

纯铜表面等离子渗钽层的摩擦磨损 性能和耐腐蚀性能

吕绪明^{1,2}, 何荧¹, 江涛^{1,2}, 杨凯³, 党博³, 张平则³

(1.核工业理化工程研究院, 天津 300180; 2.粒子输运与富集技术国防科技重点实验室,
天津 300180; 3.南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 目的 提高纯铜表面等离子渗钽层的耐磨性能和耐腐蚀性能。方法 采用双辉等离子表面合金化技术在纯铜表面制备渗钽层。通过扫描电子显微镜、能谱分析仪和 X 射线衍射仪分析渗钽层的微观形貌、元素分布和物相结构。利用纳米压入和表面划痕试验测量渗钽层的硬度和与基体的结合强度。通过摩擦磨损和电化学试验评价渗钽层的耐磨性能和耐腐蚀性能。结果 使用双层辉光等离子表面合金化技术可以在纯铜表面制备出组织致密均匀、内部无孔隙的渗钽层, 与基体结合良好, 膜层厚度约为 12 μm 且与基体存在 3 μm 厚的互扩散过渡层。渗层物相主要为 α-Ta, 与基体的结合力为 25.8 N, 渗 Ta 处理后, 试样表面纳米硬度从 1.5 GPa 提高到 7.0 GPa。与纯铜基体相比, 渗钽层的摩擦因数从 1.15 降低到 0.82, 比磨损率由基体的 $46.97 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 降至渗钽层的 $22.91 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 耐磨性得到提高。纯铜基体主要表现出黏着磨损现象, 而渗钽层则表现出轻微的磨粒磨损。渗钽试样在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位和极化电阻均显著提高, 自腐蚀电流密度下降, 耐腐蚀性能优异, 渗钽层对基体起到很好的腐蚀保护作用。结论 通过双层辉光等离子表面合金化技术在纯铜表面制备得到致密均匀的渗钽层, 可有效地提高纯铜的耐磨性能和耐腐蚀性能。

关键词: 纯铜; 双层辉光等离子合金化; 渗钽层; 微观结构; 耐磨性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: TH117; TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)04-0219-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.04.022

Wear and Corrosion Resistance of Surface Plasma Tantalum Modified Layer on Pure Copper

LYU Xu-ming^{1,2}, HE Ying¹, JIANG Tao^{1,2}, YANG Kai³, DANG Bo³, ZHANG Ping-ze³

(1. Research Institute of Physical and Chemical Engineering of Nuclear Industry, Tianjin 300180, China; 2. Science and Technology on Particle Transport and Separation Key National Defense Laboratory, Tianjin 300180, China; 3. School of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

ABSTRACT: This paper aims to improve the wear resistance and corrosion resistance of pure copper by plasma Ta coating.

收稿日期: 2021-10-20; 修订日期: 2022-02-21

Received: 2021-10-20; Revised: 2022-02-21

基金项目: 粒子输运与富集技术国防科技重点实验室开放课题研究基金 (SYSJJ-22301)

Fund: Supported by the Science and Technology on Particle Transport and Separation Laboratory (SYSJJ-22301)

作者简介: 吕绪明 (1986—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为金属材料表面工程。

Biography: LYU Xu-ming (1986—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: surface engineering of metal materials.

引文格式: 吕绪明, 何荧, 江涛, 等. 纯铜表面等离子渗钽层的摩擦磨损性能和耐腐蚀性能[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 219-226.

LYU Xu-ming, HE Ying, JIANG Tao, et al. Wear and Corrosion Resistance of Surface Plasma Tantalum Modified Layer on Pure Copper[J]. Surface Technology, 2022, 51(4): 219-226.

The Ta coating was engineered onto the surface of pure copper by double glow plasma surface alloying technology. The microstructure, elements distribution and phase identification of the Ta coating were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Subsequently, the nano-hardness and adhesion strength were measured by nano-indentation tester and scratch tester. The tribological property and anticorrosion property of the Ta coating were carried out by using reciprocating friction and wear tester and electrochemical workstation at room temperature, respectively. The results showed that the Ta coating exhibited a compact and homogeneous structure, with the thicknesses of about 12 μm and the matrix 3 μm interdiffusion transition layer, and the main phase of the coating was α -Ta. The interfacial bond strength between the coating and the substrate was excellent, and the critical load for the coating delamination was 25.8 N. The nano-hardness of the Ta coating was improved from 1.5 GPa to 7.0 GPa. As compared with pure copper substrate, the friction coefficient of the Ta coating declines from 1.15 to 0.82, and the specific wear rate decreased from $46.97 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ to $22.91 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$. Pure copper wore very badly, and there were many grooves and ridges paralleled to the sliding direction with some randomly distributed particles. On the other hand, the wear track of Ta coating was smaller and narrower and most area of the wear track was smooth. The wear resistance of the Ta coating was improved significantly due to its high hardness, which limited plastic deformation of the wear surface. The wear mechanism of the substrate was adhesive wear, while wear mechanism of the Ta coating was slight abrasive wear. The self-corrosion potential and polarization resistance of the Ta coating were significantly increased, and the self-corrosion current density was decreased. The Ta coating hindered the diffusion of Cl^- in solution to pure copper matrix, and weakened the electrochemical corrosion of the material. Meanwhile, the corrosion potential of the Ta coating was higher than that of pure copper matrix, which improved the thermodynamic stability of the material and exhibits better corrosion resistance in 3.5wt.% NaCl solution. It is concluded that the Ta coating can effectively improve the wear resistance and corrosion resistance of pure copper.

KEY WORDS: pure copper; double glow plasma surface metallurgy; Ta coating; microstructure; wear resistance; corrosion resistance

纯铜因具有较高的导热性、导电性及优良的成形性，被广泛应用于冶金、电器、机械制造和海洋设备等领域，但其较低的硬度、较差的耐磨性和易受海水冲刷腐蚀等问题，缩短了它的使用寿命，限制了它的应用范围^[1-3]。利用整体合金化的方法虽然可以提高铜的性能，但随着合金元素的加入，会引起铜基体微观组织的改变，使其导电、导热性能大大降低。在大多数服役环境下，纯铜构件的失效往往萌生于表面，通过表面改性的方式处理纯铜构件，不仅能保持纯铜本身优良的导电、导热性能，还能大幅减少因表面问题引起的零件失效，如表面磨损和腐蚀。常规的金属表面改性手段，如电镀^[4]、气相沉积^[5-6]、热喷涂^[7]、激光熔覆^[8-9]等，虽然在各自领域发挥着重要作用，但都存在一定的局限性，电镀产生有毒废液，污染环境；气相沉积效率较低，制备较厚的膜层难度较大；热喷涂和激光熔覆制备的膜层与基体的结合强度不理想等问题。

双层辉光等离子表面合金化技术是在等离子氮化的基础上发展起来的，利用真空条件下双层辉光放电产生的低温等离子体，激发靶材中的合金元素并沉积在基体上，从而达到基体表面改性的目的的一种新方法^[10-12]。与其他表面处理方法相比，双层辉光等离子表面合金化技术由于渗速快、渗层致密性好且与基体结合强度高、绿色无污染等优势，已经成功地在金属、

合金和陶瓷表面制备得到了钨、钼、铌等金属及其合金改性层^[13-18]。金属钽具有较高的化学稳定性、优异的机械性能、良好的导热性等特点，能抵抗除氢氟酸外所有无机酸的侵蚀，常被用来制造多种高级耐酸设备和在腐蚀介质下的热交换器、加热器等^[19]。因此，本文采用双层辉光等离子表面合金化技术在纯铜表面制备钽改性层，分析改性层的微观组织、物相结构及与基体的结合情况，着重研究改性层对纯铜摩擦磨损性能和腐蚀性能的影响，为纯铜构件在磨损、腐蚀等严苛环境下难以工业应用提供一种新的解决途径。

1 试验

1.1 试样制备

试验用基体为 99.99%（纯度）的锻造纯铜，尺寸为 30 mm×30 mm×5 mm。使用双辉等离子渗金属炉对纯铜进行表面等离子处理，设备的技术原理及方法见文献[20]。靶极材料为 99.99%（纯度）的钽板，尺寸为 $\phi 100 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ，工作气体为氩气，经过优选，选定工艺参数为：温度 1 173 K，工作气压 38 Pa，源极与试样之间的距离 15 mm，源极电压 800~850 V，试样（阴极）电压 500~520 V，处理时间 3 h，炉冷至室温。装炉前，需将试样和靶材依次经不同型号的

金相砂纸逐步打磨至 2000 目, 并经机械抛光、酒精超声清洗后烘干处理。

1.2 合金层结构表征和硬度测试

采用 MERLIN Compact 型扫描电子显微镜 (SEM) 对表面形貌和截面形貌进行观察, 并用扫描电镜附带的能谱仪 (EDS) 分析元素组成。采用 D8-ADVANCE 型 XRD 进行物相结构分析, 其中辐射源为铜靶的 $K\alpha$ 射线, 管内电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描步长为 0.1 s, 扫描范围为 $20^\circ\text{--}90^\circ$ 。采用 CSM RST3 高精度划痕仪测量渗层与基体间的结合强度, 最大加载载荷为 60 N, 加载速率为 10 N/min。采用 Nano Indenter XP 型纳米力学探针进行纳米压痕测试, 位移加载速率为 10 nm/s, 最大压入载荷为 25 mN。

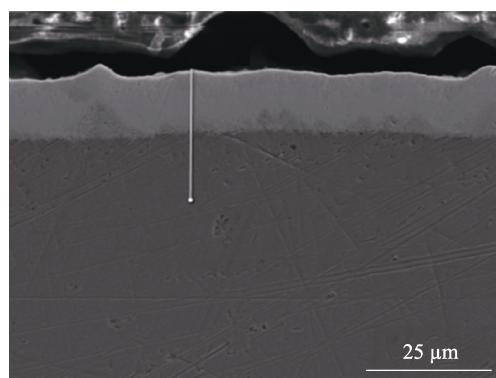
1.3 摩擦磨损性能和腐蚀性能研究

采用 CFT-I 型摩擦磨损试验机对纯铜渗 Ta 前后的试样表面进行摩擦磨损测试, 试验过程中将样品固定在摩擦磨损试验台上, 对磨小球选用直径为 5 mm 的 GCr15 小球, 往复距离为 5 mm, 测试载荷为 3.2 N, 转盘转速为 200 r/min, 测试时间为 15 min。采用三维形貌仪来测量磨痕轮廓, 根据所测磨痕的宽度和深度计算比磨损率, 其定义为^[21]:

$$K = \frac{Lh}{6PSb} (3h^2 + 4b^2) \quad (1)$$

式中: K 为比磨损率, $\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$; L 、 h 、 b 分别为磨痕长度、深度和宽度, mm ; P 为测试载荷, N ; S 为滑动距离, m 。

采用 CHI604D 型电化学工作站在室温 (25°C) 下测量纯铜基体和渗钽层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线与电化学阻抗谱。试验采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为铂电极, 工作电极为待测试样, 测试的有效面积为 1 cm^2 , 电极扫描范围为 $-0.5\text{--}1.5 \text{ V}$, 扫描速度为 0.2 mV/s 。



a 截面形貌

2 结果及分析

2.1 微观组织与形貌

图 1 为渗钽层的表面形貌, 渗层表面较为光滑致密, 没有微孔及裂纹存在, 呈现“胞状凸起”形貌, 这与双辉等离子渗金属的岛状生长机制有关, 表面粗糙度约为 $2.4 \mu\text{m}$ 。图 2 为渗钽层的截面形貌和对应的 Cu、Ta 2 种元素的线扫描能谱, 渗层与基体结合处组织连续致密, 没有明显的空洞等缺陷, 能谱结果显示渗钽层的厚度约为 $12 \mu\text{m}$, 且存在 $3 \mu\text{m}$ 厚的 Cu、Ta 互扩散层, 提高了渗层与 Cu 基体之间的结合。由 Cu-Ta 二元相图可知, Ta 与 Cu 无中间化合物, 且溶解度很低, 因此在 Cu 基体上形成 Cu-Ta 互扩散层和渗钽层, 与双辉等离子渗金属过程密切相关^[22]。在预溅射阶段, 辉光放电产生的氩离子轰击基体, Cu 元素被溅射出来, 产生空位形成晶体缺陷的通道。与此同时, Ta 靶溅射出来的 Ta 元素在电场和重力作用下不断地向基体表面运动, 部分 Ta 元素进入基体的晶体缺陷通道, 形成了 Cu-Ta 互扩散区。随着时间的增加, 大量的 Ta 元素会在基体表面沉积富集, 进入互扩散区及 Ta 元素在基体中的溶解度有限, 因此大量多余的 Ta 元素在基体表面形成沉积层。

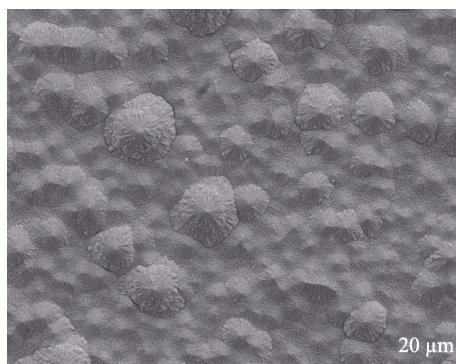


图 1 渗钽层的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of Ta coating

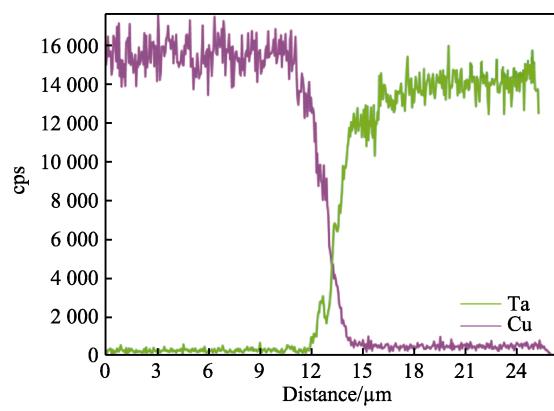


图 2 渗钽层的截面形貌和元素分布

Fig.2 Cross-sectional morphology and distribution of elements of Ta coating: a) cross-sectional morphology; b) distribution of Cu and Ta elements

图3为纯铜渗Ta前后的XRD衍射图谱,基体为 α -Cu相,渗钽改性后表面主要为 α -Ta,且具有明显的择优取向。与标准图谱ICSD 89-4901对照发现,渗钽层沿着(110)晶面择优生长。钽一般有 α 和 β 两种相, β 相硬、脆且不稳定,对涂层的耐蚀性和力学性能会产生不利影响;而 α 相具有优异的力学性能、成形性能以及抗腐蚀性能,能显著提高纯铜基体的耐磨性能和耐腐蚀性能^[23-24]。

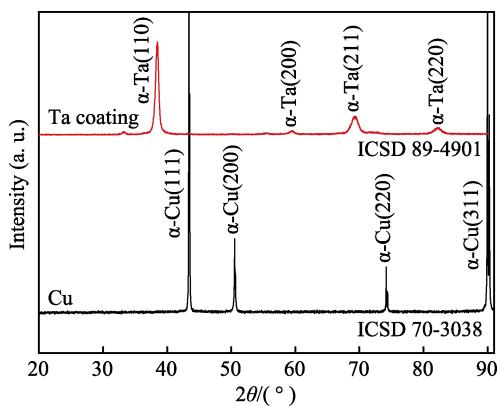


图3 纯铜渗钽前后的XRD图谱
Fig.3 XRD patterns of pure copper before and after Ta coating

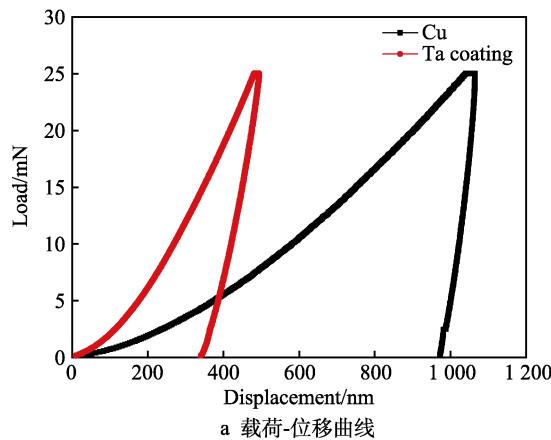


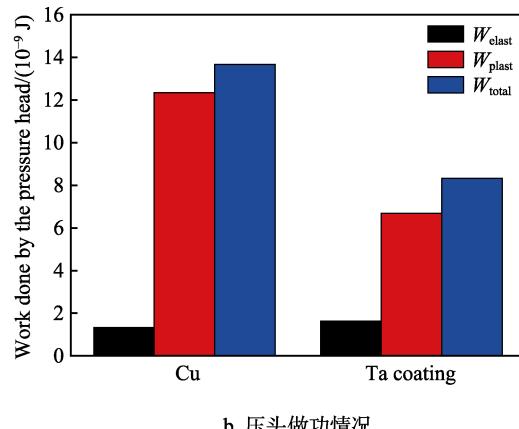
图4 纯铜渗钽前后材料的纳米压痕测试

Fig.4 Nanoindentation test of pure copper before and after Ta coating: a) load-displacement curves;
b) work done by the pressure head

对试样进行超声清洗后用高精度划痕仪测定Ta渗层与基体间的结合强度,利用声发射信号检测渗层开始剥落的临界载荷,并通过SEM对划痕显微形貌进行分析,如图5所示。试验过程中,载荷以10 N/min的加载速度匀速增加,当载荷达到60 N时停止加载。从声发射信号曲线可以看出,加载载荷较低时,声发射信号平缓且波动不大。当加载载荷达到25.8 N时,信号明显突然增加,此后又连续出现峰值,表明此时渗层可能出现了开裂、剥落等形式的失效,即渗钽层的临界载荷为25.8 N。由图5a的划痕整体表面形貌可以看出,划痕整体边缘较光滑,未出现大面积的剥落和堆积现象,随着载荷的增加,划痕凹槽逐渐变宽

2.2 力学性能

样品的耐磨性能与材料硬度密切相关,本文利用纳米压痕试验对纯铜表面渗钽前后进行测试研究。在25 mN的压入载荷下,渗钽层的硬度为7.0 GPa,与基体Cu(1.5 GPa)相比,渗钽层表面硬度明显高于铜基体硬度,约为基体的4.7倍。压入过程的载荷-位移曲线如图4a所示,与纯铜基体相比,渗钽层加载曲线的斜率增大,最终压入深度 h_p 从基体材料的971.44 nm减小到钽渗层的333.52 nm。压入过程中压头做功的情况如图4b所示,渗钽前后弹性功 W_{elast} (W_{elast} 为卸载曲线和位移轴包围的面积,即压头使材料发生弹性变形所做的功)变化不大,而塑性功 W_{plast} (W_{plast} 为加载曲线、卸载曲线和位移轴包围的面积,即压头使材料发生塑性变形所做的功)从基体材料的 12.35×10^{-9} J减小到渗钽层的 6.69×10^{-9} J,表明渗钽层的硬度增加,塑性变形能力降低,加载-卸载过程中压头做的总功 W_{total} 可以表示为 W_{elast} 与 W_{plast} 之和。发生变化的主要原因是表面纯Ta的存在以及Ta元素在粒子轰击作用下扩散进入Cu基体中,原子发生晶格畸变,导致位错密度增加,硬度显著提高,塑性变形能力降低。



b 压头做功情况

变深,对应载荷为25.8 N声信号位置时,发现一些细微的裂纹出现,如图5b所示,继续增加载荷,渗层表面出现了剥落现象并逐渐显露出铜基体,如图5c所示。划痕测试表明,渗钽层与基体的结合强度良好,这主要是因为Cu与Ta在界面处形成了扩散层,提高了两者的结合强度。

2.3 摩擦磨损性能

图6为纯铜基材与渗钽层试样的摩擦磨损系数随对磨时间的变化关系和材料的磨损量。与纯铜基体相比,平均摩擦因数由基体的1.15降低到渗钽层的0.82,比磨损率由基体的 46.97×10^{-5} mm³/(N·m)降至

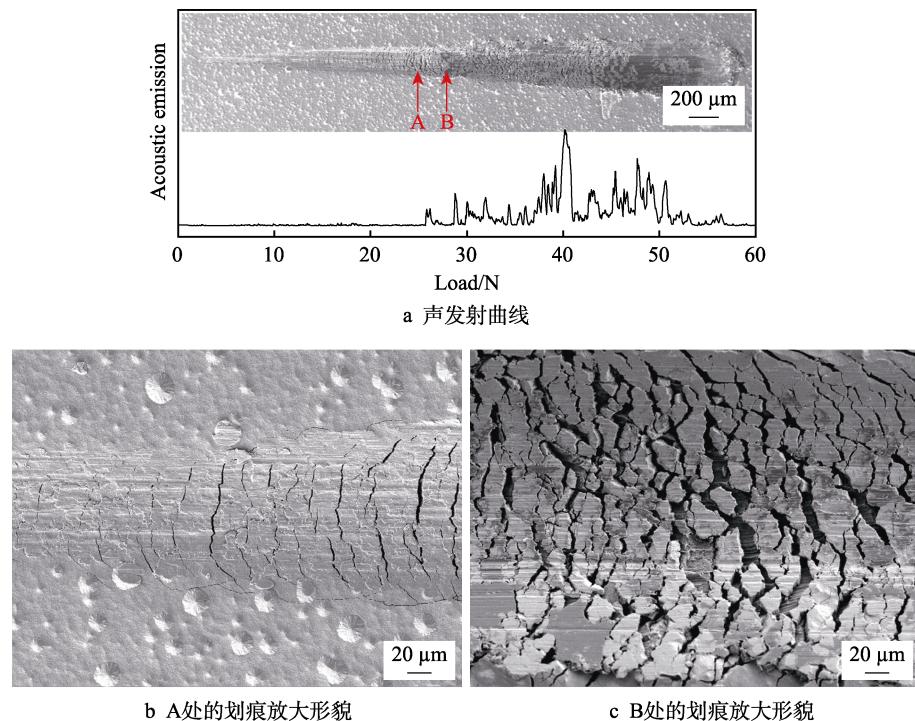


图 5 渗钽层划痕形貌及其声发射曲线

Fig.5 SEM and acoustic emission signals during scratch test on Ta coating; a) acoustic emission signal versus normal load; b) magnified morphologies near positions A; c) magnified morphologies near positions B

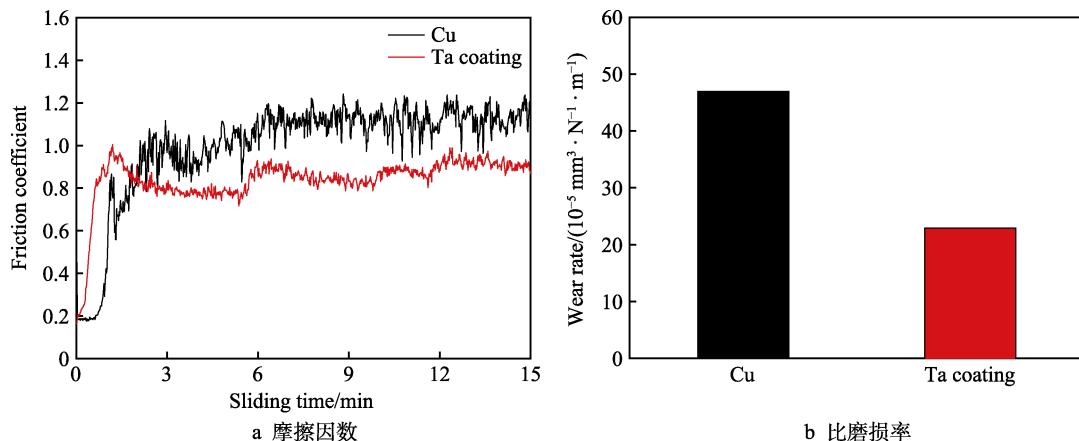


图 6 纯铜渗钽前后材料的摩擦磨损性能

Fig.6 The tribological properties of pure copper before and after Ta coating: a) friction coefficient; b) wear rate

渗钽层的 $22.91 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。纯铜基材硬度较低, 对零件 GCr15 相对较硬, 在摩擦过程中, 较硬的对磨件压入软的铜基体中引起磨损和黏着, 阻碍对零件和试样的相对运动, 使摩擦因数和磨损量增大。在摩擦初始阶段, 渗钽层形成的岛状凸起支撑载荷, 与摩擦副对磨, 接触应力和摩擦阻力较大, 引起摩擦因数剧烈上升且波动较大; 表面微凸体被磨平后, 渗钽层硬度较高, 与基体相比产生的塑性变形较小, 导致摩擦因数降低, 且随时间的变化幅度相对平稳, 磨损量也显著降低, 表明纯铜渗钽后耐磨损性能显著提高。

图 7 为纯铜基材和渗钽层试样的表面磨痕形貌。从表面磨痕形貌可以看出, 纯铜磨损表面有较深的犁

沟、犁皱, 磨痕两端有磨屑的堆积现象, 磨损比较严重, 犁沟和磨屑的主要成分为 Cu, 有极少量的 Fe 黏附在表面。纯铜与硬度较高的 GCr15 球对磨时, 发生严重的塑性变形, 产生较深的犁沟和犁皱, 造成磨痕宽度和深度都较大; 基材与摩擦副反复黏着撕裂, 产生严重的磨屑堆积, 因此磨损机制主要为黏着磨损。渗钽后, 试样表面硬度显著增加, 渗层表面的岛状凸起被反复磨成平面, 成分仍以 Ta 元素为主, 且黏附一定的 Fe 元素。磨粒中 Fe 元素较多, 其次为 Ta, 凸起和磨粒都伴有氧化现象发生, 但 Cu 元素较少, 表明在磨损过程中只出现了一定的磨损, 没有触及到 Cu 基体, 仅能观察到较浅的划痕和轻微的磨损碎片, 其磨损机制为磨粒磨损。

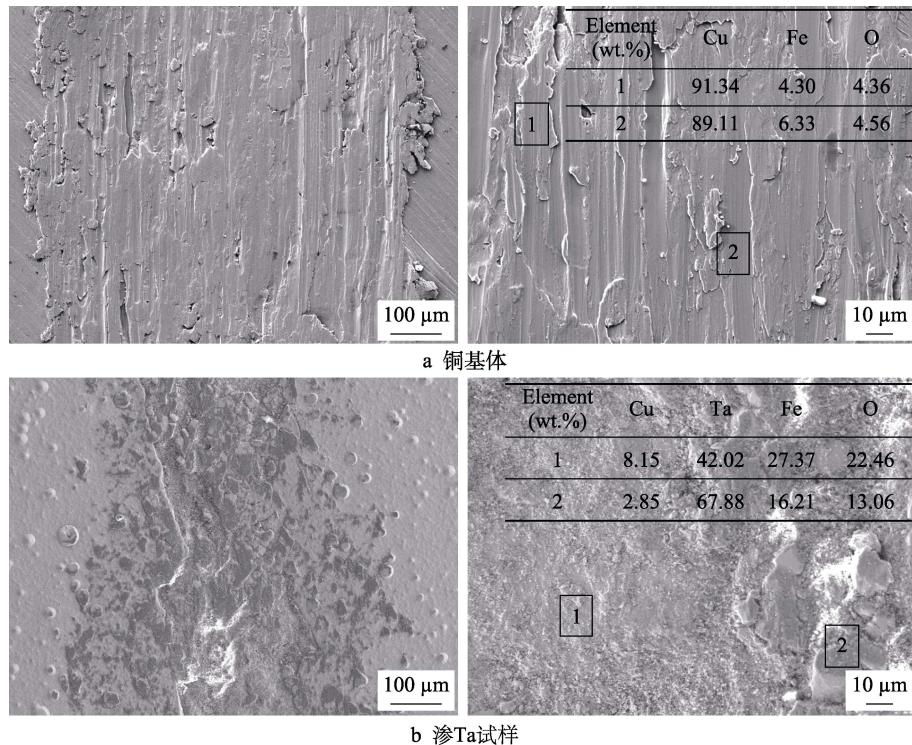


图 7 纯铜渗钽前后材料的摩擦磨损形貌。

Fig.7 Friction and wear morphology of pure copper before and after Ta coating: a) Cu; b) sample with Ta coating

2.4 腐蚀性能

采用控制电位法分别测试铜基体和渗钽层在3.5% NaCl溶液中的动电位极化曲线如图8所示。2种材料均表现出明显的钝化材料特性，但渗钽层有更宽的钝化电位区间。根据Tafel曲线外推法拟合出的相关电化学参数如表1所示，渗钽层的自腐蚀电位 E_{corr} 正向移动了245 mV，且自腐蚀电流密度 J_{corr} 下降了2个数量级。根据电化学腐蚀的基本原理，自腐蚀电位越大，自腐蚀电流密度越小，材料的耐腐蚀性能越好，表明在3.5% NaCl溶液中，渗Ta后的试样的耐腐蚀性得到极大的提高。这主要是因为通过双辉等

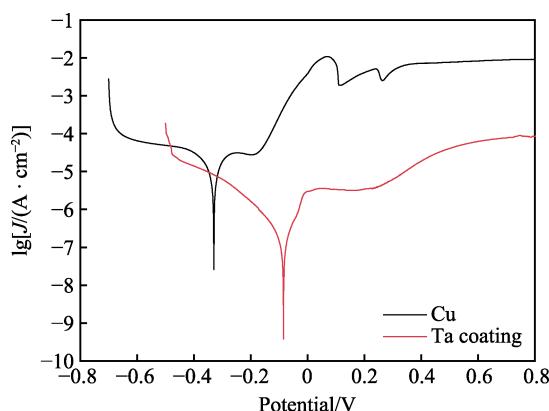


图 8 Cu 基体和渗钽层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of Cu substrate and Ta coating in 3.5wt.% NaCl solution

表 1 Cu 基体和渗钽层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线分析结果

Tab.1 Corrosion parameters extracted from potentiodynamic polarization curves of Cu substrate and Ta coating in 3.5wt.% NaCl solution

Samples	E_{corr}/mV	$J_{corr}/(\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2})$	β_a	β_c	$R_p/\text{k}\Omega$
Cu	-330	11 800	302	-377	1.74
Ta coating	-85	301	61.8	-126	93.20

离子技术制备的渗钽层，阻碍了溶液中的 Cl^- 向基体扩散，削弱了材料发生电化学腐蚀的能力，同时渗钽层的腐蚀电位高于Cu基体，提高了材料的热力学稳定性，改善了Cu基体在3.5% NaCl溶液中的耐蚀性能。不同试样的极化电阻 R_p 可根据Stern-Geary公式计算见式(2)^[25]。

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c) \times J_{corr}} \quad (2)$$

式中： β_a 和 β_c 分别为阳极 Tafel 斜率和阴极 Tafel 斜率。渗 Ta 后，纯 Cu 基体在 3.5% NaCl 溶液中的极化电阻由 $1.74 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ 增至 $93.20 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ ，增加了 53.5 倍。

为了进一步分析材料的电化学腐蚀行为，对 Cu 基体和渗钽层分别进行电化学阻抗谱测试。图 9 为 2 种材料在 3.5% NaCl 溶液中电化学阻抗谱的 Nyquist 图和 Bode 图。图 9a 中，Cu 基体和渗钽层均表现出明显的单一容抗弧特征，且渗钽层的容抗弧半径明显大于铜基材。在电化学反应过程中，大的容抗弧半径表明材料的电荷转移电阻高，使电荷的交换迁移阻力

增大, 因此渗钽层明显提高了铜基体的腐蚀抗力^[26]。图 9b 中, 渗钽层的阻抗幅值 $|Z|$ 大于 Cu 基体, 且渗钽层具有更大的相位角和更宽的最大相位角频率, 这说明在渗层表面形成了更加致密的保护膜, 其电极表面的反应速率和腐蚀速度均小于 Cu 基体。为取得定量的腐蚀性能评估, 采用 Zahner analysis 分析软件, 选取如图 10 所示的等效电路 $R_s(Q_{dl}(R_{ct}(Q_b R_b)))$ 对电化学阻抗谱进行拟合, R_s 代表 NaCl 溶液的电阻, Q_{dl} 为双

电层电容的常相位角元件, R_{ct} 为电化学反应过程中溶液和涂层界面处电荷的转移电阻, Q_b 和 R_b 分别表示内层致密氧化膜的电阻和非理想电容。采用上述电路拟合后的曲线如图 9 中的实线部分, 相应的拟合分析结果如表 2 所示, R_b 的数值远大于 R_{ct} , 这说明在等效电路图中, 主要由 R_b 值决定不同试样的耐腐蚀性能。可以看出, 渗钽层试样的阻抗值远高于 Cu 基体, 这说明渗层显著提升了 Cu 基体的耐腐蚀性能。

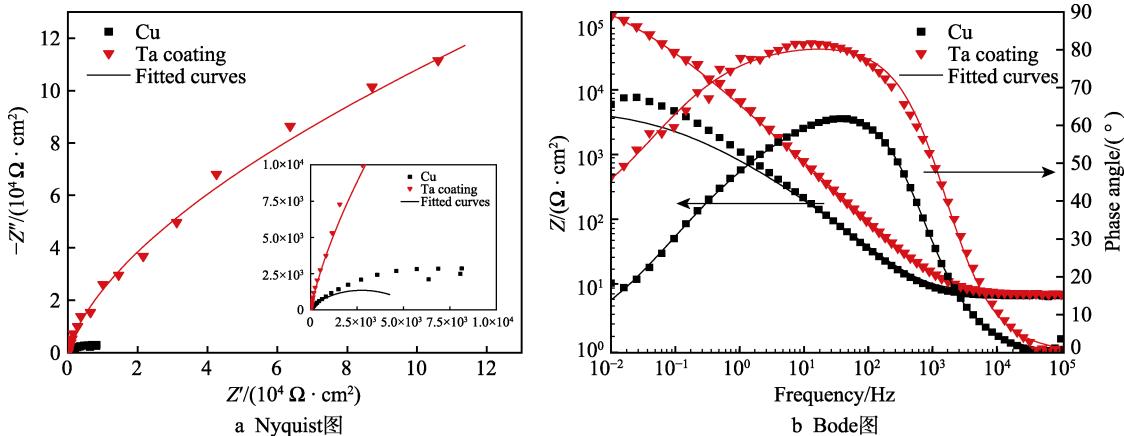


图 9 Cu 基体和渗钽层在 3.5%NaCl 溶液中的阻抗图谱及对应的拟合曲线
Fig.9 Electrochemical impedance spectroscopy of Cu substrate and Ta coating in 3.5wt.% NaCl solution: a) Nyquist plot; b) Bode plot

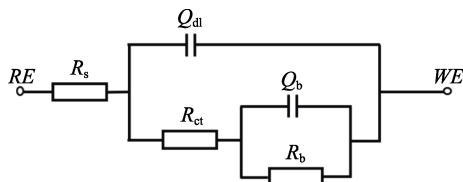


图 10 Cu 基体和渗钽层在 3.5%NaCl 溶液中的阻抗等效电路图

Fig.10 Equivalent circuit diagram for fitting of Cu substrate and Ta coating in 3.5wt.% NaCl solution

表 2 Cu 基体和渗钽层在 3.5% NaCl 溶液中的阻抗等效电路图拟合参数

Tab.2 Electrochemical parameters derived from impedance fitting of Cu substrate and Ta coating in 3.5wt.% NaCl solution

Samples	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_b/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$Q_b/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$
Cu	8.71	0.145	297	5.77×10^3	48.1
Ta coating	7.54	1	12.2	1.63×10^8	25.3

3 结论

1) 采用双辉等离子渗金属技术在纯铜表面制备了组织致密均匀的渗钽层, 渗层分为 2 层, 沉积层厚度为 12 μm, Cu-Ta 互扩散层厚度为 3 μm, 物相主要为 α-Ta。划痕测试表明渗层与基体的结合强度为 25.8 N, 与基体结合良好。

2) 渗钽层硬度增加, 塑性变形能力降低, 摩擦因数由 1.1 下降到 0.85, 磨损率只有基体的 1/2, 磨损机制也由铜基体的黏着磨损转变成渗钽后的磨粒磨损, 表明渗钽后提高了基体的耐磨性能。

3) 渗钽层在 3.5% NaCl 溶液中的自腐蚀电位和极化电阻均显著提高, 自腐蚀电流密度下降, 且具有更大的相位角和更宽的最大相位角频率, 腐蚀性能优异, 对基体起到很好的腐蚀保护。

参考文献:

- [1] 王强松, 娄花芬, 马可定. 铜及铜合金开发与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2013.
WANG Qiang-song, LOU Hua-fen, MA Ke-ding. Development and Application of Copper and Copper Alloys[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013.
- [2] MAKI K, ITO Y, MATSUNAGA H, et al. Solid-Solution Copper Alloys with High Strength and High Electrical Conductivity[J]. Scripta Materialia, 2013, 68(10): 777-780.
- [3] BARELLA S, GRUTTADAURIA A, MAPELLI C, et al. Investigation of Failure and Damages on a Continuous Casting Copper Mould[J]. Engineering Failure Analysis, 2014, 36: 432-438.
- [4] LIU Y H, ZHANG Y C, LIU Q Z, et al. Electro-Deposition Metallic Tungsten Coatings in a $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3$ Melt on Copper Based Alloy Substrate[J]. Fusion Engi-

- neering and Design, 2012, 87(11): 1861-1865.
- [5] ZHU Y D, YAN M F, ZHANG Y X, et al. Microstructure Formation and Evolution Mechanism of Cu-Ti Coating during Dual-Magnetron Sputtering and Thermo Plasma Nitriding[J]. Vacuum, 2016, 134: 25-28.
- [6] SONG Jiu-peng, YU Yang, ZHUANG Zhi-gang, et al. Preparation of W-Cu Functionally Graded Material Coated with CVD-W for Plasma-Facing Components[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 442(1-3): S208-S213.
- [7] SOBOLEV V V, GUILEMANY J M, CALERO J A. Thermal Processes in HVOF Sprayed WC-Co Coating on a Copper Substrate[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1998, 7(2): 191-192.
- [8] ZHANG Yong-zhong, TU Yi, XI Ming-zhe, et al. Characterization on Laser Clad Nickel Based Alloy Coating on Pure Copper[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(24): 5924-5928.
- [9] LI Ming-yu, CHAO Ming-ju, LIANG Er-jun, et al. Improving Wear Resistance of Pure Copper by Laser Surface Modification[J]. Applied Surface Science, 2011, 258(4): 1599-1604.
- [10] YUAN Shuo, LIN Nai-ming, ZENG Qun-feng, et al. Recent Developments in Research of Double Glow Plasma Surface Alloying Technology: A Brief Review[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 6859-6882.
- [11] XU Z, LIU X, ZHANG P, et al. Double Glow Plasma Surface Alloying and Plasma Nitriding[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(9-11): 4822-4825.
- [12] 徐重. 我国在金属材料表面工程领域的一项重大原创性技术——双辉光等离子表面冶金技术[J]. 热处理, 2020, 35(6): 1-14.
XU Chong. A Major Original Innovation Technology in Field of Metal Material Surface Engineering in China—Double Glow Plasma Surface Metallurgy Technology[J]. Heat Treatment, 2020, 35(6): 1-14.
- [13] QIU Zhong-kai, ZHANG Ping-ze, WEI Dong-bo, et al. A Study on Tribological Behavior of Double-Glow Plasma Surface Alloying W-Mo Coating on Gear Steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 278: 92-98.
- [14] DANG Bo, TIAN Tian, YANG Kai, et al. Wear and Deformation Performance of W/Ta Multilayer Coatings on Pure Cu Prepared by Double Glow Plasma Alloying Technique[J]. Coatings, 2020, 10(10): 926.
- [15] WEI Dong-bo, LI Feng-kun, LI Shu-qin, et al. A Combined Experimental and First-Principle Study on the Effect of Plasma Surface Ta-W Co-Alloying on the Oxidation Behavior of Γ -TiAl at 900 °C[J]. Journal of Materials Research, 2020, 35(5): 516-526.
- [16] SONG Jian, ZHANG Ping-ze, WEI Dong-bo, et al. Isothermal Oxidation Behavior and Microstructure of Plasma Surface Ta Coating on Γ -TiAl[J]. Materials Characterization, 2014, 98: 54-59.
- [17] WANG Qiong, ZHANG Ping-ze, WEI Dong-bo, et al. Microstructure and Sliding Wear Behavior of Pure Titanium Surface Modified by Double-Glow Plasma Surface Alloying with Nb[J]. Materials & Design, 2013, 52: 265-273.
- [18] XI Wen, DING Wen-qiang, YU Sheng-wang, et al. Corrosion Behavior of TaC/Ta Composite Coatings on C17200 Alloy by Plasma Surface Alloying and CVD Carburing[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 359: 426-432.
- [19] BUCKMAN R W. New Applications for Tantalum and Tantalum Alloys[J]. JOM, 2000, 52(3): 40-41.
- [20] 高原, 徐晋勇, 高清, 等. 双层辉光离子渗金属技术特点[J]. 中国工程科学, 2008, 10(2): 26-30.
GAO Yuan, XU Jin-yong, GAO Qing, et al. Research on Characteristic of Double Glow Discharge Plasma Surface Alloying Process[J]. Engineering Sciences, 2008, 10(2): 26-30.
- [21] BROSZEIT E, MATTHES B, HERR W, et al. Tribological Properties of R.F. Sputtered Ti-B-N Coatings under Various Pin-on-Disc Wear Test Conditions[J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 58(1): 29-35.
- [22] 席雯, 丁文强, 孟天旭, 等. C17200 镍铜合金表面等离子制备 Ta 涂层的组织及耐腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2019, 32(2): 63-69.
XI Wen, DING Wen-qiang, MENG Tian-xu, et al. Microstructure and Corrosion Resistance of Plasma Ta-Coated C17200 Beryllium Copper Alloy[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(2): 63-69.
- [23] LEE S L, DOXBECK M, MUELLER J, et al. Texture, Structure and Phase Transformation in Sputter Beta Tantalum Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177-178: 44-51.
- [24] MYERS S, LIN Jian-liang, SOUZA R M, et al. The β to α Phase Transition of Tantalum Coatings Deposited by Modulated Pulsed Power Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 214: 38-45.
- [25] YU Y H, LIN Y Y, LIN C H, et al. High-Performance Polystyrene/Graphene-Based Nanocomposites with Excellent Anti-Corrosion Properties[J]. Polym Chem, 2014, 5(2): 535-550.
- [26] YUAN L, WANG H M. Corrosion Behaviors of a Γ -Toughened $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2/\text{Cr}_3\text{Ni}_5\text{Si}_2$ Multi-Phase Ternary Metal Silicide Alloy in NaCl Solution[J]. Electrochimica Acta, 2008, 54(2): 421-429.

责任编辑：万长清