

TC4 钛合金表面沉积 TiCN 涂层及其 耐磨耐腐蚀性能研究

张冬冬, 史昆玉, 汤皓晨

(武汉工程大学, 武汉 430205)

摘 要: **目的** 提高 TC4 钛合金的耐磨耐腐蚀性能。**方法** 采用双阴极等离子溅射沉积技术在 TC4 合金表面制备了 TiCN 涂层。通过 XRD 表征了涂层的物相组成, 并通过 SEM 表征了涂层的微观形貌。利用声发射划痕仪研究了涂层与基体的结合力, 摩擦磨损试验机用于研究 TiCN 涂层的摩擦磨损性能。用电化学工作站 3.5%NaCl 溶液中进行电化学实验。**结果** 所沉积涂层均匀致密, 无明显缺陷, 涂层由外层厚度约为 8 μm 的 TiCN 沉积层和其下约 4 μm 厚的过渡层组成。TiCN 涂层与 TC4 基体的结合强度比较高, 其结合力达到 66.4 N。室温条件下法向载荷相同时, TiCN 涂层的磨痕宽度远小于 TC4 钛合金基体的磨痕宽度。TiCN 涂层的比磨损率为 $(1\sim 2)\times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, TC4 钛合金的比磨损率为 $(2\sim 4)\times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, TiCN 涂层的比磨损率较 TC4 钛合金降低了 1 个数量级以上, 并且对载荷的变化不敏感。TiCN 涂层与 TC4 钛合金基体比较, 具有更高的自腐蚀电位和更低的腐蚀电流密度, 涂层的腐蚀电流密度为 $1.57\times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$, TC4 钛合金的腐蚀电流密度为 $1.35\times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 涂层的腐蚀电流密度较钛合金基体小 1 个数量级。TiCN 涂层的 EIS 阻抗谱容抗弧值也较大。**结论** 双阴极等离子溅射沉积 TiCN 涂层可以有效提高 TC4 钛合金的耐磨耐腐蚀性能。

关键词: TiCN 涂层; TC4 钛合金; 金属碳氮化物; 摩擦磨损; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)06-0297-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.06.036

TiCN Coating Deposited on TC4 Titanium Alloy and Its Wear and Corrosion Resistance

ZHANG Dong-dong, SHI Kun-yu, TANG Hao-chen

(Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the wear and corrosion resistance of TC4 titanium alloy. The titanium carbide nitride coating was prepared on the surface of TC4 alloy by double cathode plasma sputtering deposition. The phase composition of the coating was characterized by XRD, and the microstructure of the coating was characterized by SEM. The adhesion of the

收稿日期: 2019-07-31; 修订日期: 2019-09-23

Received: 2019-07-31; Revised: 2019-09-23

基金项目: 武汉工程大学科学研究基金项目资助 (k201519)

Fund: Wuhan University of Engineering Science Research Fund Project Funding (k201519)

作者简介: 张冬冬 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属表面改性。

Biography: ZHANG Dong-dong (1994—), Male, Master, Research focus: metal surface modification.

通讯作者: 史昆玉 (1972—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向金属表面改性。邮箱: shikunyuwh@126.com

Corresponding author: SHI Kun-yu (1972—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: metal surface modification. E-mail: shikunyuwh@126.com

引文格式: 张冬冬, 史昆玉, 汤皓晨. TC4 钛合金表面沉积 TiCN 涂层及其耐磨耐腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(6): 297-304.

ZHANG Dong-dong, SHI Kun-yu, TANG Hao-chen. TiCN coating deposited on TC4 titanium alloy and its wear and corrosion resistance[J]. Surface technology, 2020, 49(6): 297-304.

coating to the substrate was studied by an acoustic emission scratch tester. The friction and wear tester was used to study the friction and wear properties of the TiCN coating. Electrochemical experiments were carried out in 3.5wt.% NaCl solution with electrochemical workstation. The deposited coating was uniform and dense without obvious defects. The coating consisted of a TiCN deposit with an outer layer thickness of about 8 μm and a transition layer of about 4 μm thick below it. The TiCN coating had a higher bonding strength with the TC4 substrate and its binding force reached 66.4 N. The wear scar width of the TiCN coating was much smaller than that of the TC4 alloy substrate under the same normal load at room temperature. The specific wear rate of TiCN coating was about $(1\sim 2)\times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, and the specific wear rate of TC4 titanium alloy was about $(2\sim 4)\times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$. The TiCN coating had a specific wear rate, an order of magnitude lower than that of the TC4 titanium alloy and insensitive to changes in load. The TiCN coating had a higher self-corrosion potential and a lower corrosion current density than the TC4 titanium alloy substrate. The corrosion current density of the coating and the TC4 titanium alloy was respectively $1.57\times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ and $1.35\times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$. The corrosion current density of the coating was an order of magnitude lower than that of the titanium alloy substrate. The EIS impedance spectral capacitance of the TiCN coating was also large. TiCN coating deposited by double cathode plasma sputtering can effectively improve the wear and corrosion resistance of TC4 titanium alloy.

KEY WORDS: TiCN coating; TC4 titanium alloy; metal carbonitride; friction wear; corrosion resistance

TC4 钛合金具有优异的性能, 如较好的热稳定性、高比强度、强耐腐蚀性和良好的生物相容性, 而被广泛应用于航空航天、医疗、汽车等领域^[1]。但是 TC4 钛合金也有一些缺点, 使其使用范围不能进一步扩大, 钛合金的缺点主要有硬度低、摩擦系数较大、耐磨损性能较差, 在 F^- 、 Cl^- 等存在强侵蚀性阴离子的环境中防腐性能较差^[2]。金属碳化物与氮化物类涂层的硬度高、耐磨性能好^[3-4], 而被用来解决这一问题。氮碳化钛 (TiCN) 是一种性能较好、用途很广的材料, 具有硬度高、耐磨性好等优点, 亦是一种性能比较优越的涂层材料^[5-8]。与 TiN 涂层相比, TiCN 涂层的显微硬度明显提高, 同时其韧性比 TiC 涂层要好。

TiCN 涂层的制备方法有很多, 采用离子注入和激光熔覆等方法制备 TiCN 涂层。Kaminski 等^[9]通过离子注入将氮离子注入到钛合金表面, 结果显示降低了钛合金的磨损, 并在一定程度上减小了摩擦系数。但是, 离子注入存在注入层较浅、注入时间长等缺点。Yang 等^[10]利用激光熔覆方法在钛合金表面沉积 TiCN 涂层, 提高了基体的耐磨性能。但激光熔覆的缺点是所得表面较粗糙、内部会出现气孔和裂纹、工艺较复杂。

双阴极等离子体溅射沉积技术将低温等离子体与传统金属化相结合。其基本原理是利用低真空条件下气体辉光放电而产生等离子体, 使得普通导电材料的表面沉积形成具有特殊性质的薄膜合金层。该技术所制备涂层表面致密、均匀, 硬度高且耐磨, 具有涂层成分和厚度大致可控等优点^[11]。而使用双阴极等离子体溅射沉积方法来制备 TiCN 并研究耐磨与耐蚀性能的相关报道较少, 为了提高 TC4 合金的耐磨耐蚀性能, 本文用该方法在 TC4 基体上沉积了 TiCN 涂层, 并研究了该涂层的耐磨耐蚀性能。

1 实验方法

1.1 实验材料与涂层制备方法

实验基体采用尺寸规格为 $\phi 35 \text{ mm}\times 3 \text{ mm}$ 的 TC4 钛合金 (见表 1)。源极材料采用尺寸规格为 $\phi 100 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}$ 的钛靶, 及尺寸为 $100 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}\times 5 \text{ mm}$ 的石墨靶材。具体工艺参数: 第一阶段 (渗纯 Ti 阶段), 源极电压 900~950 V, 工件电压 300~400 V, 气压 35 Pa, 极间距 (基体和靶材之间的距离) 8 mm, 沉积时间 2 h; 第二阶段, 钛靶材和石墨靶材交替摆放, 极间距 8 mm, 气压 35 Pa, 工作气体为氩气和氮气, 其中 Ar/N_2 流量比为 60:1, 工件电压 300~400 V, 源极电压 900~950 V, 沉积时间 3 h。

表 1 TC4 合金的化学成分
Tab.1 Chemical composition of TC4 alloy

wt%							
Ti	Al	V	Fe	C	H	N	O
Bal.	6.04	4.03	0.3	0.1	0.015	0.05	0.15

1.2 分析方法

采用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪对涂层进行物相分析, 然后使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层的微观形貌。采用 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机对涂层的磨损性能进行测试。在室温下, 用直径为 4 mm 的 Si_3N_4 陶瓷球作为对磨球, 加载载荷为 200、300、400、500 g, 转速为 560 r/min, 摩擦半径 2 mm, 运行时间为 30 min, 总共滑行 211.008 m。采用非接触式表面三维形貌仪观察并测量涂层与基体磨痕的显微尺寸, 并计算出比磨损率^[12]。涂层的附着力利用

WS-2003 型划痕仪测试，加载速率为 100 N/min，划痕速度为 4 mm/min。

使用 CHI660b 型电化学测试系统在 3.5%NaCl 溶液中对涂层电化学性能进行测试。采用三电极体系，饱和甘汞电极（SCE）作为参比电极，铂片作为辅助电极，涂层和基体作为工作电极。为了保证实验的准确性，测试前对实验材料进行 10 min 的去极化处理，以除去材料表面的杂质。腐蚀液为 3.5%NaCl 溶液，实验温度为室温，工作电极试样背面使用导电银胶接出铜线，用环氧树脂密封，预留出 10 mm×10 mm 大小的工作面。对去极化后浸泡 10 min 的试样进行开路电位测试，测试时间 1 h，采样间隔 1 s。动电位极化测试（Tafel）电压在-0.6~1.2 V 之间，扫描速度为 0.5 mV/s。电化学阻抗测试（EIS）在稳定的开路电位下进行，选择幅度为 5 mV 的正弦激励信号，频率范围为 0.01 Hz~100 kHz，并且使用 ZsimpWin 软件拟合阻抗谱数据。

2 结果及分析

2.1 涂层的微观组织表征

图 1 为采用双阴极等离子溅射所制备涂层的 X 射线衍射分析结果。该 XRD 图谱主要由 TiCN、Ti 两种衍射峰构成，其中 TiCN 的衍射峰强度最大，原因可能是 TiCN 涂层中 C 和 N 的总原子数小于 Ti，涂层中除了 TiCN 主相外还有少量的 Ti 相出现。图 2 是 TiCN 涂层的表面显微图，可以看出，涂层比较光滑致密，几乎看不见孔洞、深坑和破碎等缺陷，涂层的表面质量较好。

如图 3 所示，图 3a 是 TiCN 涂层的横截面 SEM 图，图 3b 是 Ti 过渡层区域的 EDS 图。从图 3 中可以看出有 C、N 元素的存在，原因可能是沉积 TiCN 涂层时有少量元素进入到过渡层中，图 3c 是 TiCN

涂层部分的 EDS 图。涂层由两部分组成，一部分是厚度约为 4 μm 的 Ti 过渡层，另一部分是厚度约为 8 μm 的 TiCN 沉积层，TiCN 涂层与 TC4 钛合金基体结合紧密，结合处没有孔洞出现，这些优点能有效地避免腐蚀介质从涂层表面渗透到涂层与基体结合处，在结合处形成原电池，并加速电化学腐蚀，进而能够起到保护基体的作用，延长基体材料的使用年限。

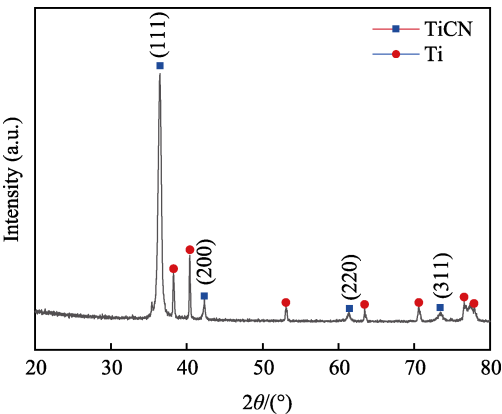


图 1 TiCN 涂层的 X 射线衍射图谱
Fig.1 X-ray diffraction pattern of TiCN coating

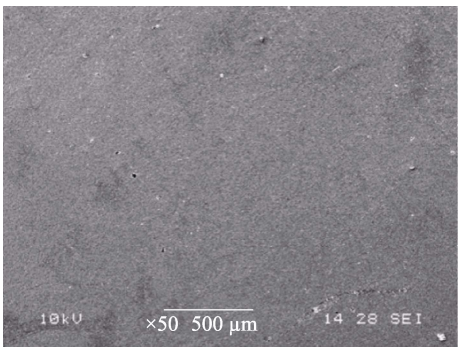


图 2 TiCN 涂层表面的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of TiCN coating surface

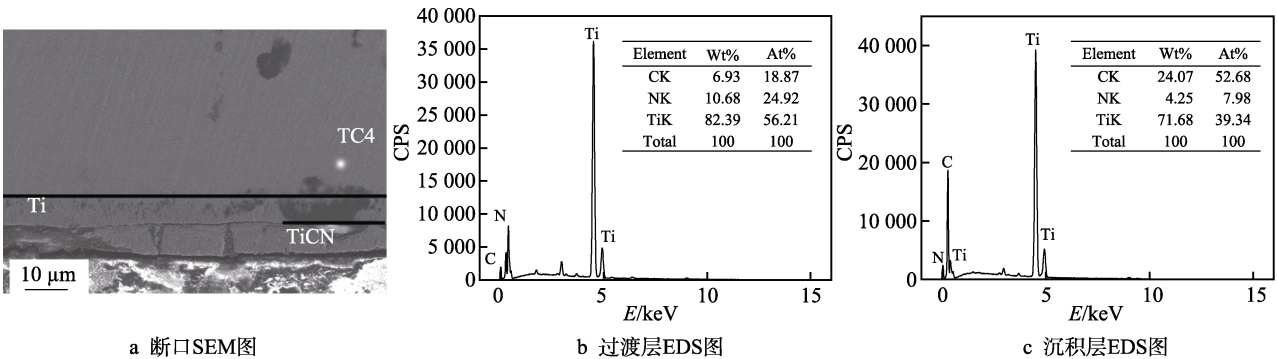


图 3 TiCN 涂层的横截面 SEM 图和局部 EDS 图
Fig.3 Cross-sectional SEM image (a), Transition layer EDS diagram partial (b) and Sedimentary layer EDS image (c)

2.2 涂层结合力测试

图 4 为 TiCN 涂层划痕测试的结果。在载荷到达

66.4 N 时，声信号突变，随后出现连续不规则的声发射信号，对应图 4b，当出现声信号时，涂层开始出现剥落，从划痕末端可以看到涂层已经被划破且完全

剥落。如文献^[13]中所述,临界载荷达 30 N 就可以满足一般磨损工况的应用,而 TiCN 涂层与钛合金基体的临界结合力为 66.4 N,远大于 30 N,因此涂层与 TC4 钛合金基体结合良好,满足磨损工况的应用。

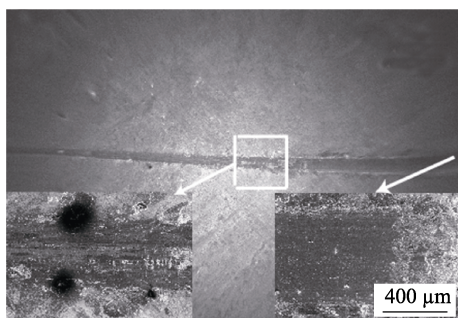
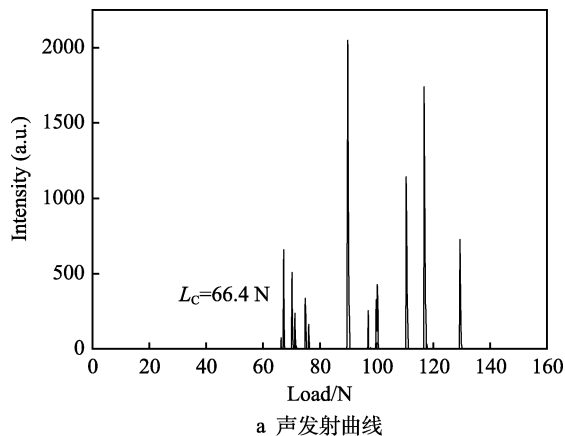


图4 TiCN涂层的声发射曲线图及表面划痕SEM照片
Fig.4 Acoustic emission curve of TiCN coating (a), SEM image of surface scratch (b)

2.3 TiCN涂层的摩擦磨损性能

图5a和图5b分别为TC4基体和TiCN涂层室温条件下不同法向载荷时摩擦系数随时间变化的曲线图。从图5可以看出,摩擦系数曲线大致可以分为两个阶段:磨合阶段和稳定阶段。在磨损初期,随着滑动时间稳定增加,磨损逐渐进入平稳阶段。从图5中可以看到,随着载荷的增加,摩擦系数呈下降的趋势,随着静载荷的增加,摩擦面产生的摩擦热增加,因此摩擦接触温度也随之上升。摩擦暴露出的表面容易氧化,产生的氧化产物可能会形成一种均匀、连续的润滑膜,防止硬微凸体直接接触样品表面,减小摩擦系数。较高的摩擦接触温度促进了塑性变形,导致摩擦系数随负载的增加而减少^[14-15]。

图6是TC4钛合金室温时在不同法向载荷下磨损30 min后磨痕放大50倍的SEM图片。从图6中可以清楚地观察到,TC4钛合金表面发生严重的塑性变形并存在很深的磨损槽,并且随着法向载荷的增加,磨损的痕迹逐渐变宽,出现大量的粘着区,磨损表面存在大量的犁沟和类似于片状的脱落物。这是因

为TC4钛合金在摩擦过程中表面的氧化膜容易脱落形成磨屑,而其显微硬度远低于 Si_3N_4 摩擦副,所产生的磨屑和 Si_3N_4 摩擦副表面的粗糙凹凸对基体表面起着切割的作用,从而导致合金表面产生犁地凹槽和塑性变形,同时伴随着两者磨屑的转移,出现大量的粘着区^[16]。

图7是TiCN涂层分别在200、300、400、500 g法向载荷下磨损30 min后放大50倍的磨痕表面SEM图。对比图6可以看出,TiCN涂层的磨痕宽度不足TC4基体的四分之一,磨痕相对较浅,并且没有出现明显的犁沟和磨屑脱落的痕迹,呈现出河流花样状,表现为磨粒磨损和少量抛光磨损^[17-18],这可能是因为TiCN涂层的硬度比较高,与基体结合良好,承载能力大。

图8为室温下TiCN涂层在500 g载荷下磨损30 min后的磨痕局部EDS图,从图8中可以看出,涂层磨损后的物质含有较高含量的Ti、N和C,而且还含有少量的Si元素。Si元素是在磨损过程中从氮化硅对磨球上转移而来。从图8中可以看出,在载荷为500 g的情况下,磨痕的局部EDS图中依然是Ti、C、N、Si等元素,说明涂层在常温500 g的法向载荷下磨损30 min后没有被磨破。对比图6与图7的

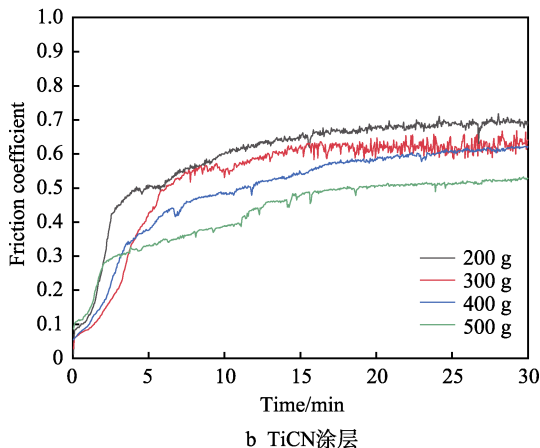
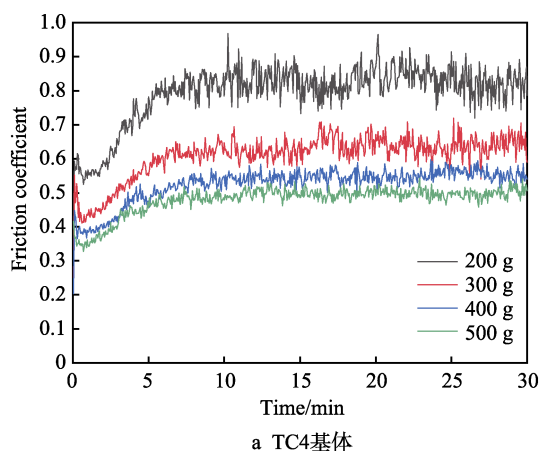


图5 TC4基体和TiCN涂层在不同载荷下的摩擦系数曲线
Fig.5 Friction coefficient curve of TC4 substrate (a) and TiCN coating (b) under different loads

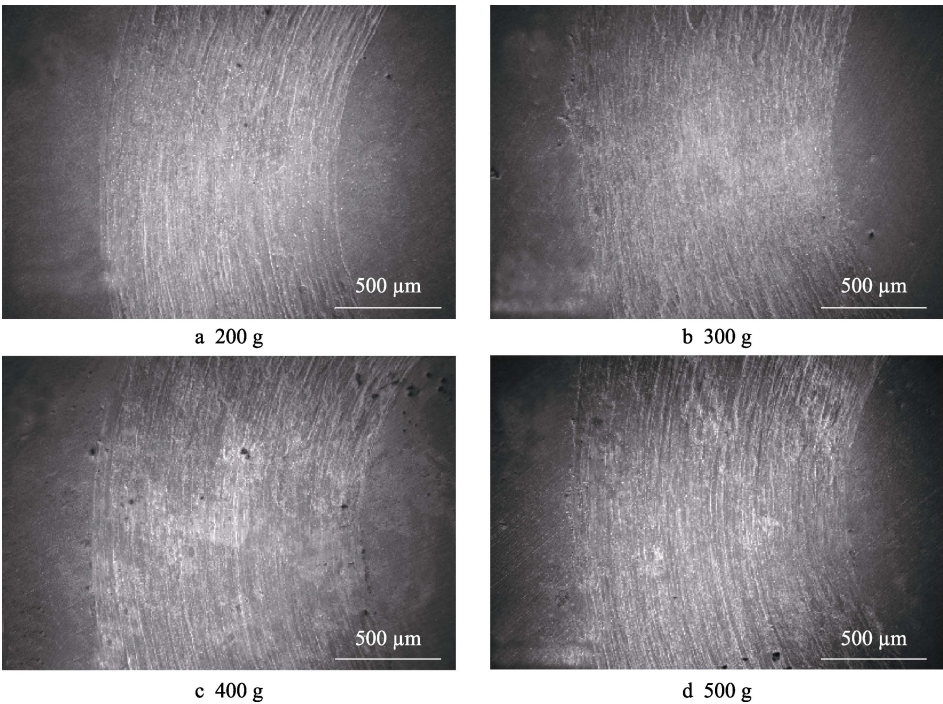


图 6 室温下 TC4 基体在不同载荷下磨痕的 SEM 图
Fig.6 SEM image of wear scar of TC4 substrate under different loads at room temperature

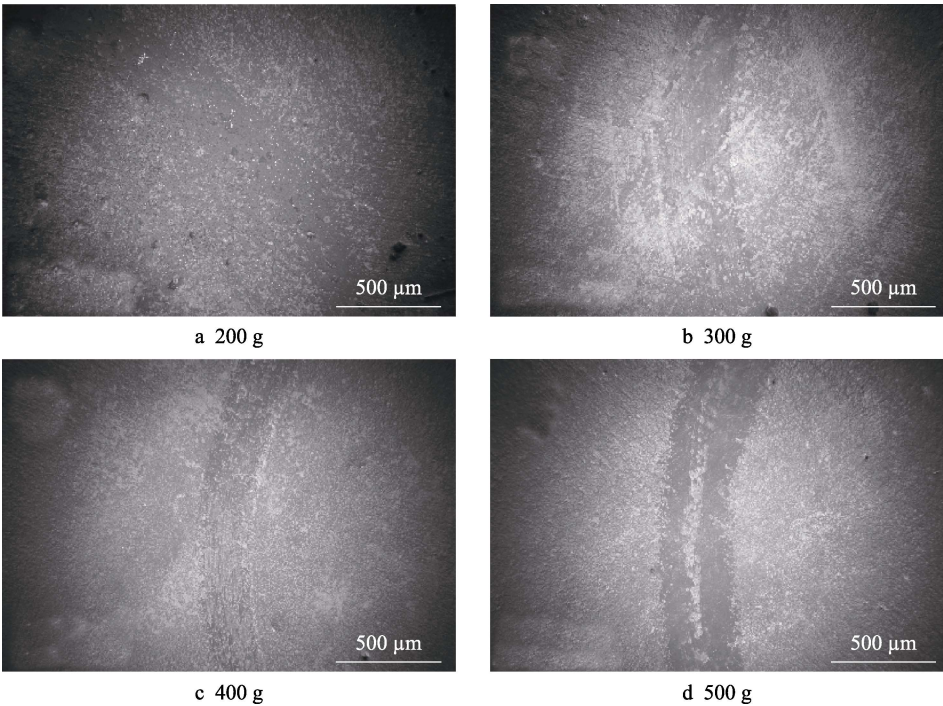


图 7 室温下 TiCN 涂层在不同载荷下磨痕的 SEM 图
Fig.7 SEM image of wear scar of TiCN coating under different loads at room temperature

磨痕 SEM 图，TiCN 涂层的耐磨性能明显比 TC4 钛合金基体的好很多，并且对载荷的敏感性也小于 TC4 钛合金基体材料。

图 9 是室温下在不同负载条件下磨损 20 min 后 TiCN 涂层和 TC4 钛合金的比磨损率。随着载荷的增加，基体的比磨损率从 $2.36\times10^{-4}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 增加到 $3.62\times10^{-4}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ，而 TiCN 涂层的比磨损率从

$1.07\times10^{-5}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 增加到 $1.8\times10^{-5}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ，基体的比磨损率比涂层高了 1 个数量级。随着载荷的变大，涂层的比磨损率几乎没有变化，表明载荷的变化对 TiCN 涂层的磨损影响不大。

2.4 开路电位与动电位极化测量

开路电位测试是用于在不施加外部电流的情况

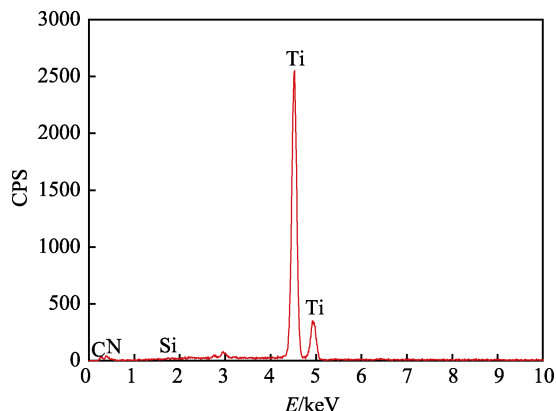


图8 室温下TiCN涂层在500 g载荷下磨痕的局部EDS图
Fig.8 Local EDS diagram of wear scar of TiCN coating under 500 g loads at room temperature

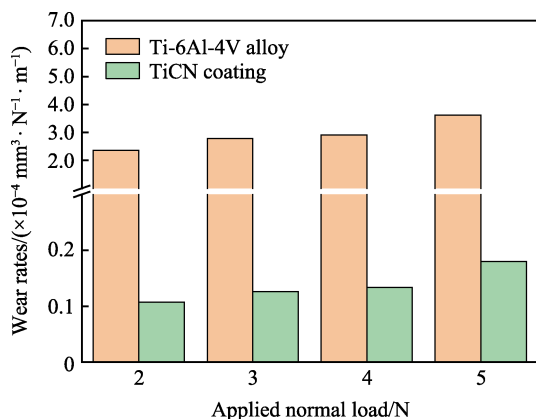


图9 TiCN涂层与TC4钛合金在室温条件不同载荷下的比磨损率

Fig.9 Specific wear rate of TiCN coating and TC4 titanium alloy under different loads at room temperature

下, 随时间变化记录样品自腐蚀电位变化的测试方法, 并且主要用于评估待测样品的耐腐蚀性。TC4基体的开路电位呈现出随时间一直上升的趋势。而TiCN涂层的开路电位曲线开始时缓慢上升然后趋于稳定, 最后接近于一条直线。这说明TiCN涂层发生钝化现象, 在表面生成了一层比较稳定的钝化膜。开路电位到达稳态值所需要的时间越少, 且稳态值越高, 说明试样的耐腐蚀性能越好。从图10中可以看出, TiCN涂层达到稳态值所需要的时间比TC4基体少很多, 且稳态值比TC4高出很多, 这表明所制备的TiCN涂层的耐腐蚀性能明显比TC4基体的好。

图11为TiCN涂层和基体的动电位极化曲线。从图11中可以看出, 涂层和基体具有相似的曲线形状, 有较宽的钝化区间, 无明显的活化-钝化区间, 这表明在3.5%NaCl溶液中TiCN涂层和TC4基体都可以自发钝化, 这之前开路电位所测的结果相同。表2中列出了TiCN涂层和TC4钛合金的动电位极化曲线测试结果, 其中保护率Pe通过式(1)^[19]计算所得。从图11和表2中可以看出, TiCN涂层的自腐蚀

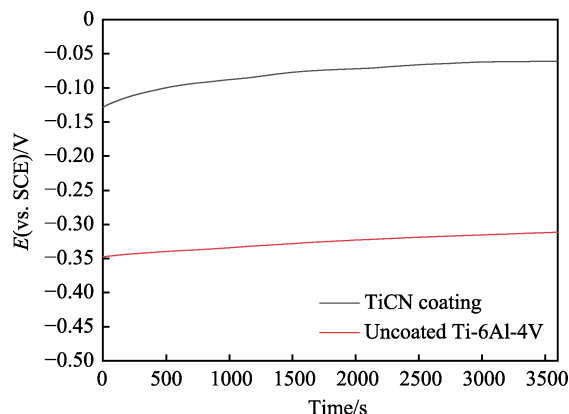


图10 TiCN涂层和TC4基体在3.5%NaCl溶液中的开路电位与时间曲线

Fig.10 Open circuit potential versus time curve of TiCN coating and TC4 substrate in 3.5wt.%NaCl solution

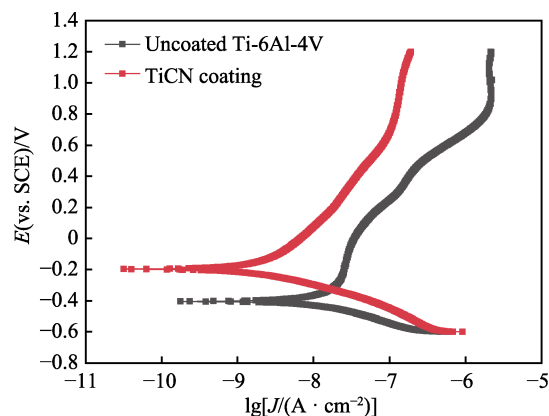


图11 TiCN涂层和TC4基体在3.5%NaCl溶液中的极化曲线
Fig.11 Polarization curves of TC4 alloy and TiCN coating measured in 3.5wt.%NaCl solution

表2 极化曲线测试结果
Tab.2 Electrochemical parameters obtained from polarization curves

Samples	$E_{\text{corr}}(\text{vs. SCE})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Pe/%
Ti-6Al-4V	-0.41	1.35×10^{-8}	3.13×10^6	
TiCN	-0.196	1.57×10^{-9}	2.13×10^7	88.37

电位 E_{corr} 相较于 TC4 钛合金基体的自腐蚀电位正移了 0.214 V, 而 TiCN 涂层的腐蚀电流密度比 TC4 钛合金基体低了 1 个数量级。腐蚀电流密度越大, 材料被腐蚀破坏的越快, 则材料的耐腐蚀性越差。对比两个试样, TiCN 涂层比 TC4 基体具有更高的自腐蚀电位和低的腐蚀电流密度, 说明 TiCN 涂层耐腐蚀性能远高于 TC4 基体。

$$Pe = \left(1 - \frac{J_{\text{corr}}}{J_{\text{corr}}^0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

其中, J_{corr} 与 J_{corr}^0 分别代表涂层和基体的自腐蚀电流密度。由表2中的极化曲线结果可以求得 TiCN 涂层对基体的保护率为 88.37%, 说明 TiCN 涂层对 TC4 基体材料可以起到较好的保护作用。

2.5 电化学阻抗谱

图 12 和图 13 分别为浸泡在 3.5%NaCl 溶液中 10 min 后，测得的涂层与基体的阻抗谱 Nyquist 图和 Bode 图。由 Nyquist 图可以看出，TiCN 涂层和 TC4

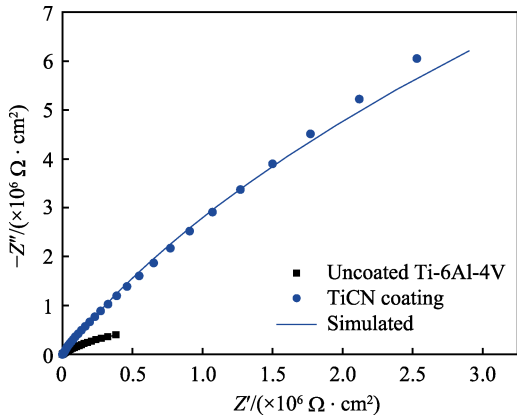


图 12 试样在 3.5%NaCl 溶液中的阻抗谱 Nyquist 图
Fig.12 Nyquist plots for samples in 3.5%NaCl solution

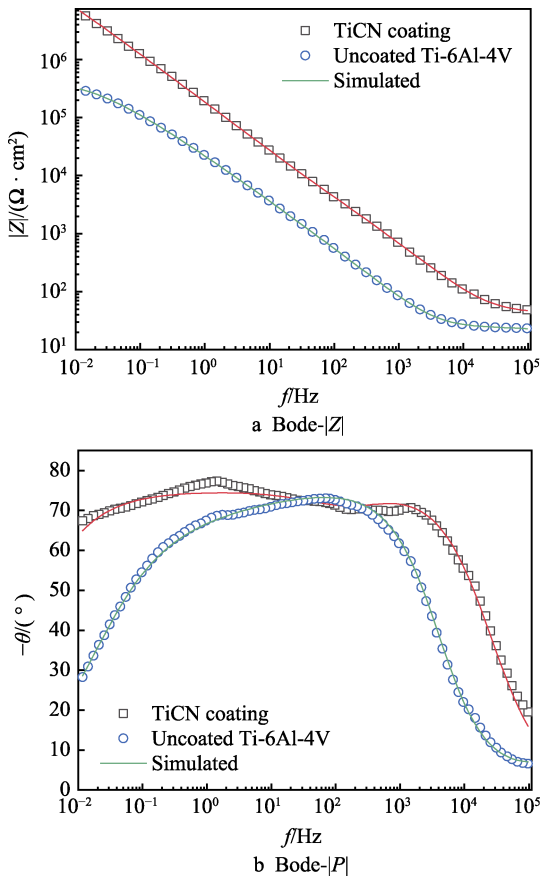


图 13 试样在 3.5%NaCl 溶液中的阻抗谱 Bode 图
Fig.13 Bode plots for samples in 3.5wt.%NaCl solution

钛合金基体在整个测试过程中都呈现出单一的容抗弧特性，说明在 3.5%NaCl 溶液中，两种测试试样拥有相似的电化学特性。TiCN 涂层的容抗弧幅值远大于 TC4 钛合金的容抗弧幅值，说明涂层的电化学转移电阻远大于钛合金基体，即表明 TiCN 涂层的耐腐蚀性能高于 TC4 钛合金。由 Bode 图可以看出，TiCN 涂层在较宽的频率范围内具有最大相位角，而 TC4 钛合金基体最大相位角的频率范围要窄很多，证实了 TiCN 涂层的耐腐蚀性能优于 TC4 钛合金。在中低频区域，阻抗模值 $\log|Z|-\log f$ 为一段斜率近似于 -1 的直线，表现出强烈的容抗特性，表明试样表面生成了绝缘特性的稳定钝化膜^[20]。在低频区域，TiCN 涂层的阻抗模值 $\log|Z|$ 要比 TC4 钛合金的高很多。此外，可以观察到，对于 TC4 基体，0.1 Hz 处的相位角明显减小，表明其表面钝化膜具有更高的缺陷。这些都表明 TiCN 涂层在 3.5%NaCl 溶液中比 TC4 基体具有更好的耐腐蚀性能^[21]。

图 14 为等效电路图，拟合结果如图 13 所示，可以看出拟合结果和实测数据基本吻合。具体的电路参数拟合值见表 3。其中 R_s 为溶液电阻； Q 为替代的理想电容元件，用来提高实验的拟合精度； Y_0 为常相位角常数； n 为弥散系数； χ^2 为拟合的误差方差。试样的表面粗糙度和 n 值有关， n 越小说明试样表面粗糙度较大的孔洞越多，即试样表面空隙率越高，腐蚀介质更容易渗透到涂层中，从而加速试样的腐蚀^[22]。从表 3 中可知，在 3.5%NaCl 溶液中 TiCN 涂层钝化膜的弥散系数 n_1 和涂层弥散系数 n_2 都大于 TC4 钛合金，说明 TiCN 涂层更光滑致密，孔隙率低。涂层的 R 值也都比基体高， R 值可用来评价被测样的耐腐蚀性能， R 越大，则涂层的耐腐蚀性能越好。 Q 代表钝化膜的非理想电容， Q 值越小，意味着钝化膜厚度越大。由表 3 可见，涂层的 Q 值小， n 与 R 值都比 TC4 基体的大，这些都表明 TiCN 涂层的耐腐蚀性能明显强于 TC4 钛合金基体。

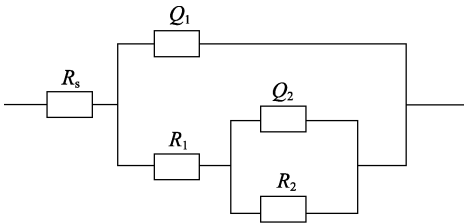


图 14 试样在 3.5%NaCl 溶液中的等效电路图
Fig.14 Equivalent circuit for samples in 3.5wt.%NaCl solution

表 3 阻抗谱等效电路中各参比元件参数拟合值

Tab.3 Fitted results for reference elements in equivalent circuit of electrochemical impedance spectroscopy (EIS)								
Samples	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_1/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n_1	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_2/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n_2	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	χ^2
TiCN	42.37	7.65×10^{-7}	0.863	120.3	4.16×10^{-7}	0.93	4.17×10^7	1.58×10^{-3}
TC4	16.87	7.83×10^{-6}	0.66	56.17	3.63×10^{-6}	0.91	4.82×10^5	1.2×10^{-3}

3 结论

1) 在 TC4 表面采用双阴极溅射沉积技术成功制备出 TiCN 涂层, 涂层主相为 TiCN, 由约 8 μm 厚的 TiCN 沉积层和 4 μm 厚的过渡层组成, 表面致密均匀, 无明显孔洞和破损情况存在, 且与 TC4 钛合金基体结合良好。

2) 摩擦磨损实验结果表明: TiCN 涂层磨痕宽度比基体窄很多, 涂层的比磨损率对载荷的变化不敏感; 与 TC4 钛合金相比, TiCN 涂层的比磨损率降低了 1 个数量级以上。

3) 电化学测试结果表明: 在 3.5%NaCl 溶液中, TiCN 涂层比 TC4 钛合金更早地到达稳态电位值, 且稳态值更大; TiCN 涂层具有更高的自腐蚀电位和更低的腐蚀电流密度。TiCN 涂层改善了 TC4 钛合金基体的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] YILDIZ F, YETIM A F, ALSARAN A, et al. Plasma nitriding behavior of Ti6Al4V orthopedic alloy[J]. Surface & coatings technology, 2008, 202(11): 2471-2476.
- [2] MOLINARI A, STRAFFELINI G, TESI B et al. Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy[J]. Wear, 1997, 208(1-2): 105-112.
- [3] STAROSVETSKY D, GOTMAN I. TiN coating improves the corrosion behaviour of superelastic NiTi surgical alloy [J]. Surface & coatings technology, 2001, 148: 268-276.
- [4] CAICEDO J C, CABRERA G, APERADOR W, et al. Corrosion-erosion effect on TiN/TiAlN multilayers[J]. Journal of materials engineering and performance, 2012, 212: 1949.
- [5] ERTUERK E, KNOTEK O, BERGMER W, et al. Ti(C,N) coatings using the arc process[J]. Surface and coatings technology, 1991, 46(1): 39-46.
- [6] SHAN L, WANG Y, LI J, et al. Tribological behaviours of PVD TiN and TiCN coatings in artificial seawater[J]. Surface & coatings technology, 2013, 226(14): 40-50.
- [7] HOSSEIN S, ROUHOLAH A. Electron beam assisted physical vapor deposition of very hard TiCN coating with nanoscale characters[J]. Ceramics international, 2019, 45(12): 14821-14828.
- [8] SIOW P C, GHANI J A, GHAZALI M J, et al. Characterization of TiCN and TiCN/ZrN coatings for cutting tool application[J]. Ceramics international, 2013, 39(2): 1293-1298.
- [9] KAMINSKI M, BUDZYNSKI P, WIERTEL M, et al. Use of nitrogen ion implantation for modification of the tribological properties of titanium alloy Ti6Al4V[J]. Materials science and engineering, 2018, 421: 032013.
- [10] YANG Y, ZHANG D, YAN W, et al. Microstructure and wear properties of TiCN/Ti coatings on titanium alloy by laser cladding[J]. Optics and lasers in engineering, 2010, 48(1): 119-124.
- [11] 徐重, 张艳梅, 张平则, 等. 双层辉光等离子表面冶金技术[J]. 热处理, 2009, 24(1): 1-11.
- [12] XU Zhong, ZHANG Yan-mei, ZHANG Ping-ze, et al. Double-layer glow plasma surface metallurgy technology [J]. Heat treatment, 2009, 24(1): 1-11.
- [13] JIN Jie, LI Huan, LI Xiao-han. Friction and wear behavior of micro arc oxidation coatings on magnesium alloy at high temperature[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(5): 1202-1206.
- [14] HOGMARK S, JACOBSON S, LARSSON M. Design and evaluation of tribological coatings[J]. Wear, 2000, 246(1-2): 20-33.
- [15] XU J, MAO X, XIE Z H, et al. Connecting structural, mechanical and tribological characteristics of Al alloyed nanocrystalline molybdenum silicide coatings[J]. Journal of physics D: Applied physics, 2013, 46(6): 065304.
- [16] XU Jiang, LIU Lin-lin. Nanocomposite bilayer film for resisting wear and corrosion damage of a Ti-6Al-4V alloy [J]. Surface & coatings technology, 2012, 206(19-20): 4156-4165.
- [17] 郭永明, 李绪强, 王海军, 等. 超音速等离子喷涂 NiCr-Cr₃C₂/Mo 复合涂层的高温摩擦磨损性能[J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 31-36.
- [18] GUO Yong-ming, LI Xu-qiang, WANG Hai-jun, et al. High temperature friction and wear properties of supersonic plasma sprayed NiCr-Cr₃C₂/Mo composite coatings[J]. China surface engineering, 2012, 25(5): 31-36.
- [19] ZENG Z, XIAO H, JIE X, et al. Friction and wear behaviors of TiCN coating based on electrical discharge coating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11), 3716-3722.
- [20] POGREBNJAK A D, EYIDI D, ABADIAS G, et al. Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems[J]. Journal of refractory metals and hard materials, 2015, 48: 222-228.
- [21] MAAS J H, BASTIN G F, VANLOO F J J, et al. On the texture in diffusion-grown layers of silicides and germanides with the FeB structure, MeX (Me=Ti, Zr; X=Si, Ge) or the ZrSi₂ structure (ZrSi₂, HfSi₂, ZrGe₂)[J]. Journal of applied crystallography, 1984, 17(2): 103-110.
- [22] 刘林林. 微合金化和复合化对纳米晶 Ti₅Si₃ 涂层性能影响的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2011.
- [23] LIU Lin-lin. Effect of microalloying and composite on the properties of nanocrystalline Ti₅Si₃ coatings[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2011.
- [24] GARCIA I, DAMBORENEA J J D. Corrosion properties of TiN prepared by laser gas alloying of Ti and Ti6Al4V[J]. Corrosion science, 1998, 40(8): 1411-1419.
- [25] MANSFELD F, ZHANG G, CHEN C. Evaluation of sealing methods for anodized aluminum alloys with electrochemical impedance spectroscopy (EIS)[J]. Plating & surface finishing, 1997, 12: 72.