

(CrNbTiMoZr)C 薄膜在人工海水环境中的 摩擦腐蚀性能*

刘鑫宇 张 艳 蔡吴敏 王军军

(重庆理工大学材料科学与工程学院 重庆 400050)

摘要: 高熵合金碳化物 (HEAC) 薄膜具有高硬度、耐磨性和耐腐蚀性良好等特性, 在摩擦腐蚀环境下的材料防护领域具有广阔的应用前景, 但关于 HEAC 薄膜的摩擦腐蚀行为以及腐蚀磨损之间交互作用的研究较少。为促进 HEAC 薄膜在海水环境下的应用, 利用反应直流磁控溅射技术制备 (CrNbTiMoZr)C 薄膜, 并对其微观结构和力学性能进行表征, 对薄膜在人工海水环境中不同载荷 (1 N、2 N、4 N) 条件下的摩擦腐蚀行为进行研究。研究表明, (CrNbTiMoZr)C 薄膜在人工海水中表现出良好的耐腐蚀和耐磨损性能, 即使在较高载荷 (4 N) 条件下, 薄膜总腐蚀磨损率 ($T=0.1587\text{ mm}^3\cdot\text{d}^{-1}$) 也仅为相同测试条件下 304L SS 的 1/3。交互作用分析表明, 薄膜的腐蚀加速磨损速率所占总腐蚀磨损率 (T) 的比值最大 (约 80%), 腐蚀磨损过程中腐蚀对于磨损的促进作用更为明显。为促进 (CrNbTiMoZr)C 薄膜在海水环境下材料防护领域中的应用及摩擦腐蚀交互作用分析提供了理论与数据支持。

关键词: 反应磁控溅射; 摩擦腐蚀; 人工海水环境; 交互作用

中图分类号: TG156; TB114

Friction and Corrosion Properties of (CrNbTiMoZr)C Coating in Artificial Seawater

LIU Xinyu ZHANG Yan CAI Wumin WANG Junjun

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China)

Abstract: High entropy alloy carbide (HEAC) films have high hardness, good wear resistance and corrosion resistance, which have a broad application in the field of material protection in frictional corrosion environment. However, there are few studies on the frictional corrosion behavior and the interaction between corrosion and wear of HEAC films. In order to promote the application of high entropy alloy carbide films in seawater environment, reactive DC magnetron sputtering technology is used to prepare (CrNbTiMoZr)C thin films, and the microstructure and mechanical properties of the films are characterized. The tribological corrosion behavior of the as-prepared thin films under different loads (1 N, 2 N, 4 N) in artificial seawater environment is studied. The results show that the (CrNbTiMoZr)C thin films exhibit good corrosion and wear resistance under all load conditions. The total corrosion wear rate ($T=0.1587\text{ mm}^3\cdot\text{d}^{-1}$) is only 1/3 of the 304L SS even under high load (4 N). The interaction analysis shows that the ratio of corrosion accelerated wear rate (ΔW_c) to the total corrosion wear rate (T) is the largest (about 80%), indicating that corrosion has a more obvious promoting effect on wear. Theory and data support is provided for promoting the application of (CrNbTiMoZr)C film in the field of material protection in seawater environment and analyzing the interaction of friction and corrosion.

Keywords: reactive magnetron sputtering; friction corrosion; artificial seawater environment; interaction

* 重庆基础研究与前沿技术研究 (cstc2021jcyj-msxmX0396) 和重庆市技术创新与应用发展专项 (cstc2019jscx-fxydX0046) 资助项目。

Fund: Supported by Chongqing Basic Research and Frontier Technology Research Program (cstc2021jcyj-msxmX0396) and Chongqing Technology Innovation and Application Development Project (cstc2019jscx-fxydX0046).

20210628 收到初稿, 20220209 收到修改稿

0 前言

在过去的几十年里, 腐蚀造成的经济损失占世界 GDP 的 3% 以上^[1], 腐蚀已被认为是影响金属文明发展的一个重要因素^[2]。在腐蚀环境中, 金属表面往往会形成一层钝化膜或腐蚀产物, 从而阻碍腐蚀速率的进一步提高^[3]。然而在实际工况条件下, 一些运动部件, 由于摩擦和磨损作用, 钝化膜容易被破坏, 金属腐蚀速率增加。在材料的摩擦腐蚀过程中, 材料同时受到力学作用和电化学作用, 两者之间存在交互作用^[4]。这种交互作用会大大促进金属材料的损失与失效。所以, 金属材料在腐蚀环境中的腐蚀磨损行为是一个值得研究的问题。

目前, 表面涂层化是提高运动部件表面腐蚀磨损最为有效的方法之一, 常见的涂层有 WC^[5]、CrC^[6]、TiN^[7]、MoS₂^[8] 等。然而, 传统的保护涂层力学性能有限且在制备后存在微缺陷(孔洞或裂纹), 难以同时满足工件在复杂工况环境下的应用需求。高熵合金(HEA)薄膜是在 HEA 块体材料的基础上发展而来^[9], 继承了块体材料的优良性能, 如良好的强度和硬度^[10-11]、优异的耐磨性^[12]和耐腐蚀性^[13], 此外制备 HEA 薄膜也是降低材料生产成本、实现 HEA 大规模应用的一个理想方案。过去几年, HEA 涂层耐磨损性能和耐腐蚀性能得到了广泛研究。SHANG 等^[14]研究发现, CoCrFeNiW 和 CoCrFeNiW_{0.5}Mo_{0.5} 两种 HEA 涂层的摩擦因数分别为 0.3 和 0.6, 并且在人工海水中也具有有良好的耐腐蚀性, E_{corr} (vs. Ag / AgCl) 和 I_{corr} 分别为 -1.08 V、-1.05 V 和 9.44 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、1.77 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。WU 等^[15]研究发现 FeCoCrAlCuNi HEA 涂层具有较小的磨损率 ($9.8 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$), 在人工海水中的 E_{corr} 和 I_{corr} 分别为 -0.25 V 和 0.363 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 耐磨损性能与耐腐蚀性能均优于 Cu 基体。然而, HEA 薄膜具有优异性能, 是新型防护涂层的候选材料之一, 但 HEA 薄膜存在摩擦因数高、黏着磨损倾向较为严重等问题。

采用掺杂 B、C、N、O 等非金属元素的方式可进一步提升高熵合金薄膜的耐磨防腐性能。XING 等^[16]研究发现 (NbTiAlSiZr)_{N_x} 薄膜具有较高硬度 (12.4 GPa) 和弹性模量 (169 GPa), 而腐蚀溶液中的自腐蚀电位 E_{corr} (-0.3 V) 略低于 304 不锈钢的 E_{corr} (-0.25 V)。相比于高熵合金氮化物薄膜, 高熵合金碳化物薄膜由于摩擦过程中非晶碳的形成, 具有更小的摩擦因数和更优异的耐磨性能等特性。BRAIC 等^[17]研究发现, (TiZrNbHfTa)C 薄膜的摩擦

因数 (0.12) 和磨损率 ($0.20 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) 低于相同测试条件下 (TiZrNbHfTa)N 薄膜的摩擦因数 (0.17) 和磨损率 ($0.29 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), 且在模拟生物体液的腐蚀环境中, (TiZrNbHfTa)C 薄膜的 E_{corr} (-0.047 8 V) 高于 (TiZrNbHfTa)N 薄膜的 E_{corr} (-0.127 9 V), 展现出了更优异的耐腐蚀性能。MALINOVSKIS 等^[18]利用直流磁控溅射技术制备 (CrNbTaTiW)C 薄膜, 研究表明富含 Ta / W 的 HEA 碳化物薄膜具有最高的硬度 (35.5 GPa) 和弹性模量 (487 GPa), 该薄膜在 1.0 M HCl 溶液中的 E_{corr} 为 0.96 V, 高于 SAF 3207 HD 不锈钢的 E_{corr} (0.34 V)。BRAIC 等^[19]研究表明, (CuSiTiYZr)C 薄膜中非晶自由碳相的形成, 改善了薄膜的力学、摩擦学和耐腐蚀性能。(CuSiTiYZr)C 薄膜硬度最高为 29.5 GPa, 摩擦因数最低为 0.15, 磨损率为 $1.89 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 薄膜在人工海水中的腐蚀电流电位 E_{corr} 为 -0.234 V, 腐蚀电流密度 I_{corr} 为 0.535 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 耐腐蚀性能明显优于 D3 钢基体。上述研究表明: HEA 碳化物薄膜 (HEAC) 可以作为硬质耐磨涂层和耐腐蚀材料使用。此外, 研究发现, 过渡族金属中的强碳化物形成元素可以与掺入的碳元素形成较强的键结合^[20], 从而提升薄膜的力学性能、改善摩擦学性能。本文选择元素周期表 4-6 副族中的元素 (即 Cr、Nb、Ti、Mo 和 Zr) 作为高熵合金碳化物薄膜的主要元素。

在一些腐蚀环境中, 运动部件可能会受到动态应力的作用, 这会导致不同腐蚀磨损机制的产生, YAN 等^[21]研究表明, 正常的载荷可能会导致 CoCrMo 合金的腐蚀速率和金属离子的释放率增加。另一方面, STACK 等^[22]证明, 施加更高的载荷可以降低 Co-Cr 合金在模拟生物体液中的摩擦腐蚀速率。由此可见, 不同的载荷条件是改变样品腐蚀磨损特性与机制的重要因素。但大多数研究只通过试验对比分析高熵合金碳化物薄膜与另一种材料在人工海水环境下耐磨损、耐腐蚀性能方面的差异, 并没有深入探究不同载荷条件下高熵合金碳化物薄膜的摩擦腐蚀行为变化以及腐蚀磨损之间的交互作用关系。

本文采用反应磁控溅射技术制备 (CrNbTiMoZr)C HEA 碳化物薄膜, 并在人工海水环境中对薄膜的耐摩擦腐蚀性能进行测试。系统探究在人工海水环境中, (CrNbTiMoZr)C 薄膜在不同负载条件 (1 N、2 N、4 N) 下的摩擦腐蚀行为特性以及摩擦腐蚀之间的交互作用关系, 可为促进高熵合金碳化物薄膜在海洋环境中的应用提供理论与数据支持。

1 试验

1.1 薄膜制备

本文采用 FJL560A 型超真空磁控溅射设备在 304L 不锈钢 (尺寸 20 mm×10 mm×5 mm) 表面沉积高熵合金碳化物薄膜。CrNbTiMoZr 高熵合金靶材通过电弧熔炼技术制备, 靶材的成分如表 1 所示。

表 1 CrNbTiMoZr 高熵合金靶成分表
Table 1 CrNbTiMoZr HEA target composition table

Composition	Cr	Nb	Ti	Mo	Zr
Atomic percentage / at. %	20	20	20	20	20
Weight percentage / wt. %	13.68	24.47	12.64	25.26	23.95

通过前期的试验总结^[23], 本文采用反应直流磁控溅射技术制备(CrNbTiMoZr)C 薄膜材料。沉积过程中的参数选择如下: 选择乙炔作为反应气体, 乙炔流量设定为 15 mL / min (sccm), 工作气压控制在 0.8 Pa, 此外基底转速为 10 r / min, 靶间距为 10 cm, 直流靶功率设定为 120 W, 基体偏压调节为-200 V。为制备出具有 2 μm 厚度的薄膜, 将沉积时间设定为 2 h。沉积过程结束后, 将样品保持在真空腔室中冷却至室温, 以减少薄膜的氧化。

1.2 摩擦腐蚀性能试验

采用往复式腐蚀摩擦磨损试验机 (MS-ECT4000) 对制备出的高熵合金碳化物薄膜的摩擦腐蚀性能进行测试。本仪器可分为电化学模块和力学模块, 其结构如图 1 所示。电化学模块采用三电极体系, 试验样品作为工作电极 (WE), 铂片作为对电极 (CE), 饱和甘汞电极作为参比电极 (RE), 腐蚀溶液选择 3.5 wt. % NaCl 溶液用于模拟海水环境; 摩擦腐蚀测试过程中, 力学模块向摩擦对偶施加载荷, 并控制试验样品的往复运动距离和频率。其中摩擦对偶选择φ6 mm 的 Al₂O₃ 球, 往复距离 9 mm, 往复频率 2 Hz。

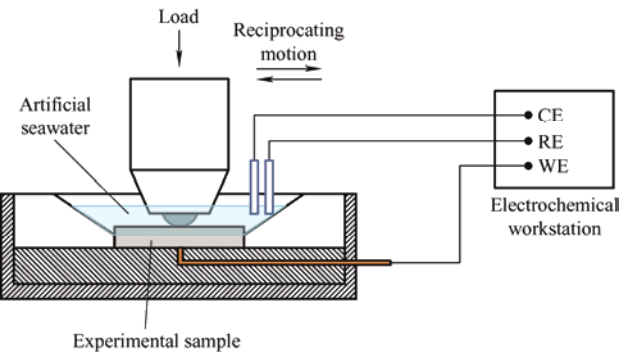


图 1 往复式腐蚀摩擦磨损试验机测试原理示意图

Fig. 1 Reciprocating corrosion friction and wear tester test principle diagram

采用 Gamry 3000 电化学工作站对薄膜样品和 304L SS 基体在无摩擦条件下的耐腐蚀性能进行分析。采用常规的三电极体系, 试样 (暴露面积 1 cm²) 作为工作电极, Pt 片 (暴露面积 4 cm²) 作为对电极 (CE), 饱和甘汞电极作为参比电极 (RE)。试验连续测量开路电位 1 h。随后, 设定正弦振幅为 10 mV, 在 10⁵~10⁻² Hz 的频率范围内, 测量试样的电化学阻抗谱。然后在-1.5~+1 V 范围内, 采用 0.4 mV / s 的扫描速率, 对试样动态电位极化曲线进行测试。所有的电化学测量都在室温下进行, 为减小误差, 每个试样至少重复测试三次。

1.3 结构表征

采用型号为 SIGMA HDTM 的场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对薄膜的表面及截面形貌进行观察, 并通过其配置的能谱分析仪 (EDS) 对样品表面元素分布进行分析。利用白光干涉仪 (Bruker, GT-K) 分析磨痕的三维轮廓并计算样品的磨损量。采用纳米压痕仪 (Agilent, Nano Indenter G200) 对碳化物薄膜的硬度与弹性模量进行表征, 其中压痕仪压入的深度控制在薄膜厚度的 1 / 10, 以避免基底对测试结果的影响。

2 测试结果

2.1 薄膜的结构与力学性能

图 2 显示了在-200 V 基底偏压下沉积的(CrNbTiMoZr)C 薄膜(a)截面和(b)表面形貌。(CrNbTiMoZr)C

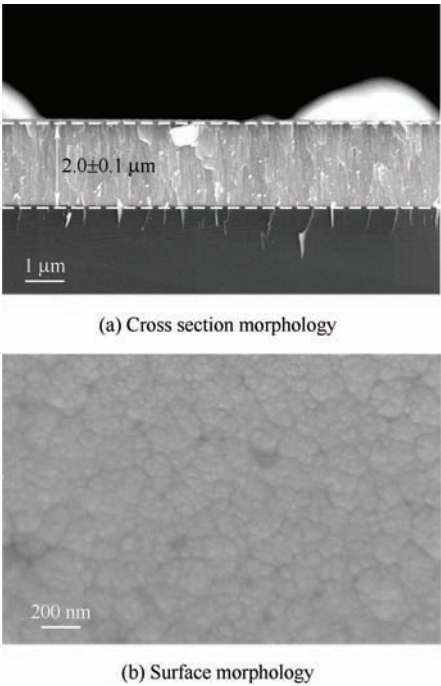


图 2 (CrNbTiMoZr)C 薄膜的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of (CrNbTiMoZr)C coatings

薄膜截面形貌呈现出柱状结构, 表面结构紧密无孔洞或裂纹, 薄膜具有较高的致密度。EDS 测试结果表明, 薄膜表面元素呈现均匀分布, 元素均匀分布可减少由元素偏析引起晶体结构缺陷, 对于薄膜力学性能的提升具有一定促进作用^[23]。纳米压痕测试结果表明, 薄膜的硬度 H 为 17.4 GPa, 弹性模量 E 为 211.7 GPa。

表 2 对比分析了正在报道的几种典型碳化物薄膜以 (CrNbTiMoZr)C 薄膜的 H 、 E 、 H/E 和 H^3/E^2 。由表 2 可知, (CrNbTiMoZr)C 薄膜的 H/E (0.08) 和 H^3/E^2 (0.01) 值与传统耐磨涂层 TiC 接近, 硬度高于 DLC 薄膜和 CrC 薄膜。这表明, 本文所制备的 (CrNbTiMoZr)C 薄膜具有较高的韧性, 有望应用于载荷较高的磨损工况条件下。

表 2 不同薄膜材料的 H 、 E 、 H/E 和 H^3/E^2 对比

Table 2 Comparison of H , E , H/E and H^3/E^2 for different coatings materials

Sample	Hardness H / GPa	Elastic modulus E / GPa	H/E	H^3/E^2	Ref
CrC	7.6	138	0.06	0.02	[24]
TiC	18	210	0.09	0.13	[24]
DLC	14.1	152	0.09	0.12	[25]
HEAC	17.4	211.7	0.08	0.12	This paper

2.2 薄膜的耐腐蚀性能

为对比分析 (CrNbTiMoZr)C 薄膜和 304L 不锈钢基体的耐腐蚀性能, 本文测试并分析了 (CrNbTiMoZr)C 薄膜和 304L 不锈钢基体在人工海水中的动电位极化曲线, 测试结果如图 3 所示。

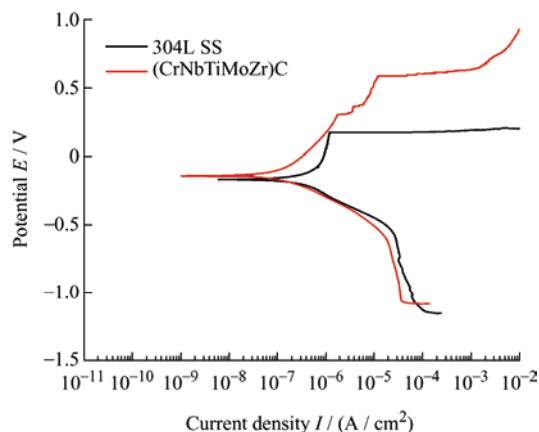


图 3 室温下 304L 不锈钢基体和 (CrNbTiMoZr)C 薄膜在人工海水环境中的动态电位极化曲线图

Fig. 3 Dynamic potential polarization curves of 304L stainless steel matrix and (CrNbTiMoZr)C coatings in artificial seawater environment at room temperature

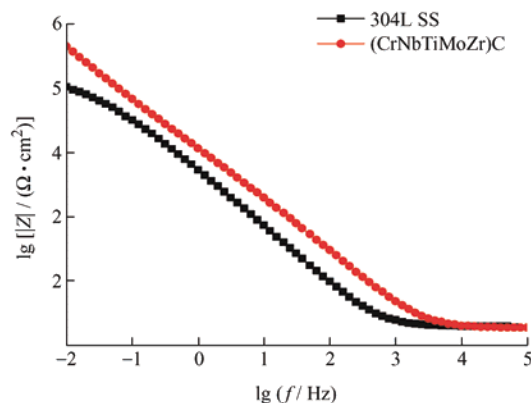
采用 Tafel 外推法得到的电化学参数如表 3 所示, 由表 3 可知, (CrNbTiMoZr)C 薄膜的开路电位 E_{OC} 为 -93 mV, 自腐蚀电位 E_{corr} 为 -144 mV, 明显高于 304L

不锈钢基体的 E_{OC} 值 (-17 mV) 和 E_{corr} 值 (-189 mV)。而且相对于基体的腐蚀电流密度 I_{corr} (0.283 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), 薄膜具有更低的 I_{corr} (0.147 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)。此外, (CrNbTiMoZr)C 薄膜的极化电阻 R_p 和保护效率 P_e 分别达到 167.3 k Ω 和 15.294 %。分析结果表明, 本文所制备的 (CrNbTiMoZr)C 薄膜具有更好的耐腐蚀性能。

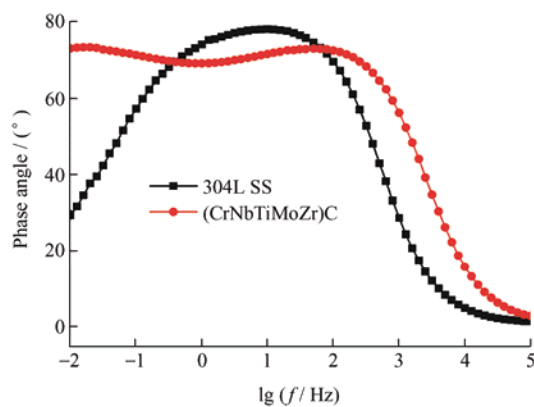
表 3 (CrNbTiMoZr)C 薄膜和 304L SS 的电化学参数表
Table 3 Electrochemical parameters of (CrNbTiMoZr)C coatings and 304L SS

Samples	304L SS	(CrNbTiMoZr)C
Open circuit potential E_{OC} / mV	-170	-93
Corrosion potential E_{corr} / mV	-189	-144
Corrosion current density I_{corr} / ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0.283	0.147
Polarization resistance R_p / k Ω	144.1	167.3
Protective efficiency P_e / %	-	15.294

为了进一步探究 (CrNbTiMoZr)C 薄膜的耐腐蚀性能, 本文利用交流阻抗测试方法, 得到薄膜和 304L SS 样品的电化学阻抗 (EIS) 波特图, 测试结果如图 4 所示。图 4a 显示了样品的阻抗-频率波特图, 图 4b 显示了样品的相位角-频率波特图。



(a) Impedance-frequency Bode diagram



(b) Phase Angle-frequency Bode diagram

图 4 304LSS 基体和 (CrNbTiMoZr)C 薄膜在人工海水环境中的波特图

Fig. 4 Bode diagram of 304L SS matrix and (CrNbTiMoZr)C coatings in artificial seawater environment

利用 Gamry 软件对样品的电化学阻抗等效电路进行拟合, 拟合得到的元器件以及对应的拟合参数如表 4 所示。拟合 EIS 曲线时用恒相位角元件 (CPE) 代替纯电容器可以得到一个理想的拟合曲线, 曲线由两个值 Y_0 和 n 定义, Y_0 是电导, 阻抗 Z 的倒数。当 n 等于 1 时, CPE 等于纯电容器, 当 n 等于 0 时, CPE 等于纯电阻。由表 4 可知, 测试样品的 n 均大于 0.8, 表明其 CPE 均表现出电容效应。但 (CrNbTiMoZr)C 薄膜样品的 n 值略小于 304L SS 基体的 n , 表明 (CrNbTiMoZr)C 薄膜的柱状晶结构, 以及细小晶粒形成的众多晶界可能会对薄膜样品的电容效应造成影响。304L SS 基体的电导 Y_0 为 $3.985 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$, 大于薄膜的 Y_0 值 ($2.022 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$), 此外 304L SS 基体的极化电阻 R_{po} 值为 $110.6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, (CrNbTiMoZr)C 薄膜 R_{po} 值高达 $24.65 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。表明 (CrNbTiMoZr)C 薄膜具有更好的耐蚀性能, 这可能是由于 (CrNbTiMoZr)C 薄膜中硬质碳化物相和自由非晶碳相形成的, 使薄膜结构更加致密, 从而提高了薄膜的耐腐蚀性能。

表 4 薄膜和 304L SS 的 EIS 等效电路拟合数据表

Table 4 Equivalent circuit fitting data of EIS for the coatings and 304L SS

Samples	304L SS	(CrNbTiMoZr)C
Solution resistance $R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	18.52	16.90
Admittance $Y_0 / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	3.985×10^{-5}	2.022×10^{-5}
Dispersion index n	0.870	0.805
Polarization resistance $R_{po} / (\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	0.110 6	24.65

2.3 薄膜在人工海水中的摩擦腐蚀行为

2.3.1 载荷对薄膜动电极化曲线的影响

为了探究不同载荷对 (CrNbTiMoZr)C 薄膜摩擦腐蚀性能的影响, 本文在人工海水腐蚀环境下对薄膜样品施加了不同的载荷, 并测试得到样品在摩擦腐蚀条件下的动电位极化曲线, 测试结果如图 5 所示。同样采用 Tafel 外推法对图 5 中样品的极化曲线进行分析, 分析得到的样品腐蚀电流密度 I_{corr} 、腐蚀电位 E_{corr} 如表 5 所示。

由表 5 可知, 相比静态腐蚀条件, 摩擦腐蚀状态下的 (CrNbTiMoZr)C 薄膜腐蚀电位 E_{corr} 发生负向移动, 腐蚀电流密度 I_{corr} 增加了 1 到 2 个数量级, 即机械磨损显著加速 (CrNbTiMoZr)C 薄膜的腐蚀速率。并且, 随载荷的增加, 腐蚀电流变大, 薄膜耐蚀性能不断下降。主要原因可能是随着载荷的增加, 薄膜表面钝化膜在机械作用下被破坏程度增加,

直接暴露在人工海水中的新鲜薄膜面积增加, 导致薄膜的耐腐蚀性能降低。但 (CrNbTiMoZr)C 薄膜的腐蚀电位 E_{corr} 并未随载荷增加而呈现单调下降的趋势, 相比于 2 N 载荷下的腐蚀电位 (E_{corr} : -0.283 V), (CrNbTiMoZr)C 薄膜在 4 N 载荷下的腐蚀电位 E_{corr} (-0.270 V) 略有回升, 表明 (CrNbTiMoZr)C 薄膜在中载 (2 N) 条件下的摩擦腐蚀性能比高载 (4 N) 条件下略低。此外, 在 4 N 的载荷作用下, (CrNbTiMoZr)C 薄膜的 I_{corr} 为 $-87.13 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 高于 304 不锈钢基体的 I_{corr} 值 ($115.8 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), 表明在人工海水环境中, 在较高滑动载荷条件下, 所制备的 (CrNbTiMoZr)C 薄膜依然具有比 304 不锈钢更低的腐蚀速率。

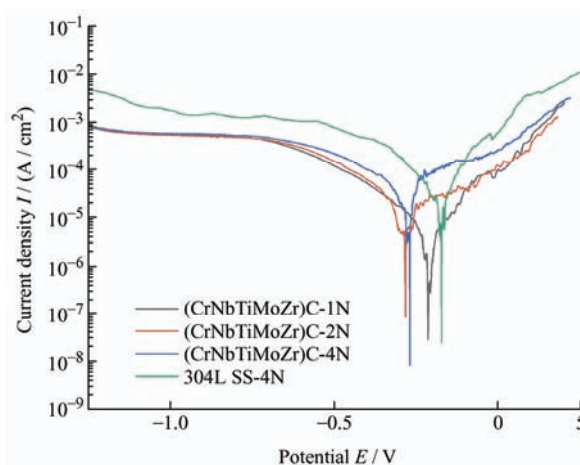


图 5 (CrNbTiMoZr)C 薄膜和 304L SS 基体在不同载荷条件下摩擦腐蚀过程中的动电位极化曲线

Fig. 5 Dynamic potential polarization curves of (CrNbTiMoZr)C coatings and 304L SS during friction corrosion under different loading conditions

表 5 电化学参数表

Table 5 Table of Electrochemical parameters

Load F / N	Corrosion potential $E_{\text{corr}} / \text{V}$	Corrosion current density $I_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
1	-0.212 4	7.297
2	-0.283 2	38.79
4	-0.270 7	87.13
4(304L SS)	-0.196 3	115.8

2.3.2 载荷对薄膜开路电位的影响

为进一步分析载荷对 (CrNbTiMoZr)C 薄膜耐蚀性能的影响, 测试并得出 (CrNbTiMoZr)C 薄膜在不同滑动载荷条件下开路电位 (OCP) 随时间变化的关系, 关系曲线如图 6 所示。

由图 6 可知, 在前 5 min 未施加载荷时, 薄膜开路电位稳定; 对薄膜施加载荷后, 薄膜 OCP 急剧下降, 随着腐蚀磨损地持续进行, OCP 逐渐平稳, 并趋近于某一特定值; 45 min 的摩擦腐蚀测试结束

后,立即卸下载荷,薄膜的 OCP 急剧上升,随后逐渐稳定到未加载荷之前的 OCP 值。OCP 的负向移动是由于薄膜表面钝化膜被破坏,新鲜薄膜表面不断暴露在海水中,薄膜的腐蚀倾向增大;当摩擦腐蚀测试停止时,(CrNbTiMoZr)C 薄膜表面再次发生钝化,生成的钝化膜阻碍下层材料的进一步腐蚀,造成 OCP 上升。但在中载(2 N)条件下,薄膜样品 OCP 曲线稳定后的数值(-0.42 V)略小于高载(4 N)条件下 OCP 曲线稳定后的数值(-0.4 V)。表明(CrNbTiMoZr)C 薄膜在中载(2 N)条件下的摩擦腐蚀性能比高载(4 N)条件下略低,这一结果也与薄膜在不同载荷条

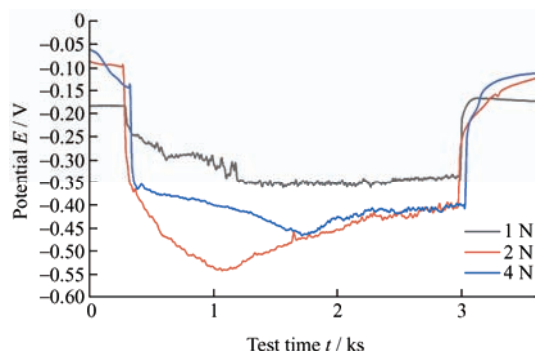
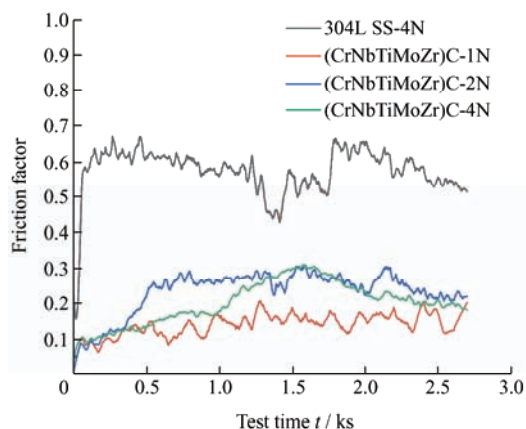


图6 (CrNbTiMoZr)C 薄膜在不同载荷滑动条件下的开路电位随时间变化曲线

Fig. 6 Open circuit potential of (CrNbTiMoZr)C coatings under different loading sliding conditions as a function of time



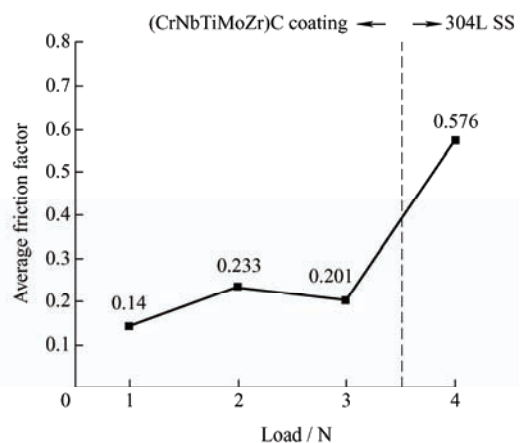
(a) Variation curve of friction coefficient with time

件下动电位极化曲线的分析结果相吻合。

2.3.3 载荷对薄膜摩擦学性能的影响

为了探究不同载荷对(CrNbTiMoZr)C 薄膜摩擦学性能的影响,本文测试并得到样品在腐蚀环境中不同载荷下的摩擦因数随时间变化曲线,曲线如图 7 所示。从图 7a 可以看出,(CrNbTiMoZr)C 的摩擦因数曲线表现出明显的波动现象,这是由于在腐蚀磨损过程中,样品表面有腐蚀产物生成,腐蚀产物又在摩擦副的作用下被移除。这种腐蚀产物不断生成与移除后暴露出样品新鲜表面的过程,是造成腐蚀磨损过程中摩擦因数曲线出现明显波动^[26]的主要原因。

通过对图 7a 中样品摩擦因数的平均值进行计算,得到样品平均摩擦因数与载荷关系曲线,关系曲线如图 7b 所示。由图可知,在低载荷(1 N)条件下,(CrNbTiMoZr)C 的摩擦因数最低(0.14),这是由于低载荷条件下,样品表面生成的腐蚀产物阻挡摩擦副与(CrNbTiMoZr)C 薄膜材料直接接触,从而起到降低摩擦力的作用。随着滑动载荷从 1 N 增加到 2 N,薄膜的摩擦因数略有上升,说明不同的载荷会影响薄膜的摩擦学性能。此外在所有测试条件下,(CrNbTiMoZr)C 薄膜的摩擦因数约为 304L SS 基体的 1/3,较低的摩擦因数说明了(CrNbTiMoZr)C 薄膜材料具有更好的摩擦学性能。



(b) Relationship curve between average friction factor and load

图7 (CrNbTiMoZr)C 薄膜和 304L SS 基体在人工海水环境摩擦腐蚀过程中的摩擦因数

Fig. 7 Friction factor of (CrNbTiMoZr)C film and 304L SS substrate during tribological corrosion in artificial seawater environment

2.3.4 载荷对薄膜磨损情况的影响

为了进一步研究(CrNbTiMoZr)C 薄膜和 304L SS 在人工海水环境中不同载荷条件下的腐蚀磨损情况,利用白光干涉显微镜观察样品的磨痕形貌(图 8)、截面轮廓曲线(图 9),并对不同测试条件下的样品的磨损量进行计算。从图 8a 可以看

出,低载荷(1 N)条件下,(CrNbTiMoZr)C 薄膜样品表面的划痕深度和宽度均为最小;随着载荷的增大,图 8b、8c 中,样品表面划痕的深度和宽度均有所增加;通过图 8d 可以看出,304L SS 对照样品磨痕的深度和宽度均明显大于相同测试条件下的(CrNbTiMoZr)C 薄膜样品。图 9a、9b 分别

是(CrNbTiMoZr)C 薄膜和 304L SS 基底在大气环境 和人工海水环境中的磨损截面轮廓图。

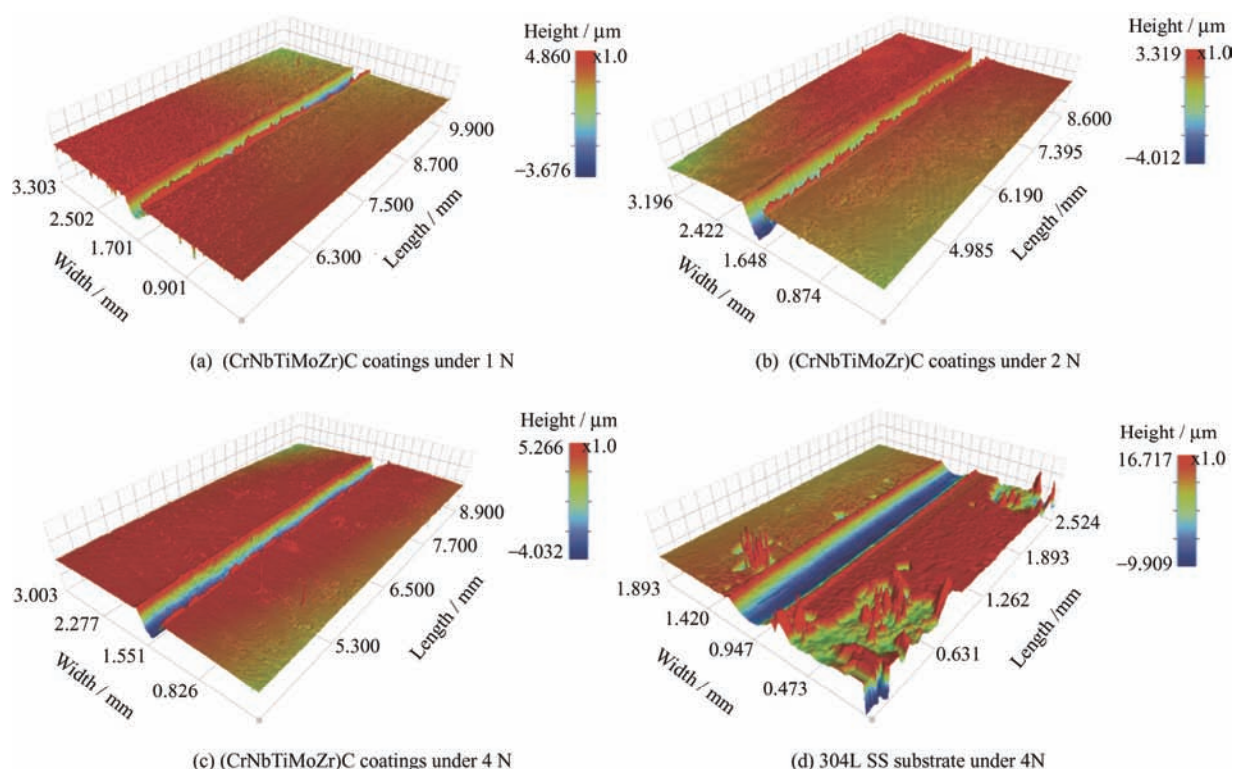


图 8 样品在人工海水环境中不同载荷下的磨损表面三维形貌图

Fig. 8 Three dimensional morphology of wear surface of samples under different loads in artificial seawater environment

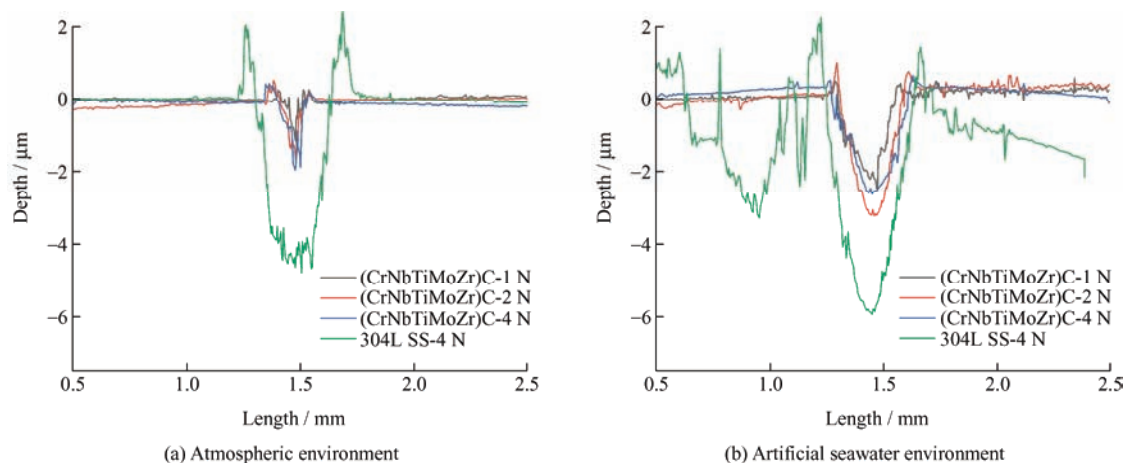


图 9 不同载荷下(CrNbTiMoZr)C 薄膜和 304L SS 基底的磨损截面轮廓曲线

Fig. 9 Wear section profile curves of (CrNbTiMoZr)C coatings and 304L SS substrate under different loads

由图 9a 可知, 在大气环境中, (CrNbTiMoZr)C 薄膜在所有测试载荷条件下磨痕深度均小于 $2\ \mu\text{m}$, 未被磨破, 表明(CrNbTiMoZr)C 薄膜材料能够对 304 不锈钢基底起到良好的保护作用。由图 9b 可知, 在摩擦腐蚀条件下, (CrNbTiMoZr)C 薄膜的磨痕深度和宽度均有明显的增加, 但高载荷 (4 N) 条件下, (CrNbTiMoZr)C 薄膜的磨痕深度小于相同测试条件下 304LSS 基底表面的磨痕深度。这表明, 即使在

人工海水环境中, (CrNbTiMoZr)C 薄膜也能对 304L SS 基体起到一定的保护作用。

3 腐蚀磨损交互作用分析

本文参考 WATSON 等^[27]提出的摩擦腐蚀协同效应分析方法, 对(CrNbTiMoZr)C 薄膜和 304L 不锈钢基底在腐蚀磨损条件下的各材料损失分量进行分

析。总腐蚀磨损率 (T) 采用单位时间内材料总的体积损失量 (单位: mm^3/d) 来表征; 总腐蚀磨损率 (T) 可以看成纯磨损率 (W_0)、纯腐蚀率 (C_0) 以及腐蚀磨损交互作用速率 (S) 之和。相关计算公式如下。

$$T=W_0+C_0+S \quad (1)$$

式中, T 为总腐蚀磨损率, W_0 为纯磨损率, C_0 为纯腐蚀率, S 为腐蚀磨损交互作用速率。

$$S=\Delta C_w+\Delta W_c \quad (2)$$

式中, 腐蚀磨损交互作用速率 (S) 可看成磨损加速腐蚀速率 (ΔC_w) 和腐蚀加速磨损速率 (ΔW_c) 之和。

$$\Delta C_w=C-C_0 \quad (3)$$

式中, 腐蚀磨损条件下的腐蚀率 (C) 与纯腐蚀率 (C_0) 两者之差即为磨损加速腐蚀速率 (ΔC_w)。

$$C=\frac{KI_{\text{corr}}E_w}{\rho} \quad (4)$$

式中, C 为腐蚀磨损条件下的腐蚀率; I_{corr} 为腐蚀磨损条件下的腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; ρ 为材料的密度; K 为单位转化系数, $8.954 \times 10^{-3} (\text{g} \cdot \text{cm}^2)/(\mu\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d})$; E_w 为材料的当量质量 (本文中, 304L SS 的 E_w 为 25.12, ρ 为 $7.93 \text{ g}/\text{cm}^3$)。

$$\Delta W_c=T-W_0-C \quad (5)$$

式中, 总腐蚀磨损率 (T) 与纯磨损率 (W_0)、腐蚀磨损条件下的腐蚀率 (C) 之差即为腐蚀加速磨损速率 (ΔW_c)。根据式(1)~(5)以及上文得到的腐蚀电流密度, 计算出不同载荷下薄膜样品和 304L 不锈钢的总腐蚀磨损率 (T)、纯磨损率 (W_0)、纯腐蚀率 (C_0)、磨损加速腐蚀速率 (ΔC_w) 和腐蚀加速磨损速率 (ΔW_c), 计算结果如表 6 所示。将表 6 中的数据进行绘图, 得到不同滑动载荷条件下材料损失分量的关系图, 如图 10 所示。

表 6 不同载荷条件下样品的腐蚀磨损交互作用参数表

Table 6 Corrosion wear interaction parameters of samples under different loading conditions

Load / N	Volume loss rate / ($\text{mm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)				
	T	W_0	ΔW_c	C_0	ΔC_w
1	0.145	0.017	0.127	0.000 543	0.000 502
2	0.162	0.027	0.132	0.000 543	0.002 669
4	0.159	0.030	0.122	0.000 543	0.006 794
4 (304LSS)	0.414	0.299	0.098	0.001 297	0.015 490

由图 10 可知, 在人工海水环境中, (CrNiTiMoZr)C 薄膜和 304 不锈钢的材料损失量 (T) 主要是 W_0 与 ΔW_c 之和, 说明材料的摩擦腐蚀性能主要是由耐

磨损性能决定的。此外, (CrNiTiMoZr)C 薄膜的 ΔW_c 与 ΔC_w 之和 S 占材料总损失量 T 的 80 % 以上, 说明在人工海水环境中, 薄膜样品的腐蚀和磨损行为之间存在明显的交互作用^[28]。为分析载荷对薄膜腐蚀磨损交互作用的影响, 本文对不同载荷下 (CrNiTiMoZr)C 薄膜的总腐蚀磨损率 (T) 进行分析。分析结果表明: 在低载荷 (1 N) 条件下, (CrNiTiMoZr)C 薄膜的 T 为 $0.145 \text{ mm}^3/\text{d}$, 其中, ΔC_w 最小 ($0.000 502 \text{ mm}^3/\text{d}$), ΔW_c 最大 ($0.126 7 \text{ mm}^3/\text{d}$), ΔW_c 约占 T 的 87.3 %, 说明低载荷条件下, 腐蚀对于磨损的促进作用更为明显; 而在高载荷 (4 N) 条件下, T 略微增加 ($0.158 7 \text{ mm}^3/\text{d}$), 此时 ΔW_c ($0.122 3 \text{ mm}^3/\text{d}$) 占 T 的比例下降到 77.06 %, ΔC_w 明显增加, 表明随着载荷的增加, 磨损对于腐蚀的促进作用有所增加, 但腐蚀加速磨损速率 (ΔW_c) 依然占据交互作用速率 (S) 的较大比值。此外, 在高载荷 (4 N) 条件下, (CrNiTiMoZr)C 薄膜 T 值 ($0.158 7 \text{ mm}^3/\text{d}$) 比 304 不锈钢的 T 值 ($0.413 5 \text{ mm}^3/\text{d}$) 小了 2~3 倍。由此说明, 即使在高载荷的腐蚀磨损条件下, (CrNiTiMoZr)C 薄膜也可以对 304 不锈钢基体起到良好的保护作用, 因腐蚀磨损造成的材料损失量降低了 61.62 %。

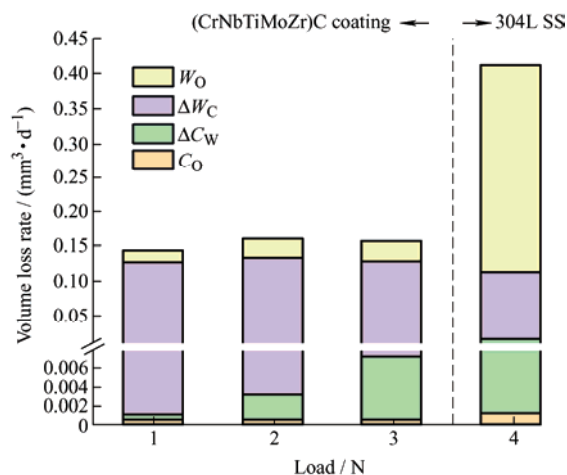


图 10 人工海水环境中样品在不同载荷滑动条件下各材料损失分量关系图

Fig. 10 Relationship diagram of material loss components of samples under different loading sliding conditions in artificial seawater environment

4 结论

高熵合金薄膜保留了高熵合金块体材料的优良特性, 通过掺 C 处理制备出的高熵合金碳化物薄膜具有优异的摩擦磨损性能。结合试验对高熵合金碳

化物薄膜在人工海水条件下的腐蚀磨损性能进行探究,表明它具有应用于海洋环境的较大潜力。

(1) 制备出一种具有较高的硬度、 H/E 以及 H^3/E^2 的(CrNbTiMoZr)C 薄膜,耐磨损性能预计与传统耐磨涂层(如 TiC 等)接近,且该薄膜的耐腐蚀性能优于相同测试条件下的 304L 不锈钢。

(2) 利用 WATSON 等提出的摩擦腐蚀协同效应分析方法对材料在腐蚀环境中的各损失分量进行量化处理,是一种分析腐蚀磨损交互作用和确定薄膜材料耐摩擦腐蚀性能的可行方案。

(3) (CrNbTiMoZr)C 因其优异力学性能、良好的耐腐蚀和耐磨损性能,有望成为应用于海洋环境下防护涂层领域的候选材料。

参 考 文 献

- [1] DING S, XIANG T, LI C, et al. Fabrication of self-cleaning super-hydrophobic nickel/graphene hybrid film with improved corrosion resistance on mild steel[J]. Materials & Design, 2017, 117: 280-288.
- [2] POURSAEE A. Temperature dependence of the formation of the passivation layer on carbon steel in high alkaline environment of concrete pore solution[J]. Electrochemistry Communications, 2016, 73: 24-28.
- [3] 张天成, 姜晓霞, 李诗卓. 钝化膜在腐蚀磨损过程中的作用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998(5): 11-14.
ZHANG Tiancheng, JIANG Xiaoxia, LI Shizhuo. Effect of passivation film on corrosion wear process[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1998(5): 11-14. (in Chinese)
- [4] 韩东霏. 两种金属材料腐蚀磨损的交互作用[J]. 中国设备工程, 2017(23): 53-55.
HAN Dongfei. Interaction of two metal materials in corrosion wear[J]. China Equipment Engineering, 2017(23): 53-55. (in Chinese)
- [5] 姜媛媛, 易丹青, 李荐, 等. WC-9Ni-0.57Cr 硬质合金在模拟海水中的腐蚀特性[J]. 材料科学与工程学报, 2008(5): 750-753, 789.
JIANG Yuanyuan, YI Danqing, LI Jian, et al. Corrosion characteristics of WC-9Ni-0.57Cr cemented carbide in simulated seawater[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2008(5): 750-753, 789. (in Chinese)
- [6] 宫立达, 刘伟. Cr₃C₂-NiCr 涂层对水力机械材料耐磨蚀性能影响研究[J]. 功能材料, 2021, 52(4): 4114-4119, 4125.
GONG Lida, LIU Wei. Effect of Cr₃C₂-NiCr coating on wear resistance of hydromechanical materials[J]. Functional Materials, 2021, 52(4): 4114-4119, 4125. (in Chinese)
- [7] 赵雪勃, 阎殿然, 董艳春, 等. 反应等离子喷涂 TiN 涂层热处理后的电化学腐蚀性能[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(4): 121-126.
ZHAO Xiebo, YAN Dianran, DONG Yanchun, et al. Electrochemical corrosion properties of TiN coating after heat treatment by reactive plasma spraying[J]. Journal of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(4): 121-126. (in Chinese)
- [8] 李迎春, 程蓓, 邱明, 等. 不同石墨烯添加量下 MoS₂ 基复合涂层的摩擦磨损及耐腐蚀性能[J]. 中国机械工程, 2020, 31(20): 2437-2444.
LI Yingchun, CHENG Bei, QIU Ming, et al. Friction, wear and corrosion resistance of MoS₂ composite coatings with different graphene additions [J]. China Mechanical Engineering, 2020, 31(20): 2437-2444. (in Chinese)
- [9] LI J, HUANG Y, MENG X, et al. A review on high entropy alloys coatings: Fabrication processes and property assessment[J]. Advanced Engineering Materials, 2019: 1900343.
- [10] CHENG J B, LIANG X B, XU B S. Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 240: 184-190.
- [11] HUANG P K, YE H J W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(13): 1891-1896.
- [12] JUAN Y F, LI J, JIANG Y Q, et al. Modified criteria for phase prediction in the multi-component laser-clad coatings and investigations into microstructural evolution / wear resistance of FeCrCoNiAlMox laser-clad coatings[J]. Applied Surface Science, 2019, 465: 700-714.
- [13] LIU Y Y, CHEN Z, SHI J C, et al. The effect of Al content on microstructures and comprehensive properties in Al_xCoCrCuFeNi high entropy alloys[J]. Vacuum, 2019, 161: 143-149.
- [14] SHANG C, AXINTE E, GE W, et al. High-entropy alloy coatings with excellent mechanical, corrosion resistance and magnetic properties prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering[J]. Surfaces and Interfaces, 2017, 9: 36-43.
- [15] WU C L, ZHANG S, ZHANG C H, et al. Phase evolution and properties in laser surface alloying of FeCoCrAlCuNi high-entropy alloy on copper

- substrate[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 315: 368-376.
- [16] XING Q W, WANG H J, CHEN M B, et al. Mechanical properties and corrosion resistance of NbTiAlSiZrNx high-entropy films prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Entropy*, 2019, 21(4): 396.
- [17] BRAIC V, BALACEANU M, BRAIC M, et al. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications[J]. *J Mech Behav Biomed Mater*, 2012, 10: 197-205.
- [18] MALINOVSKIS P, FRITZE S, RIEKEHR L, et al. Synthesis and characterization of multicomponent (CrNbTaTiW)C films for increased hardness and corrosion resistance[J]. *Materials & Design*, 2018, 149: 51-62.
- [19] BRAIC V, PARAU A C, PANA I, et al. Effects of substrate temperature and carbon content on the structure and properties of (CrCuNbTiY)C multicomponent coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 258: 996-1005.
- [20] GUO N N, WANG L, LUO L S, et al. Microstructure and mechanical properties of in-situ MC-carbide particulates-reinforced refractory high-entropy $\text{Mo}_{0.5}\text{NbHf}_{0.5}\text{ZrTi}$ matrix alloy composite[J]. *Intermetallics*, 2016, 69: 74-77.
- [21] YAN Y, NEVILLE A, DOWSON D. Biotribocorrosion—An appraisal of the time dependence of wear and corrosion interactions: I. The role of corrosion[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, 39(15): 3200-3205.
- [22] STACK M M, RODLING J, MATHEW M T, et al. Micro-abrasion-corrosion of a Co-Cr/UHMWPE couple in Ringer's solution: An approach to construction of mechanism and synergism maps for application to bio-implants[J]. *Wear*, 2010, 269(5-6): 376-382.
- [23] KUANG S F, WANG J J, WANG L Q, et al. Improvement of the mechanical and the tribological properties of CrNbTiMoZr coatings through the incorporation of carbon and the adjustment of the substrate bias voltage[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2021, 412(3): 127064.
- [24] KUMAR D D, KUMAR N, KALAISELVAM S, et al. Tribo-mechanical properties of reactive magnetron sputtered transition metal carbide coatings[J]. *Tribology International*, 2017, 114: 234-244.
- [25] HE D, ZHENG S, PU J, et al. Improving tribological properties of titanium alloys by combining laser surface texturing and diamond-like carbon film[J]. *Tribology International*, 2015, 82: 20-27.
- [26] CHEN S Y, CAI Z B, LU Z X, et al. Tribo-corrosion behavior of VAlTiCrCu high-entropy alloy film[J]. *Materials Characterization*, 2019, 157: 109887.
- [27] WATSON S W, FRIEDERSDORF F J, MADSEN B W, et al. Methods of measuring wear-corrosion synergism[J]. *Wear*, 1995, 181(Part-P2): 476-484.
- [28] 曾群锋, 许雅婷, 林乃明. 304 不锈钢在人工海水环境中的腐蚀磨损行为研究[J]. *表面技术*, 2020, 49(1): 10.
- ZENG Qunfeng, XU Yatin, LIN Naiming. Study on corrosion wear behavior of 304 stainless steel in artificial seawater environment[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(1): 10. (in Chinese)
-
- 作者简介: 刘鑫宇, 男, 1997 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为高熵合金薄膜的制备与摩擦学性能。
E-mail: 15281046588@163.com
- 王军军 (通信作者), 男, 1986 年出生, 博士, 教授, 硕士研究生导师。主要研究方向为先进功能防护薄膜在苛刻服役环境下的应用、复杂环境下防护薄膜材料的理论模拟和设计。
E-mail: wangjunjun@cqut.edu.cn