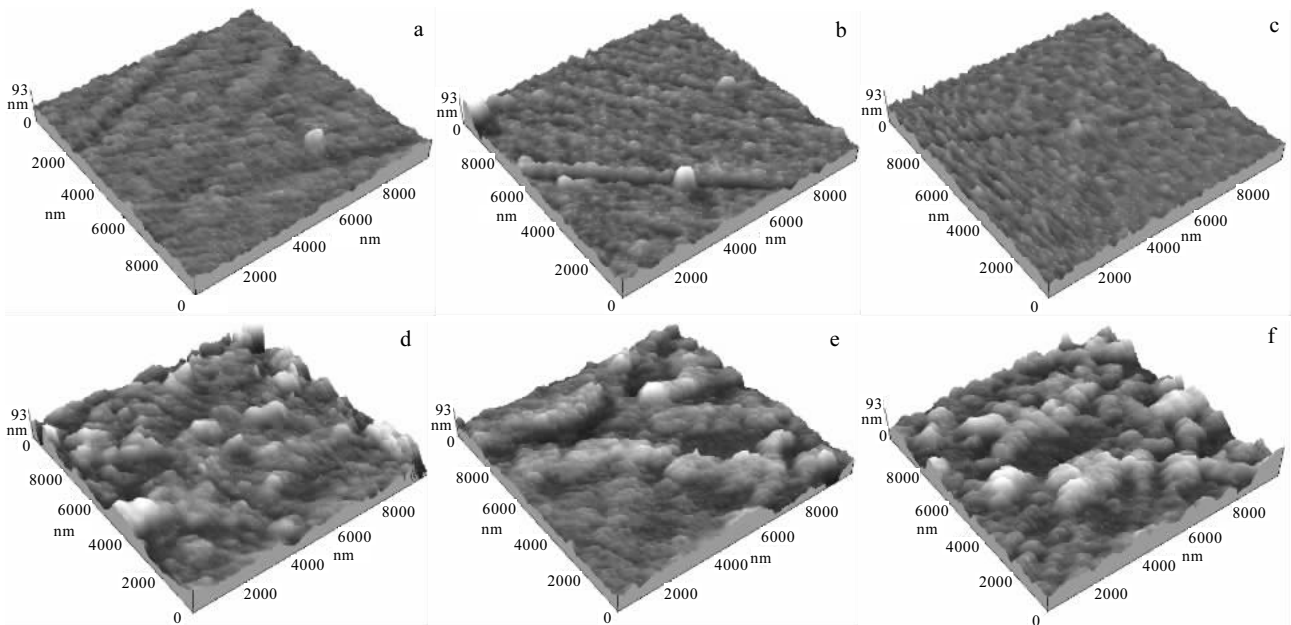


图 1 DLC 薄膜的 AFM 形貌

Fig.1 AFM morphologies of a-C (a, d), a-C:H (b, e), and a-C:Cr (c, f) films: (a~c) films and (d~f) coatings+films

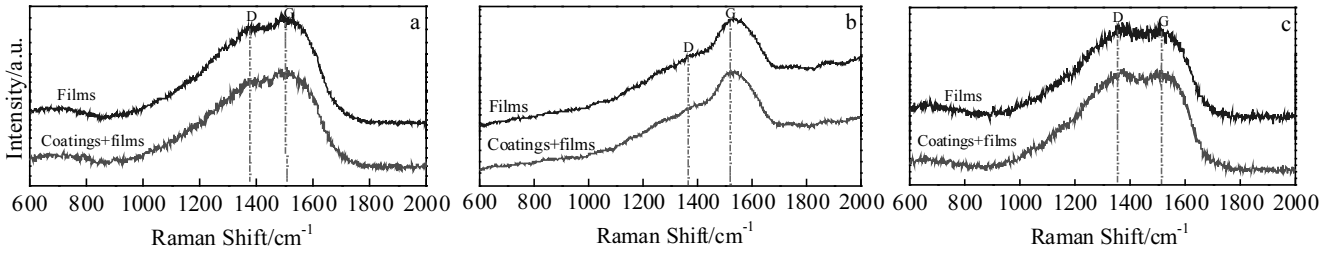


图 2 不同 DLC 薄膜的拉曼光谱

Fig.2 Raman spectra of DLC films: (a) a-C, (b) a-C:H, and (c) a-C:Cr

的不对称非晶峰谱, 通过高斯拟合将其分解为  $1378\text{ cm}^{-1}$  附近的 D 峰和  $1580\text{ cm}^{-1}$  附近的 G 峰。通常 D 峰对应于  $\text{sp}^2$  杂化键的横向振动,  $I_D/I_G$  可用作估算  $\text{sp}^3$  杂化键含量的参数, 对于无氢 DLC 薄膜, 比值越小, 意味着  $\text{sp}^3$  杂化键含量越高。G 峰峰位向左移动意味着  $\text{sp}^2$  杂化键的紊乱度增加, 其相对含量降低。3 种薄膜拉曼光谱的拟合结果如表 2 所示。可以看出, 增加 Ni60C 涂层对于同种 DLC 薄膜的结构特征影响不大。

图 3 为 3 种薄膜的硬度和弹性模量, 在测试过程中, 控制加载力使压痕深度小于薄膜厚度的  $1/10$ , 最大限度避免基材对薄膜硬度和弹性模量的影响。由图 3a, 3b 可知, 单层 DLC 薄膜的硬度分别为  $H(\text{a-C})=14.2\text{ GPa}$ 、 $H(\text{a-C:H})=5.1\text{ GPa}$ 、 $H(\text{a-C:Cr})=11.4\text{ GPa}$ , 弹性

模量分别为  $E(\text{a-C})=177.4\text{ GPa}$ 、 $E(\text{a-C:H})=40.1\text{ GPa}$ 、 $E(\text{a-C:Cr})=154.6\text{ GPa}$ 。涂层/薄膜复合体系的硬度分别为  $H(\text{a-C})=13.6\text{ GPa}$ 、 $H(\text{a-C:H})=4.9\text{ GPa}$ 、 $H(\text{a-C:Cr})=11.9\text{ GPa}$ , 弹性模量分别为  $E(\text{a-C})=177.3\text{ GPa}$ 、 $E(\text{a-C:H})=41.8\text{ GPa}$ 、 $E(\text{a-C:Cr})=159.4\text{ GPa}$ 。Ni60C 涂层的存在对 3 种薄膜的硬度和弹性模量影响并不显著。

表 2 DLC 薄膜拉曼光谱拟合结果

Coating	Films		Coatings+films	
	$I_D/I_G$	G peak/ $\text{cm}^{-1}$	$I_D/I_G$	G peak/ $\text{cm}^{-1}$
a-C	1.56	1546	1.56	1546
a-C:H	0.55	1541	0.55	1541
a-C:Cr	1.83	1550	1.83	1550

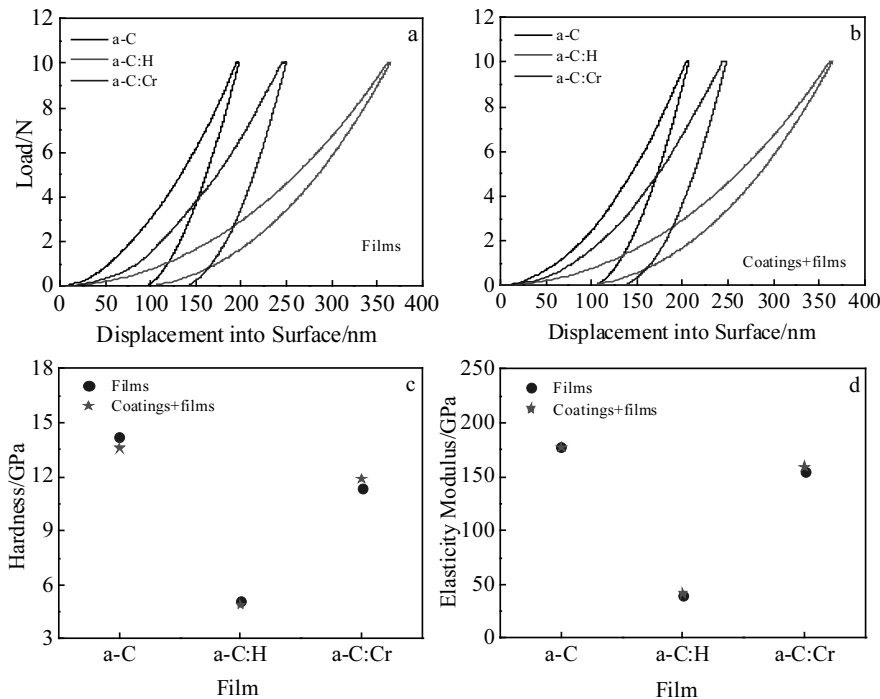


图 3 不同 DLC 薄膜的纳米压痕曲线、硬度及弹性模量

Fig.3 Load-displacement curves (a, b), hardness (c) and elasticity modulus (d) of DLC films: (a) films and (b) coatings+films

图 4 为薄膜的划痕形貌，可以看出划痕由未失效的安全稳定期、第 1 次微裂纹出现的失效期(L<sub>C1</sub>)和裂纹扩展并开始大面积剥离的失效期(L<sub>C2</sub>)三部分组成<sup>[4]</sup>。单层 a-C、a-C:H、a-C:Cr 薄膜膜-基结合强度分别为 18.09、13.28、21.72 N，涂层/薄膜复合体系中 a-C、a-C:H、a-C:Cr 薄膜膜-基结合强度分别为 38.12、21.67、47.45 N。从划痕形貌可以看出，单层 DLC 薄膜在 L<sub>C2</sub> 初始阶段划痕周围出现大面积开裂，翘曲和崩边，划痕迅速变宽，划痕边缘的剥落面积增大，其中 a-C:Cr 薄膜的裂纹相对其它两者较少；涂层/薄膜复合体系的划痕宽度明显小于单层 DLC 薄膜，a-C 和 a-C:Cr 薄膜的 L<sub>C2</sub> 区域裂纹较少，失效形式主要以塑形变形为主，a-C:H 薄膜的失效形式则以连续不规则椭圆形剥落为主。增加 Ni60C 涂层后，3 种薄膜的膜-基结合强度均有明显提升，在同一基材上，a-C:H 薄膜的膜-基结合强度最低，a-C:Cr 薄膜的膜-基结合强度最高。

### 2.2 腐蚀摩擦学性能

图 5 为薄膜在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的摩擦系数曲线。可以看出，单层薄膜中，a-C:H 薄膜的摩擦系数在 7000 s

左右开始出现剧烈波动，平均摩擦系数最高，约为 0.14，a-C 和 a-C:Cr 薄膜的摩擦系数相对稳定，约为 0.06、0.04。涂层/薄膜复合体系中，a-C:H 薄膜的摩擦系数波动较大，平均摩擦系数约为 0.13，a-C:Cr 薄膜的平均摩擦系数稍高于 a-C 薄膜，分别为 0.07 和 0.05。

图 6 为薄膜的腐蚀磨损率。由图可知，单层 a-C、a-C:H、a-C:Cr 薄膜的腐蚀磨损率分别为 10.8×10<sup>-8</sup>、9.8×10<sup>-8</sup> 和 6.1×10<sup>-8</sup> mm<sup>3</sup>/N·m，涂层/薄膜复合体系中 a-C、a-C:H、a-C:Cr 薄膜的腐蚀磨损率分别为 5.7×10<sup>-8</sup>、0.66×10<sup>-8</sup> 和 0.83×10<sup>-8</sup> mm<sup>3</sup>/N·m。较单层 DLC 薄膜，复合体系腐蚀磨损率大幅下降，其中 a-C:H 和 a-C:Cr 薄膜的腐蚀磨损率降低近 1 个数量级，a-C 薄膜的腐蚀磨损率降低约 1 倍。

图 7 为对偶球磨斑、薄膜磨痕 SEM 形貌及二维轮廓。图 7a, 7d 为 a-C 薄膜，图 7b, 7e 为 a-C:H 薄膜，图 7c, 7f 为 a-C:Cr 薄膜。可以看出，磨斑面积差别不大，且表面均无转移膜生成。其中，单层薄膜体系中与 a-C 薄膜对磨磨斑表面有亮白色区域(图 7a)，通过 EDS 分析可知其成分为 Fe，说明对偶小球表面的 a-C

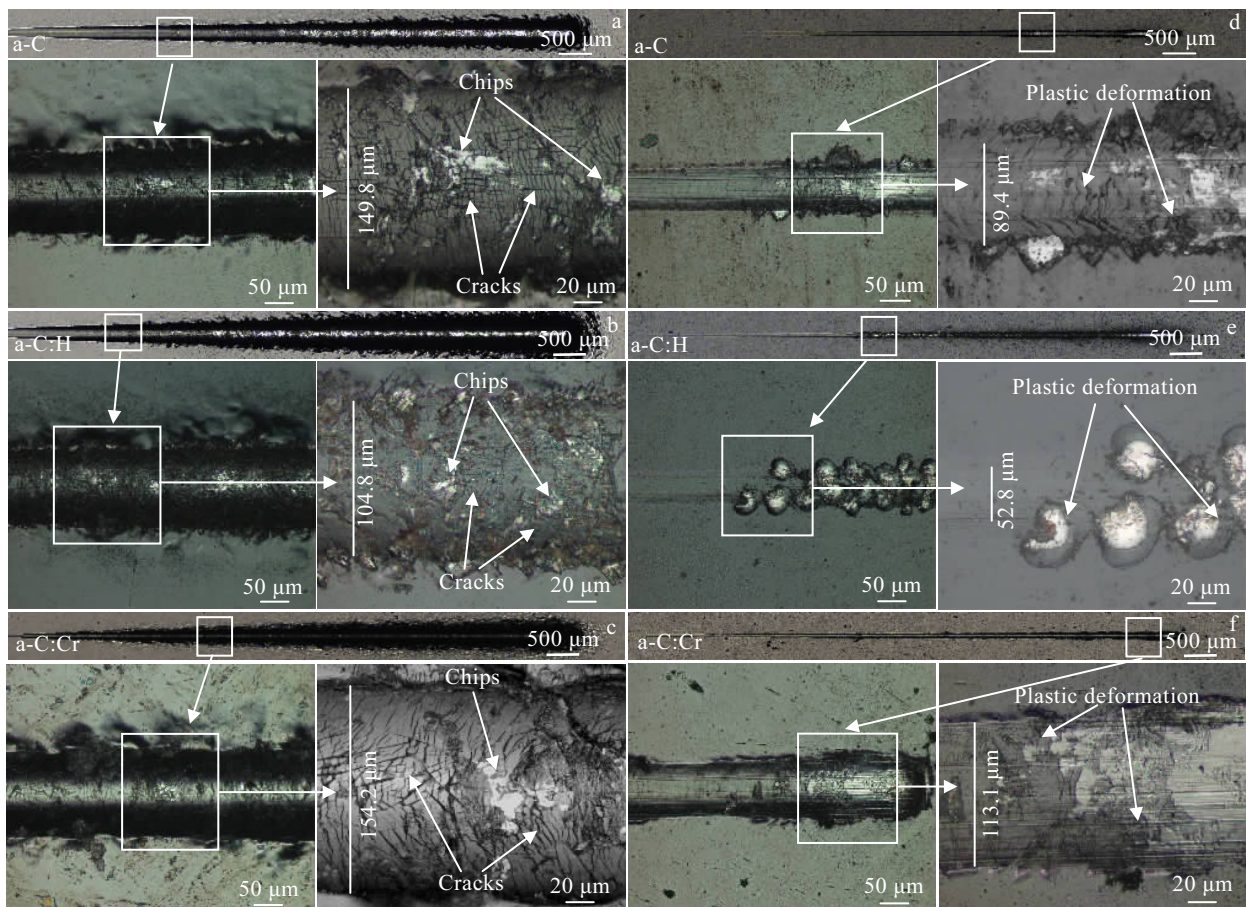


图 4 不同 DLC 薄膜的划痕形貌

Fig.4 OM morphologies of the scratch test: (a~c) films and (d~f) coatings+films

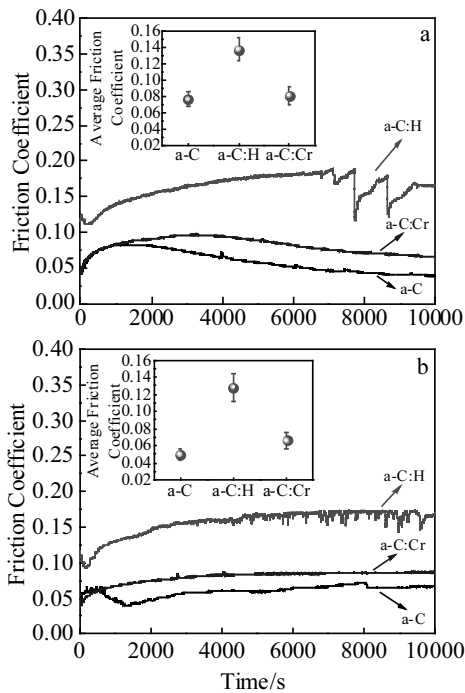


图 5 不同 DLC 薄膜在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的摩擦系数随时间变化曲线

Fig.5 Frictional traces of DLC films in 5% sulfuric acid solution: (a) films and (b) coatings+films

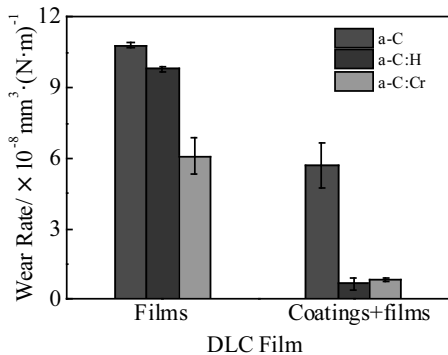


图 6 不同 DLC 薄膜 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀磨损率

Fig.6 Wear rates of DLC films in 5% sulfuric acid solution

薄膜被磨穿。从磨痕 SEM 可以看出, 磨痕表面均无明显犁沟或者剥落, 亦无磨穿迹象。因为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液在腐蚀薄膜的同时也会对滑动界面起到边界润滑作用。从磨痕二维轮廓可以看出涂层/薄膜复合体系中, a-C 薄膜磨痕深度约为 200 nm, a-C:H 和 a-C:Cr 薄膜均在 100 nm 以下, 而单层 DLC 薄膜的磨痕深度均在 700 nm 以上。

### 3 讨论与分析

#### 3.1 薄膜的机械性能

从拉曼测试可知(图 2 所示), 增加 Ni60C 涂层对

薄膜结构影响不大, 这与 Zhang 等人<sup>[6]</sup>的研究结果相一致。而对同一种基材沉积的 DLC 薄膜而言, H 元素掺杂导致拉曼光谱 G 峰峰位左移, I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 比值减小, 而 Cr 元素掺杂正好相反, 使拉曼光谱 G 峰峰位右移, I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 比值增大, 说明 Cr 掺杂促进了薄膜石墨化, 导致薄膜硬度有所降低。

增加 Ni60C 涂层后, 同种成分 DLC 薄膜的表面粗糙度均有所增加(图 1 所示), 硬度和弹性模量变化不大(图 3 所示)。因为影响 DLC 薄膜的硬度和弹性模量主要因素为薄膜的结构特征, 薄膜中 sp<sup>3</sup> 杂化键的含量越高, 类金刚石结构特征更加明显, 硬度和弹性模量越高<sup>[7]</sup>。增加 Ni60C 涂层前后, 同种 DLC 薄膜的 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 值无明显变化(图 2 所示), 故薄膜的机械性能变化不大。

从薄膜划痕光镜照片(图 4)可看出, 单层 DLC 薄膜的膜-基结合强度均低于涂层/薄膜复合体系。因为影响膜-基结合强度的因素主要是基体硬度、薄膜残余应力以及膜-基粘附能<sup>[3,8,9]</sup>。而 Ni60C 涂层硬度 HV<sub>0.5</sub> (8210 MPa) 约为 316L 基材 (2310 MPa) 的 3.5 倍, 在划痕测试过程中基体塑性变形减小, 故压头周围薄膜中的张应力减小, 因此薄膜产生塑性变形或者翘曲的趋势减小, 膜-基结合强度提高。另一方面, 材料热膨胀系数之间存在差异, 故在沉积过程中由于炉腔温度的升降引起的变形量也有所差异。一般情况下, 降温后, 热膨胀系数大的材料由于较大的变形量, 会对热膨胀系数小的材料产生压应力<sup>[10]</sup>。316L、Ni60C、Cr、DLC 的热膨胀系数分别为 16×10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup><sup>[11]</sup>、12×10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup><sup>[12]</sup>、6.5×10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup><sup>[13]</sup>、5.1×10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup><sup>[13]</sup>, 即热膨胀的变形量从 316L 到 DLC 依次减小。当薄膜由沉积温度降至室温时, 涂层/薄膜之间由于热膨胀系数不匹配而产生的相互作用力方向如图 8 所示。涂层/薄膜复合体系中, 一方面 Ni60C 涂层会充当过渡层阻止 316L 因较大变形产生的内应力直接作用于 Cr 过渡层及 DLC 薄膜, 减小了作用于 DLC 薄膜的应力; 同时, Ni60C 涂层因较小变形量, 可减小作用于 Cr 过渡层和 DLC 薄膜中的应力, 提高膜-基结合强度。因此在划痕实验中, 涂层/薄膜复合体系的失效形式主要以塑性变形为主, 划痕较窄, 而 316L 表面沉积的薄膜由于内应力较大, 在界面结合处造成应力集中<sup>[7]</sup>, 失效形式主要以开裂和脆性剥落为主, 划痕较宽, 承载能力下降。

从元素掺杂角度来看, 同一基材表面 a-C:H 薄膜的结合强度最低, a-C:Cr 薄膜的结合强度最高, 这是由于 Cr 元素与钢基体结合性能好, 由文献<sup>[14]</sup>可知: Cr 掺入后会与 C 元素形成碳化物纳米晶镶嵌在 DLC 薄膜非晶碳结构中, 降低化学键成键的方向性, 继而

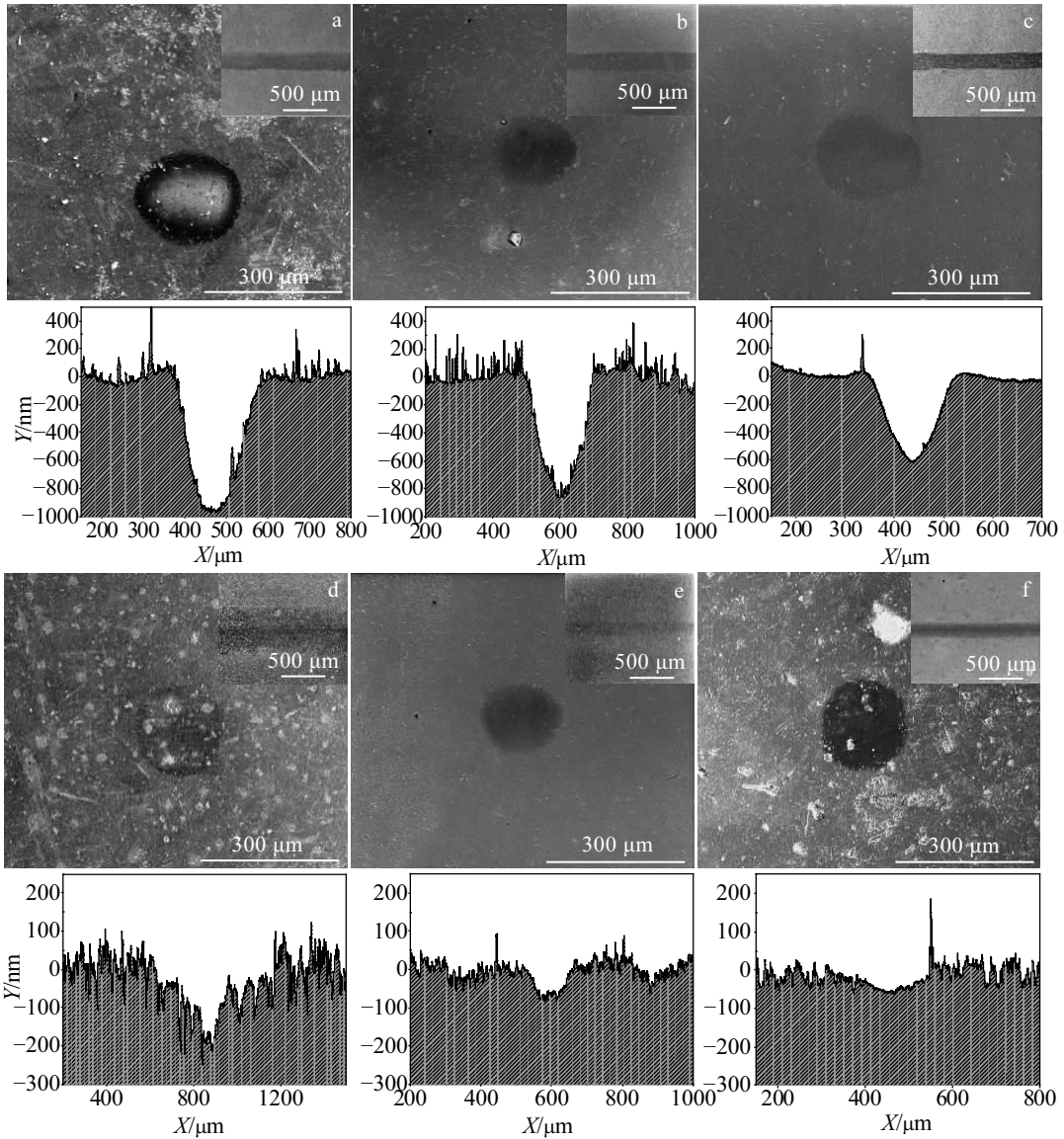


图 7 腐蚀摩擦测试后不同 DLC 薄膜的磨斑、磨痕形貌及二维轮廓

Fig.7 SEM images of wear scars, wear tracks and profile curves of a-C (a, d), a-C:H (b, e), and a-C:Cr (c, f) films: (a~c) films and (d~f) coatings+films

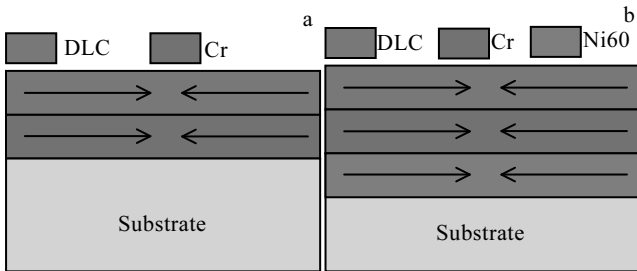


图 8 降温后涂层热应力示意图

Fig.8 Diagrams of thermal stress of coating after cooling: (a) films and (b) coatings+films

降低了非晶碳网络中由于键角扭曲而产生的残余应力，释放了薄膜的内应力，提高了薄膜的结合强度。掺入 H 元素后，部分 H 原子可以与 C 原子形成 C-H 键，另一部分则通过物理吸附至空位或粒子边界处，形成  $CH_n$  基团占据较大空间，减小了 a-C:H 薄膜的密度<sup>[13]</sup>，降低了内应力，同时提高了薄膜的韧性。

此外，薄膜的硬度和弹性模量直接影响薄膜在划痕过程中的弹性应变行为。硬度  $H$  与弹性模量  $E$  之间的关系取决于材料本身的能量耗散能力，其弹性因子  $H/E$  值越小，材料在变形过程中局部的能量耗散越大，卸载后的弹性恢复也越小<sup>[15,16]</sup>。图 9 为薄膜的弹性因子，可

以看出无论有无 Ni60C 涂层, a-C:H 的弹性因子( $H/E$ )均最高。故在同一种体系中, a-C:H 薄膜的划痕宽度最窄, 但 H 元素掺入导致薄膜硬度显著降低(5 GPa), 承载能力下降, 故在划痕测试中, a-C:H 薄膜最先剥落。

### 3.2 薄膜的腐蚀摩擦学性能

摩擦初始阶段由于摩擦表面微凸体之间形成机械互锁作用, 导致摩擦系数不稳定。随着滑动次数的增加, a-C 和 a-C:Cr 薄膜的摩擦系数逐渐趋于稳定(图 5 所示)。且增加 Ni60C 涂层后(图 5b 所示), a-C 和 a-C:Cr 薄膜的摩擦系数略有升高, 因为 DLC 薄膜表面越光滑其摩擦系数越低。从原子力显微镜的测试结果看出(图 1 所示), 涂层/薄膜复合体系的表面粗糙度均高于单层薄膜, 因此其摩擦系数相应的有所升高。

无论有无 Ni60C 涂层, a-C:H 薄膜的摩擦系数均最高, 且波动较大。因为摩擦过程中, 薄膜滑动界面处化学键的剪切应力导致的粘着作用, 对其摩擦学性能有显著影响。根据真实接触面积摩擦理论<sup>[13]</sup>可知:

$$\mu = \frac{f}{F_N} = \frac{A\tau}{F_N} \quad (1)$$

其中,  $\mu$  为摩擦系数,  $A$  为摩擦界面的真实接触面积,  $\tau$  为接触界面的剪切应力, 试验法向载荷  $F_N$  均为 10 N, 且磨斑面积  $A$  相差不大(图 7 所示)。因此, 摩擦系数  $\mu$  只与接触面的剪切应力  $\tau$  相关。而 a-C:H 薄膜在腐蚀摩擦过程中, 会与周围介质发生摩擦化学反应, 使得薄膜表面的 C-H 键断裂, 氧化形成高键能的 C=O 键, 而 C-H 键与氢的相互作用能为 8 kJ/mol, C=O 键与氢的相互作用能为 20 kJ/mol<sup>[17]</sup>, 故 C=O 键增加了薄膜在摩擦过程中的剪切应力, 使得摩擦系数升高。为了进一步证实此推论, 对 a-C:H 薄膜磨痕做了 XPS 测试(图 10 所示), 从 C 1s 图谱可知, 磨痕内部除了结合能位于 284.7 eV 的 C-C 和 C-H 键外, 还在摩擦诱导作用下生成了结合能位于 286.1 eV 的 C-O 键及结合能位于

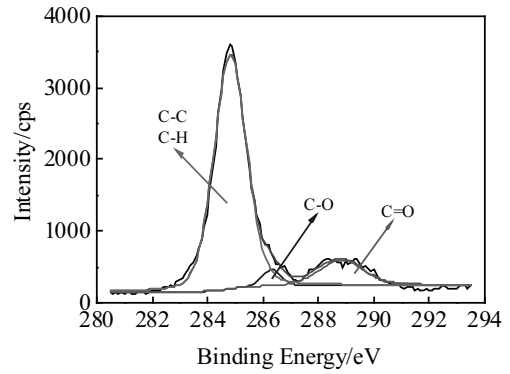


图 10 a-C:H 薄膜磨痕表面的 C 1s 图谱

Fig.10 C 1s spectra of wear tracks of a-C:H film

288.7 eV 的 C=O 键。

3 类薄膜中, a-C 薄膜的摩擦系数最小。因为对于无氢 DLC 薄膜, 其表面的 C 原子与周围的 3 个 C 原子形成饱和键, 而第 4 个键处于自由态, 在  $H_2SO_4$  介质中, 自由态的悬键可以与  $H_2O$ 、 $O_2$  等吸附饱和, 起到钝化作用, 有效降低了摩擦接触面间的粘着强度, 减小了接触界面的剪切应力  $\tau$  (公式(1)), 从而降低了摩擦系数<sup>[18,19]</sup>。而 a-C:Cr 薄膜中, C 元素可以与 Cr 元素生成  $Cr_xC_y$  等硬质相颗粒镶嵌在非晶碳网络结构中, 摩擦过程中  $Cr_xC_y$  硬质颗粒作为磨料增大了接触面粗糙度, 使得摩擦系数升高。

为了进一步分析 3 种薄膜在 5%  $H_2SO_4$  溶液中摩擦后的石墨化程度, 对磨痕做了拉曼光谱分析(图 11 所示)。3 种薄膜磨痕处  $I_D/I_G$  及 G 峰峰位如表 3 所示。从图 11 可知, 摩擦后 DLC 薄膜的  $I_D/I_G$  值均有不同程度降低, 说明 DLC 薄膜中  $sp^3$  杂化键含量升高。这是因为在  $H_2SO_4$  溶液中, 被石墨化的 DLC 磨屑不会转移至对磨副表面, 而是随着摩擦溶解于腐蚀介质中, 磨屑中含有较高比率  $sp^2$  杂化键的石墨结构, 故磨痕表层  $sp^3$  杂化键的相对含量升高。增加 Ni60C 涂层后,  $I_D/I_G$  值的减小幅度均小于单层 DLC 薄膜, 说明加入 Ni60C 层能一定程度地减缓  $sp^3$  向  $sp^2$  的转化进程, 减小了薄膜石墨化程度, 提高了薄膜耐磨蚀能力。

另外, 由文献[7,10]可知, 在较高载荷的球-盘摩擦实验中, 最大摩擦接触应力位置会出现在薄膜与基材的结合界面附近并随着载荷进一步增大逐渐延伸至基材。实验中采用的载荷为 10 N, 对磨小球半径 6 mm, 根据赫兹接触应力理论<sup>[20]</sup>求得接触界面的赫兹接触应力约为 1.3 GPa。因此在摩擦过程中最大摩擦接触应力的位置, 应在 Ni60C 涂层(复合体系)及 316L(单层薄膜)处。316L 不锈钢的硬度( $HV_{0.5}$ )为 2310 MPa, 而 Ni60C

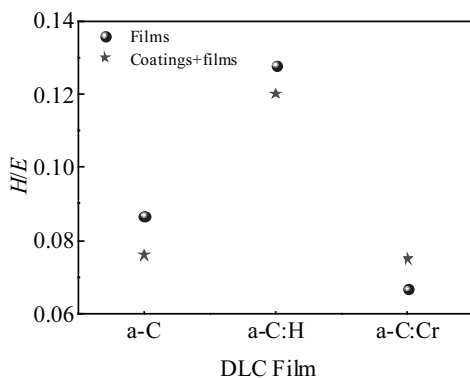


图 9 不同 DLC 薄膜的弹性因子

Fig.9 Elastic factor of DLC films

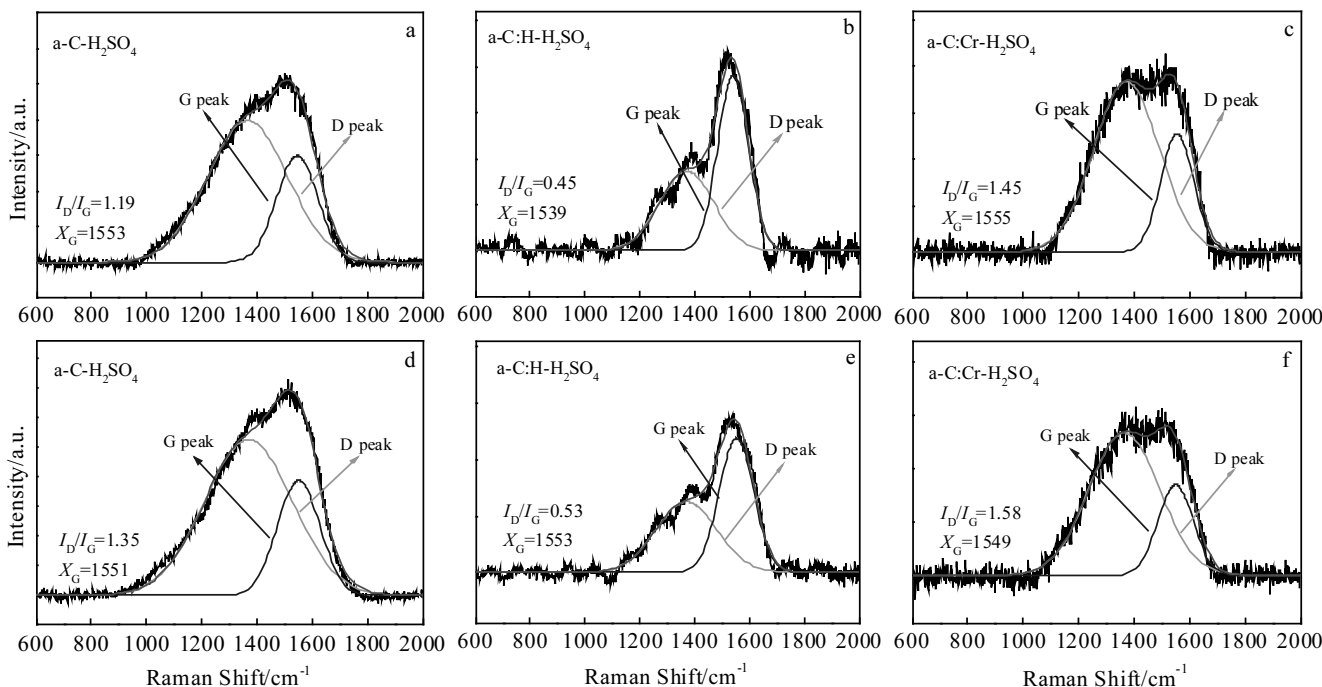


图 11 不同 DLC 薄膜摩擦测试后磨痕表面的拉曼光谱

Fig.11 Raman spectra of wear tracks of a-C (a, d), a-C:H (b, e), and a-C:Cr (c, f) films: (a~c) films and (d~f) coatings+films

表 3 不同 DLC 薄膜的拉曼光谱拟合结果

Table 3 Fitting results of Raman spectra of DLC films

Coating	Original films		Films		Coatings+films	
	$I_D/I_G$	G peak/cm <sup>-1</sup>	$I_D/I_G$	G peak/cm <sup>-1</sup>	$I_D/I_G$	G peak/cm <sup>-1</sup>
a-C	1.56	1546	1.19	1553	1.35	1551
a-C:H	0.55	1541	0.45	1539	0.53	1553
a-C:Cr	1.83	1550	1.45	1555	1.58	1549

涂层的硬度为 8210 MPa，厚度约为 800 μm，且其屈服强度高于 316L，故复合体系在摩擦过程中，由剪切应力产生的损伤几率较小，薄膜的耐磨损性能提高。

2 种体系中，a-C:Cr 薄膜在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀磨损率均较低。因为 DLC 薄膜本身不会被 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 腐蚀，其腐蚀机理为腐蚀溶液通过薄膜表面的孔隙等固有缺陷渗入膜-基结合处形成点蚀<sup>[21,22]</sup>。而掺入的 Cr 与 C 反应生成 Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 相，或者以纳米原子簇的形式镶嵌在薄膜的非晶网格中，堵塞了薄膜中固有的孔隙、微裂纹等腐蚀通道，提高薄膜的耐磨蚀性能。对 a-C:H 薄膜而言，滑动界面处的 C-H 键在摩擦诱导作用下被氧化形成 C=O，形成钝化膜<sup>[23]</sup>，有效地减缓了摩擦接触面的摩擦化学反应，阻止了腐蚀液的进一步渗入，相对于 a-C 薄膜，其腐蚀磨损率进一步降低。

### 4 结 论

1) 采用喷焊及非平衡磁控溅射技术在 316L 不锈

钢基底喷焊 Ni60C 的涂层表面分别制备了 a-C、a-C:H、a-C:Cr 3 种类金刚石碳基(DLC)薄膜，构筑了涂层/薄膜复合防护体系。

2) Ni60C 涂层硬度约为 316L 基材的 3.5 倍，作为硬质支撑层避免了 DLC 薄膜与基材的硬度与模量失配，缓解了由于热膨胀系数等不匹配造成的残余应力，涂层/薄膜复合防护体系中薄膜的膜基结合强度相对于 316L 基底表面直接沉积 DLC 薄膜显著提高。

3) Ni60C 涂层能一定程度地减缓 sp<sup>3</sup> 向 sp<sup>2</sup> 的转化进程，减小薄膜石墨化程度，因此涂层/薄膜复合体系中 3 种薄膜在 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的腐蚀磨损率均较单层 DLC 薄膜显著下降。

### 参考文献 References

[1] Geng Xiaofei(庚小飞), Yang Shujun(杨树君), Feng Xingxing(冯星星). *Automation in Petro-chemical Industry*(石油化工自动化)[J], 2014, 50(5): 92



- [2] Vetter J, Michler T, Steuernagel H *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 111(2-3): 210
- [3] Yin L, Chen J. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2012, 41(S2): 858
- [4] Pougoum F, Qian J C, Laberge M *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 350: 699
- [5] He D Q, Zheng S X, Pu J B *et al.* *Tribology International*[J], 2015, 82: 20
- [6] Zhang T F, Deng Q Y, Liu B *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 273: 12
- [7] Jungk J M, Michael J R, Prasad S V. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(9): 1956
- [8] Attar F, Johannesson T. *Surface and Coatings Technology*[J], 1996, 78(1-3): 87
- [9] Bai Y. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(S2): 533
- [10] Wang J J, Pu J B, Zhang G A *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 5(11): 5015
- [11] Li Chengbian(李成编). *Stainless Steel Practical Manual(不锈钢实用手册)*[M]. Beijing: Science and Technology of China Press, 2003: 13
- [12] Zhu Runsheng(朱润生). *Powder Metallurgy Industry(粉末冶金工业)*[J], 2002, 12(6): 7
- [13] Xue Qunji(薛群基), Wang Liping(王立平). *Diamond-like Carbon(类金刚石碳基薄膜材料)*[M]. Beijing: Science Press, 2012: 277
- [14] Choi J H, Ahn H S, Lee S C *et al.* *Proceedings of the Third Conference of the Asian Consortium for Computational Materials Science*[C]. Beijing: Chinese Physical Society, 2005: 165
- [15] Bao Y W, Wang W, Zhou Y C. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(18): 5397
- [16] Lu R G, Zhang H D, Yasunaga M *et al.* *Wear*[J], 2014, 319(1-2): 56
- [17] Li H X, Xu T, Wang C B *et al.* *Diamond and Related Materials*[J], 2006, 15(9): 1228
- [18] Grill A. *Surface & Coatings Technology*[J], 1997, 94-95: 507
- [19] Andersson J, Erck R A, Erdemir A. *Wear*[J], 2003, 254(11): 1070
- [20] Xiao Xianglin(肖祥麟). *Introduction to Tribology(摩擦学导论)*[M]. Shanghai: Tongji University Press, 1990: 11
- [21] Gao Pu(高浦), He Dongqing(何东青), Zheng Shaoxian(郑韶先) *et al.* *Tribology(摩擦学学报)*[J], 2015, 35(2): 138
- [22] Li W S, Wang Z P, Lu Y *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2009, 19(2): 311
- [23] Erdemir A. *Surface & Coatings Technology*[J], 2001, 146-147: 292

## Tribocorrosion Behavior of Ni-based Coating and Carbon-based Film Composite System

Ren Wei<sup>1</sup>, Li Wensheng<sup>1</sup>, Ma Qin<sup>1</sup>, He Dongqing<sup>1</sup>, Zhang Guang'an<sup>2</sup>, Shang Lunlin<sup>1,2</sup>, Li Xuqiang<sup>1</sup>, Zhai Haimin<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** Three kinds of diamond-like carbon (DLC)-based films of a-C, a-C:H and a-C:Cr were deposited by unbalanced magnetron sputtering technique on 316L steel and Ni60C spray-welding coating on 316L steel. Tribocorrosion resistance in 5% (mass fraction) sulfuric acid solution of two different protective systems was investigated. The results indicate that the carbon-based films deposited on Ni60C spray-welding coating show a significant improved adhesion and wear resistance compared with the one deposited on 316L. The friction coefficient and corrosion wear rate of the DLC films deposited on Ni60C spray-welding coatings are 0.05~0.14 and  $0.66 \times 10^{-8} \sim 5.7 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ , respectively. The improvement of abrasion resistance of composite system is attributed to the Ni60C spray-welding coating as a hard support layer which can improve the bearing capacity of the DLC films, and the graphitization process of DLC films in the process of tribocorrosion test is effectively inhibited.

**Key words:** spray-welding; Ni60C coating; magnetron sputtering technique; diamond-like carbon-based films; tribocorrosion

Corresponding author: Li Wensheng, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973567, E-mail: liws@lut.edu.cn