

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2017.08.002

## 多弧离子镀(Ti,Cr)N镀层耐蚀性研究

郭巧琴, 李建平, 郭永春, 杨忠

(西安工业大学材料与化工学院 陕西 西安 710032)

**摘要:** 采用多弧离子镀技术在高速钢表面制备了(Ti,Cr)N镀层,通过电化学工作站对镀层的塔菲尔曲线进行测试,分析镀层的耐蚀性,并采用质量变化法对电化学测试结果进行了验证。利用扫描电子显微镜观察了(Ti,Cr)N镀层腐蚀前后的微观形貌。结果表明,随电流比例 $I_{Cr}/I_{Ti}$ 的增大,(Ti,Cr)N镀层表面晶粒尺寸逐渐减小。当 $I_{Cr}/I_{Ti}$ 为90A/60A时,基体的自腐蚀电位由-0.750V正移至-0.534V,基体的腐蚀速率降低85.67%,耐蚀性提高。基体的腐蚀主要为点蚀和均匀腐蚀,(Ti,Cr)N镀层主要为小孔腐蚀。

**关键词:** 多弧离子镀; (Ti,Cr)N镀层; 耐蚀性; 自腐蚀电位

中图分类号: TG174.444 文献标识码: A

## Research of Corrosion Resistance of (Ti,Cr)N Coatings Deposited by Multi-arc Ion Plating

GUO Qiaoqin, Li Jianping, GUO Yongchun, YANG Zhong

(Xi'an Technological University, School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an 710032, China)

**Abstract:** (Ti,Cr)N coatings were prepared on the surface of high speed steel by multi-arc ion plating technology. The Tafel polarization curve of coating was tested by electrochemical workstation to analyze its corrosion resistance. The method of mass-changing was utilized to verify the electrochemical measurement results. The microstructure of (Ti,Cr)N coating before and after corrosion was observed by SEM. The results showed that the grain size of the coating surface gradually decreased with the increasing of  $I_{Cr}/I_{Ti}$ . When  $I_{Cr}/I_{Ti}$  was 90A/60A, the self-corrosion potential positively shifted from -0.705V to -0.534V, the corrosion rate of the substrate decreased by 85.67% and the corrosion resistance was improved. The corrosion mechanism of matrix was mainly pitting and uniform corrosion, while (Ti,Cr)N coatings was mainly pitting corrosion.

**Keyword:** multi-arc ion plating; (Ti,Cr)N coating; corrosion resistance; self-corrosion potential

### 引言

多弧离子镀技术制备TiN涂层具有硬度高、摩擦系数低、润滑性能好、膜基结合力高等优点<sup>[1-2]</sup>,

因此在工业领域得到广泛应用。然而,随现代工业及企业的迅速发展,要求涂层具有更高的硬度、耐磨性及耐腐蚀性,单一TiN涂层的性能已难以满足使用需求,迫切要求研制多层薄膜或复合薄膜。

收稿日期: 2016-11-09

修回日期: 2017-04-05

基金项目: 陕西省重大科技成果转化专项(2013KTGG01-04); 陕西省自然科学基金项目(2014JQ2-5027)

近年来,在TiN镀层基础上添加成膜元素形成的复合膜和多元膜研究较多,例如:在TiN薄膜中加入硼元素可以提高其结合力和硬度<sup>[3-5]</sup>;添加硅元素和铝元素,借以提高镀层硬度和高温抗氧化性<sup>[6]</sup>;添加铬元素可以提高薄膜耐腐蚀性。资料报道<sup>[7]</sup>,TiN薄膜中掺杂铬元素后,被铬置换的TiN晶格中的Ti原子数量非常少,多数铬以单质态存在或与N发生部分反应,形成Cr<sub>2</sub>N及CrN,进而大幅提高薄膜耐腐蚀性。(Ti,Cr)N薄膜的制备文献中报道较多,但是,由于其多用于刀具表面以提高刀具的耐磨性,因而对其耐蚀性研究较少。

本文采用电弧离子镀技术,在高速钢表面制备了(Ti,Cr)N复合膜,并分析研究其耐蚀性,为(Ti,Cr)N镀层的应用奠定理论及实践基础。

## 1 实验部分

实验材料选用M2高速钢,规格为 $d$ 45mm×6mm。

采用TSU650型多功能离子镀膜机制备(Ti,Cr)N镀层。试验中采用1个铬靶和2个钛靶的三靶配置,并通入N<sub>2</sub>作为反应气体。

镀膜前先将试样作预处理。首先,用砂纸进行逐级打磨并进行抛光处理至镜面。之后,用丙酮溶液在超声波清洗器中清洗20min,吹干后放入真空腔室。采用基体负偏压为800V进行辉光清洗,然后将基体负偏压调整为900V进行弧光清洗。(Ti,Cr)N镀层的制备通过调整钛靶和铬靶电流比例分别为90A/60A、80A/70A、70A/80A、60A/90A进行(Ti,Cr)N镀层制备 $t$ 为30min。

采用M342-2型综合电化学工作站测量Tafel曲线。电化学测试采用三电极体系,其中参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂片,工作电极为基体及镀膜试样。

采用MERLIN Compact扫描电子显微镜[SEM,德国卡尔蔡司(CARL ZEISS)公司]观察镀层表面腐蚀前后的微观形貌。

## 2 结果及分析

### 2.1 镀层表面形貌分析

$I_{Cr}/I_{Ti}$ 电流比例不同时制备的(Ti,Cr)N镀层的

SEM形貌如图1所示。由图1可知,不同 $I_{Cr}/I_{Ti}$ 电流比例下制得的(Ti,Cr)N镀层表面组织致密,且当二者电流比例较大时,从表面形貌可以看出,镀层表面的熔滴颗粒数量较少,熔滴尺寸也较小。这是由于铬的熔点低于钛的熔点,因此,相同靶电流时蒸发出的铬粒子的能量将高于钛的能量,高能量铬粒子在真空腔内运动时相互间不仅会发生碰撞,而且会与钛粒子发生碰撞,当与熔滴碰撞时就会减小尺寸。因此,提高铬弧源电流可细化熔滴尺寸,改善(Ti,Cr)N多元膜表面质量<sup>[8-9]</sup>。

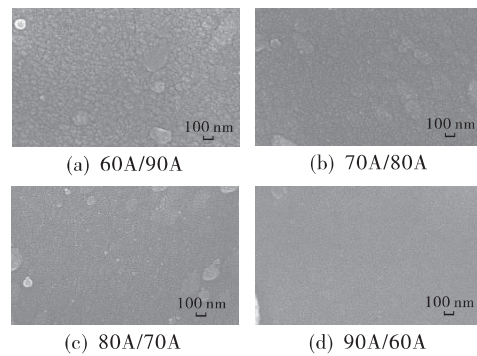


图1 不同 $I_{Cr}/I_{Ti}$ 电流比例时(Ti,Cr)N镀层的SEM照片

表1为图2(Ti,Cr)N镀层中区域A的能谱分析结果。图3为(Ti,Cr)N镀层XRD谱图。由表1的能谱分析结果可知,(Ti,Cr)N镀层中Cr、Ti和N元素的质量分数分别为29.38%、50.25%和20.37%。由图3中XRD谱图分析可知,镀层中存在TiCrN、CrN、Cr<sub>2</sub>N及Fe相。镀层主要以对比的标准卡片号为择优生长取向。

表1 (Ti,Cr)N镀层A区能谱分析结果

元素	w/%	x/%
Cr	29.38	21.42
Ti	50.25	32.59
N	20.37	45.99

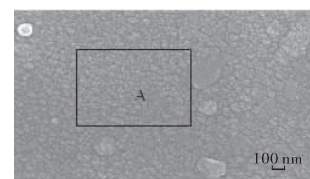


图2 (Ti,Cr)N镀层能谱所选区域

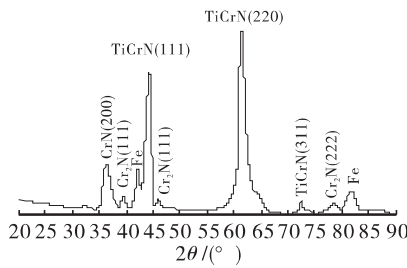


图3 (Ti, Cr)N 镀层 XRD 谱图

### 2.2 Tafel 曲线测试

稳态电流/电位( $I/\varphi$ )的测试参数如下:开路电位测试方式,扫描速率为 0.05 V/s,电解液为 5% 的氯化钠溶液  $\theta$  为 25 °C。图 4 为基体及不同电流比( $I_{Cr}/I_{Ti}$ )时镀膜试样在电化学体系中的 Tafel 曲线。由图 4 可以看出,基体及镀膜在氯化钠溶液中发生了电化学腐蚀,且随  $I_{Cr}/I_{Ti}$  电流比例的增大,自腐蚀电位  $\varphi_{corr}$  发生正向移动。表 2 为不同试样的自腐蚀电位  $\varphi_{corr}$  和腐蚀电流  $I_{corr}$ 。由表 2 可见,镀膜试样的自腐蚀电位  $\varphi_{corr}$  均高于基体试样,而腐蚀电流  $I_{corr}$  均低于基体,说明在高速钢表面采用电弧离子镀沉积 (Ti, Cr)N 镀层可提高其基体的耐蚀性。分析其原因,主要是电弧离子镀在高速钢表面沉积了一层 (Ti, Cr)N 镀层,该镀层在腐蚀介质中保护了高速钢基体。当  $I_{Cr}/I_{Ti}$  为 90 A/60 A 时,基体的自腐蚀电位由 -0.750 V 正移至 -0.534 V,腐蚀电流由 16.53  $\mu$ A 降低至 3.452  $\mu$ A。

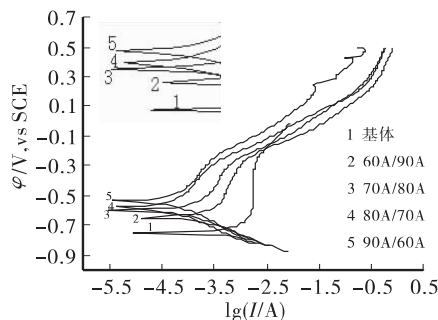


图4 不同  $I_{Cr}/I_{Ti}$  下基体及镀膜试样的塔菲尔曲线

表2 不同  $I_{Cr}/I_{Ti}$  时试样的自腐蚀电位和腐蚀电流

试样	$I_{Cr}/I_{Ti}$	$\varphi_{corr}/V$	$I_{corr}/\mu A$
基体	0	-0.750	16.53
1	60/90	-0.650	12.39
2	70/80	-0.601	8.195
3	80/70	-0.577	4.266
4	90/60	-0.534	3.452

### 2.3 质量法测试

采用电化学三电极法研究腐蚀规律速度较快,但精度较差。因此,为了进一步验证电化学测试结果,采用质量法进行进一步验证,其腐蚀速率计算公式如下<sup>[10]</sup>:

$$v_- = \frac{m_1 - m_0}{A \cdot t}$$

$v_-$ ——质量增加时的腐蚀速率  $g/(m^2 \cdot h)$ ;

$m_0$ ——金属的初始质量  $g$ ;

$m_1$ ——未清除腐蚀产物的试样的质量  $g$ ;

$A$ ——金属的面积  $m^2$ ;

$t$ ——腐蚀进行的时间  $h$ 。

本次质量增加试验在 25 °C 5% 的 NaCl 溶液中进行,腐蚀  $t$  为 48 h,腐蚀速率与镀层制备条件  $I_{Cr}/I_{Ti}$  的关系如图 5 所示。由图 5 可知,基体的腐蚀速率为 0.3  $g/m^2 \cdot h$ ,大于镀层的腐蚀速率,且随着  $I_{Cr}/I_{Ti}$  的增大,腐蚀速率逐渐减小,当  $I_{Cr}/I_{Ti}$  为 90 A/60 A 时,腐蚀速率最低为 0.043  $g/m^2 \cdot h$ ,相较于基体的腐蚀速率降低 85.67%,这是由于溶液中含有大量活性  $Cl^-$ 。大量  $Cl^-$  会首先在局部表面富集,并与钝化膜形成氯化物核,该核对镀层的破坏作用超过临界状态时,就形成明显的点蚀<sup>[7]</sup>,从而在高速钢基体表面形成许多腐蚀坑,并随其在腐蚀介质中浸泡时间的延长而不断加深,因此高速钢基体腐蚀速率较大。另外,随  $I_{Cr}/I_{Ti}$  的增大,铬靶电流逐渐增大,施加在铬靶上的能量增加,单位时间内蒸发出来的铬粒子增多,原因可能是由于自反应得到的 CrN 或  $Cr_2N$  含量增加,耐蚀性逐渐增加。此结果与电化学测试结果相吻合。

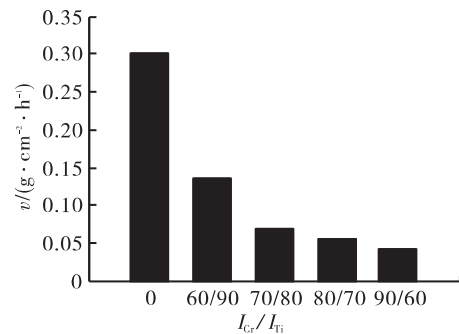


图5 不同电流比时试样的腐蚀速率柱状图

### 2.4 腐蚀前后形貌观察

基体和 (Ti, Cr)N 镀层试样在 25 °C 5% 的 NaCl

溶液中腐蚀 48 h 后的表面形貌如图 6 所示。由图 6(a) 可以看出, 高速钢基体腐蚀非常严重, 表面产生较多直径约为  $30\ \mu\text{m}$  的腐蚀坑, 且腐蚀产物逐渐增加, 直至覆盖整个基体表面, 形成均匀腐蚀, 说明基体发生了点蚀和均匀腐蚀。而由图 6(b) 可知, 高速钢表面经电弧离子镀 (Ti, Cr) N 镀层后, 腐蚀 48 h 后涂层表面仅出现少量直径为  $2\ \mu\text{m}$  腐蚀坑, 说明 (Ti, Cr) N 镀层能够很好地保护高速钢, 防止其被腐蚀。这是由于在 NaCl 溶液中含有大量的活性  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  能够与 Fe 反应, 使高速钢基体部分被溶化。该实验中基体上的阴极、阳极反应如下: 阴极反应  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ , 阳极反应  $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$ 。以上反应不断发生, 导致高速钢表面不断被溶解, 形成大量腐蚀产物  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>[11-13]</sup>。而镀有 (Ti, Cr) N 镀层的高速钢表面几乎看不出腐蚀痕迹, 只出现少数蚀坑, 这是由于经电弧离子镀 (Ti, Cr) N 镀层后, 高速钢被保护起来,  $\text{Cl}^-$  很难浸入高速钢基体, 会在 (Ti, Cr) N 镀层表面缺陷处或者孔蚀处发生较明显的吸附现象。Cr、Co、Al 及 Ti 等金属元素在电解质中(或其它氧化气氛下)能够在其表面生成一层较薄的钝化膜, 该钝化膜是电的不良导体, 金属离子很难通过钝化膜从金属转移到溶液中。电化学体系中的阳极反应速度非常缓慢或难以进行, 腐蚀速度极大降低。因此, 高速钢表面经电弧离子镀沉积 (Ti, Cr) N 镀层后, 基体受到良好的保护, 使耐蚀性得到大幅提高<sup>[14]</sup>。

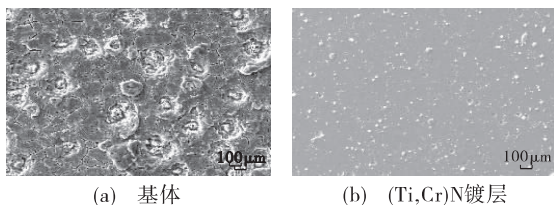


图 6 基体和 (Ti, Cr) N 镀层经 5% NaCl 溶液腐蚀 48 h 后 SEM 照片

### 3 结 论

1) 电弧离子镀 (Ti, Cr) N 镀层, 随  $I_{\text{Cr}}/I_{\text{Ti}}$  电流比例增大, 镀层表面晶粒尺寸逐渐减小, 较大熔滴数量减少。

2) 电弧离子镀 (Ti, Cr) N 镀层, 当  $I_{\text{Cr}}/I_{\text{Ti}}$  为 90 A/60 A 时, 可将基体的自腐蚀电位由  $-0.750\ \text{V}$

提高到  $-0.534\ \text{V}$ , 腐蚀电流由  $16.530\ \mu\text{A}$  降低至  $3.452\ \mu\text{A}$ , 很好地保护了基体。

3) 电弧离子镀 (Ti, Cr) N 镀层, 基体腐蚀速率大于镀层的腐蚀速率, 且随  $I_{\text{Cr}}/I_{\text{Ti}}$  电流比例增大, 腐蚀速率逐渐减小。当  $I_{\text{Cr}}/I_{\text{Ti}}$  为 90 A/60 A 时, 可将基体腐蚀速率降低 85.67%。

4) 基体的腐蚀主要为点蚀和均匀腐蚀, 电弧离子镀 (Ti, Cr) N 镀层主要为小孔腐蚀。

### 参考文献

- [1] 闻立时, 黄荣芳. 离子镀硬质膜技术的最新进展和展望[J]. 真空, 2000, (1): 1-11.
- [2] 李健等. 物理气相沉积技术的新进展[J]. 材料保护, 2000, 33(1): 91-94.
- [3] 顾迅. 现代表面技术的应用[J]. 金属热处理, 1999, 45(4): 1-6.
- [4] 李金丽. (Ti, Cr) N 薄膜的多弧离子镀工艺、显微结构及力学性能研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2006.
- [5] Kumagai M, Yukimura K, Kuze E, et al. Macroparticles on titanium nitride thin film prepared by cathodic arc plasma-based ion implantation and deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 169-170: 401-404.
- [6] Teer D G. Magnetron sputter ion plating: U. S. Patent 5,556,519[P]. 1996-9-17.
- [7] 刘丽红. 离子束辅助真空电弧沉积纳米 ZrN 及 (Zr, Me) N 薄膜的研究[D]. 广东: 广东工业大学, 2004.
- [8] 郭巧琴, 蒋百灵, 李建平, 等. 基体偏压对磁控溅射 Al-SiN<sub>2</sub>/C 镀层组织形貌与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31(4): 308-310.
- [9] Fessmann J, Olbrich W, Kampschulte G, et al. Cathodic arc deposition of TiN and Zr(CN) at low substrate temperatures using a pulsed bias voltage[J]. Mater. Sci. Eng., 1991, A140: 830-837.
- [10] 钱苗根. 材料表面技术及其应用手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998: 631-635.
- [11] Scheerer H, Hoche H, Broszeit E, et al. Effects of the chromium to aluminum content on the tribology in dry machining using (Cr, Al) N coated tools[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(1-4): 203-207.
- [12] Otani Y, Hofmann S. High temperature oxidation behaviour of (Ti1-xCrX) N coatings[J]. Thin Solid Films, 1996, 287: 188-192.
- [13] 徐新乐. 多弧离子镀制备 TiAlN 涂层的研究进展[J]. 科技创新, 2014, (3): 21-25.
- [14] 左洪波. TiAlN 薄膜掺杂 Cr、Ni 对其耐腐蚀性的影响[J]. 材料热处理学报, 2016, 12(12): 169-172.