

钛表面微弧氧化层+碳膜的制备与表征

杨晓康^{1,2,3}, 罗斌莉^{2,3}, 蔡军¹, 双翼翔², 王快社¹

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 西安赛特思迈钛业有限公司, 陕西 西安 710201)

(3. 生物医用钛合金材料国家地方联合工程研究中心, 陕西 西安 710201)

摘要: 为提升钛金属与碳膜的界面结合, 增强涂层的防护作用, 利用微弧氧化(MAO)技术在钛表面快速简易制备出与基体为冶金结合的多孔层结构, 并以此为基体采用离子束复合磁控溅射技术制备碳膜。采用 SEM+EDS、AFM 分析所制备膜层的微观结构, 借助划痕仪、磨损试验机和电化学工作站表征膜层的结合力和性能。结果表明: 表层碳膜并不能完全覆盖微弧氧化层的微孔, 同时 Ti 基体表面微弧氧化层可有效增加表层碳膜与 Ti 基体的结合力; Ti 基体/MAO 层/碳膜的膜基体系在摩擦磨损过程中, 摩擦系数小且波动很小, 磨痕宽度最小, 表现出最为优异的摩擦学性能; 而新设计复合膜层的耐蚀性较传统的 Ti 基体/Ti 打底层/碳膜的膜基体系要差, 这与表层碳膜较薄, 复合膜层仍呈现出微弧氧化层多孔特征有关, 其导致腐蚀介质易于通过微孔而降低耐蚀性。

关键词: 钛; 微弧氧化; 碳膜; 结合力; 性能

中图分类号: TG174.4; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)08-2875-05

钛自身有其优良的性能, 诸如: 密度小, 比强度高, 耐腐蚀性能、耐热性能好以及生物相容性等优点, 在航空航天、海洋工程领域、生物医疗、交通等领域获得广泛应用^[1]。随着现代工业及医学等新技术的发展, 对钛基材料的需求量将越来越大。因此, 在钛基材料表面制备高性能涂层, 增强其力学性能、耐磨损性能、耐腐蚀性能以及改善涂层与基体的结合问题是研究的焦点^[2]。碳膜结构决定其具有高硬度、高热导率和低摩擦系数、极好的耐蚀性、光学透过性及生物相容性, 是机械、电子、汽车、航空、医学、光学等领域的理想材料^[3]。目前, 钛表面制备碳膜的技术手段主要为化学气相沉积和物理气相沉积, 直接在钛表面进行碳膜的制备, 仍存在较大的困难, 主要是膜基结合问题。Marton 等^[4]报道了制备 CN 过渡层, 可以改善碳膜与基体的结合; Yang 等^[5]分别设计了 Si、Si₃N₄ 和 Si/Si₃N₄ 3 种过渡层, 大幅度增强了表层碳膜与基体的结合强度; Zaharia 等^[6]制备了 a-SiO_x、a-SiC_xO_y:H₂ 和 a-SiC_x:H_y 等过渡层, 提高了碳膜与基体的结合强度; Bhattacharjee 等^[7]通过氮掺杂以释放碳膜的内应力, 增加了膜基结合力。Dai 等^[8]采用混合离子束沉积系统在 AZ31 镁合金表面制备 Cr 掺杂碳膜, 可改善膜

基结合力, 提高其抗磨损性能。

微弧氧化(MAO)技术在钛合金等表面快速简易制备出与基体为冶金结合的氧化钛膜结构^[9-12], 若以制备的氧化钛为基, 采用离子束复合磁控溅射技术制备碳膜, 可获得微弧氧化层+碳膜的复合膜层。一方面, 此类复合膜层有望实现高硬度 DLC 膜与镁基体结合转变为与高硬度氧化钛膜结构的强界面结合, 以增强镁基体对碳膜的支撑强度, 增加膜基结合力; 同时, 通过控制 MAO 能量输出参数以调整氧化钛膜结构表面多孔特征, 所形成的近似结构化界面同样有助于改善 DLC 纳米复合膜层的耐磨损性能。因此, 本研究获得 Ti 基体/MAO 层/碳膜复合膜基体系, 并通过与 Ti 基体/碳膜和 Ti 基体/Ti 打底层/碳膜进行对比, 为大幅度提高钛表面防护涂层的性能提供实验支持, 进一步推进钛的工程化应用。

1 实验

本实验采用的基体材料为西安赛特思迈钛业有限公司生产的 $\Phi 15\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 的钛棒材。实验前对切割好的试样进行打磨、抛光和清洗, 用冷风吹干, 置于干燥罐中备用。以 20 g/L 硅酸钠作为微弧氧化电解液,

收稿日期: 2020-01-08

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(U1760201)

作者简介: 杨晓康, 男, 1982 年生, 博士, 高级工程师, 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055, 电话: 029-86966199, E-mail: yangxiaokang2000@163.com

采用脉冲直流微弧氧化电源的恒压模式对钛基体进行处理,电压设定为 400 V,频率为 500 Hz,占空比为 8%,处理时间为 6 min。Ti 过渡层采用磁控溅射技术获得,溅射源通入 Ar 气轰击 Ti 靶,气体流量为 40 mL/min,电流为 2 A,衬底偏压设置为-100 V,沉积时间为 30 min。利用线性离子束在微弧氧化层、Ti 打底层以及钛基体表面分别沉积碳膜,腔体本真真空抽到 2.66×10^{-3} Pa 沉积时,线性离子束通入 C_2H_2 ,气体流量为 20 mL/min,功率保持在 240 W,电流设置在 0.2 A,沉积时间为 40 min,分别得到 Ti 基体/碳膜、Ti 基体/Ti 打底层/碳膜和 Ti 基体/MAO 层/碳膜 3 种膜基体系。

采用原子力显微镜(型号 AIST-NT)、场发射扫描电镜+能谱仪(EDS)(型号 S-4800)对膜层进行微观分析;借助划痕仪,以膜层完全剥离基体所对应的临界载荷 L_{c3} 来评价各膜基体系的结合力;使用西安理工大学自主研发的生产型号为 M-2000 球盘式磨损试验机研究膜基体系的摩擦磨损行为。实验载荷为 6 N,磨损半径为 5 cm;采用 Autolab Pgstat302 电化学工作站,对不同膜基体系进行极化曲线测试,腐蚀溶液为 3.5%NaCl(质量分数),测试面积约为 0.5 cm^2 。

2 结果与分析

2.1 不同膜基体系的微观结构表征

采用 AFM 对 Si 片上制备的碳膜的表面形貌和粗糙度进行了表征,如图 1a 所示;碳膜表面呈现出很多“尖峰”,粗糙度 R_a 约为 1.82 nm。利用 SEM 对碳膜截面形貌进一步观察,如图 1b 所示;碳膜厚度约为 400 nm,结构致密光滑。可见,该碳膜表面光滑,截面致密,可有效改善基体表面性能。

不同膜基体系的表面形貌如图 2 所示。由 Ti 基体/MAO 层/碳膜的膜基体系表面形貌可以看到,微孔有所减小,但还是存在,表明碳膜太薄,并没有将微弧氧化薄膜的微孔全部覆盖;在 Ti 基体/碳膜体系中,由于钛基体和碳膜的物理性质相差大,残余应力大,且得不到释放,所以碳膜没有将钛基体表面完全覆盖,以致表面形成图 2a 的形貌。Ti 基体/Ti 打底层/碳膜体系中,由于有钛做过渡层,释放了残余应力,所以得到了完整的碳膜,但局部还存在一些缺陷。

通过 EDS 分析得到的不同膜基体系的表面主要元素相对含量如表 1 所示。可以看出,在 Ti 基体/Ti 打底层/碳膜的膜基体系和 Ti 基体/碳膜的膜基体系中表面主要元素都为 C、Ti,其中,Ti 基体/碳膜的膜基体系中钛元素的含量较 Ti 基体/Ti 打底层/碳膜的膜基体系显著增加,而 C 元素含量明显减小,这是由于 Ti

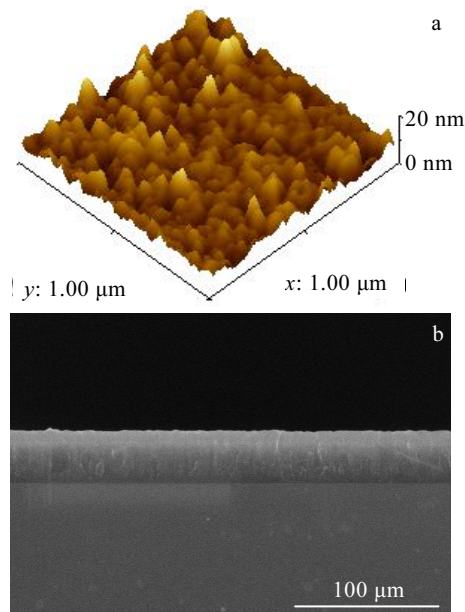


图 1 在 Si 片上制备的碳膜的形貌

Fig.1 AFM (a) and SEM cross-sectional (b) morphologies of carbon films prepared on Si wafers

基体/碳膜的膜基体系的膜基结合力最小,碳膜存在大的残余应力导致碳膜部分剥落,表面局部区域并没有被完全覆盖所导致的结果。在 Ti 基体/MAO 层/碳膜的膜基体系中表面主要元素为 C、Si、Ti。其中碳元素含量最高,钛元素次之,显而易见,是由于最外层沉积了碳膜,由于碳膜较薄,在 EDS 能谱中可以发现微弧氧化层中的 Ti,以及来自于电解液中溶质元素 Si。

2.2 不同膜基体系的结合力表征

以不同膜基体系对应的临界载荷做图,如图 3 所示。临界载荷越大,膜层的结合力就越大。由图可以看出,碳膜直接沉积在钛基体表面,由于膜基物理属性相差大,产生高的残余应力,导致结合力最小,为 5.6 N;先用钛在钛基体表面做一个 Ti 打底层,膜层与基体的结合力有所提高,为 16.6 N,这是因为增加过渡层有助于释放碳膜的残余应力,从而增加了膜基结合力;把基体和碳膜之间的过渡层改为微弧氧化膜,膜基结合力显著提升,为 30 N,膜层最不易剥落。究其原因,微弧氧化层与钛基体为冶金结合,氧化层表面多孔结构有助于增加与碳膜的结合,同时,氧化层的存在,将碳膜与钛基体的结合转变为与高硬度的氧化钛结合,从而呈现出复合膜层的结合力增加。

2.3 不同膜基体系的耐磨性表征

图 4 为 Ti 基体/碳膜、Ti 基体/Ti 打底层/碳膜、Ti 基体/MAO 层/碳膜这 3 种不同膜基体系的摩擦系数随

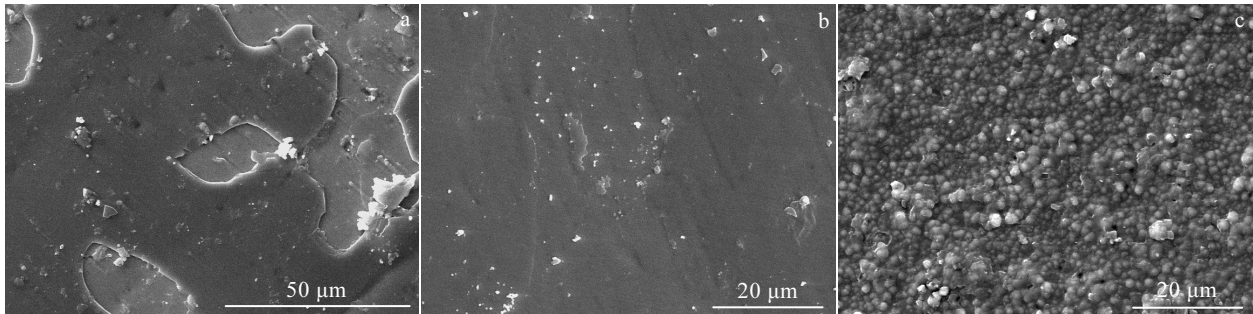


图 2 3 种膜基体系的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of three film-based systems: (a) Ti substrate/carbon film, (b) Ti substrate/Ti interlayer/carbon film, and (c) Ti substrate/MAO coating/carbon film

表 1 3 种膜基体系表面 EDS 结果

Table 1 EDS results of the surface for the three film-based systems (at%)

Film system	Ti substrate/ carbon film	Ti substrate/ Ti interlayer/ carbon film	Ti substrate/ MAO coating/ carbon film
C	3.6	41.4	64.9
Ti	96.4	52.6	15.2
O	-	-	5.3
Si	-	-	9.1

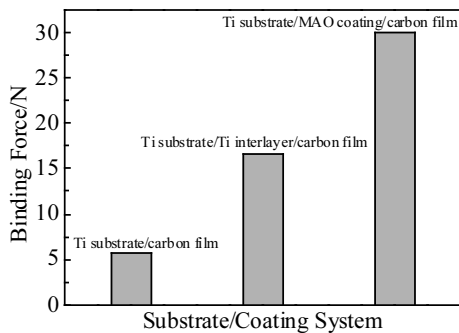


图 3 3 种膜基体系的结合力

Fig.3 Binding force of three film-based systems

时间变化曲线。微弧氧化层做碳膜的过渡层，复合膜层的摩擦系数在整个磨损过程中没有太大波动，表层碳膜并没有从微弧氧化层剥落，且磨损过程中产生的小颗粒可填入微弧氧化层的微孔中，使得摩擦系数波动减小，且摩擦系数减小。在 Ti 基体/Ti 打底层/碳膜的膜基体系中，摩擦系数较小，但出现了波动，这是由于用钛做打底层，膜基间的结合力不是很好，所以在做磨损实验的过程中，磨屑对摩擦系数的影响较大，使得出现如图 4 所示的情况。而在 Ti 基体/碳膜的膜基体系中，摩擦系数较大，且呈现出不规律的波动，

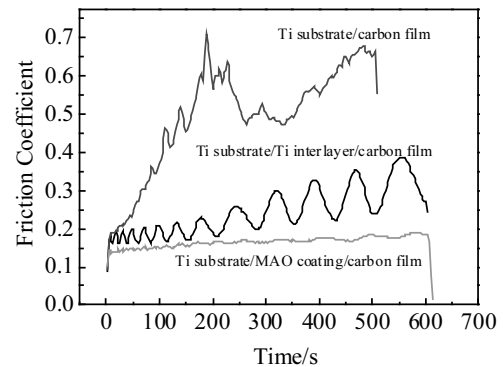


图 4 不同膜基体系的摩擦系数随时间变化情况

Fig.4 Change of friction coefficient of different film-based systems with time

是由于碳膜与钛基体的结合最差，磨损过程中碳膜剥落，失去了对基体的防护作用，呈现出基体的摩擦学行为，产生大量磨屑。由此可得出，Ti 基体/MAO 层/碳膜这一膜基体系的耐磨性更为优异。

不同膜基体系的磨痕形貌如图 5 所示。可以看出，Ti 基体/碳膜的膜基体系已明显可以看到基体暴露出来，且磨痕较宽，约 1045.8 μm，呈犁沟状磨损形貌特征，说明其耐磨性很差，碳膜对钛基体的保护作用有限，这是由于膜基间的结合力不好，而导致做磨损实验时膜层脱落，失去对钛基体的保护。而 Ti 基体/MAO 层/碳膜的膜基体系和 Ti 基体/Ti 打底层/碳膜的膜基体系并没有发现基体暴露出来，并且磨痕宽度较窄，约 500 μm，磨痕处有转移层；这是由于表面碳膜具有润滑作用，同时该 2 种复合膜层的结合力好，不易脱落，可以起到良好的防护效果。

通过 EDS 分析不同膜基体系经磨损后表面主要元

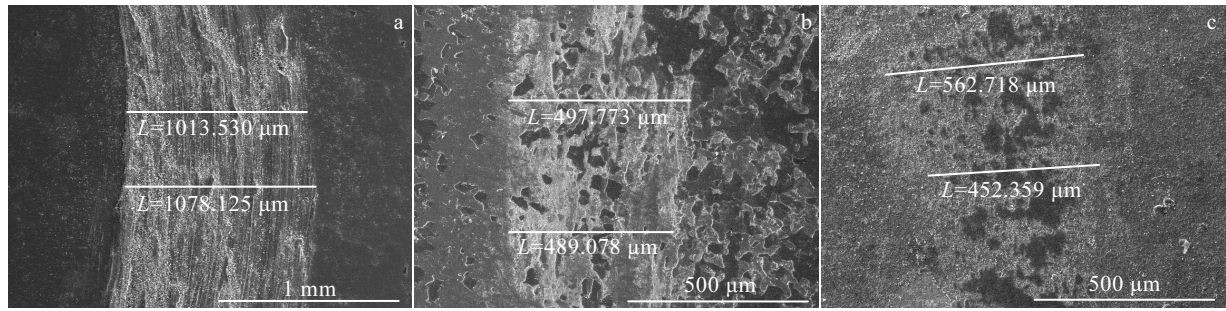


图 5 3 种膜基体系的磨痕 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of wear scars of three film-based systems: (a) Ti substrate/carbon film, (b) Ti substrate/Ti interlayer/carbon film, and (c) Ti substrate/MAO coating/carbon film

素相对含量，如表 2 所示。可以看出，Ti 基体/MAO 层/碳膜的膜基体系磨损后，磨痕表面主要元素为 C、Fe、Ti，其中碳元素含量最高，铁元素次之，显而易见，这是由于此膜基体系在磨损实验的过程中，对磨球造成磨损，使磨痕处有铁元素存在，大量 C 的存在表明膜基体系仍对基体起到优异的防护效果。Ti 基体/Ti 打底层/碳膜的膜基体系磨损后，磨痕表面主要元素为 C、Fe、Ti，其中钛元素含量最高，铁元素含量比 Ti 基体/MAO 层/碳膜的膜基体系磨损后较小，这说明此膜基体系对磨球的磨损较小，这与该膜基体系较 Ti 基体/MAO 层/碳膜的膜基体系具有更好的平整度有关系。Ti 基体/碳膜的膜基体系磨损后，磨痕表面主要元素都为 C、Ti，且钛元素的含量非常高，这是由于碳膜太薄，且膜基结合力较差，磨损之后钛基体已明显暴露出来。

2.4 不同膜基体系的耐腐蚀性表征

借助电化学工作站表征了 3 种膜基体系的耐蚀性，得到的腐蚀曲线如图 6 所示，不同膜基体系的腐蚀电位与腐蚀电流密度值如表 3 所示。在 Ti 基体/Ti 打底层/碳膜，Ti 基体/碳膜，Ti 基体/MAO 层/碳膜这 3 个不同的膜基体系中，Ti 基体/MAO 层/碳膜这一膜基体系的腐蚀电流密度值最大，为 $1.31 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ，即该膜基体系的耐蚀性最差，同时发现，Ti 基体/MAO

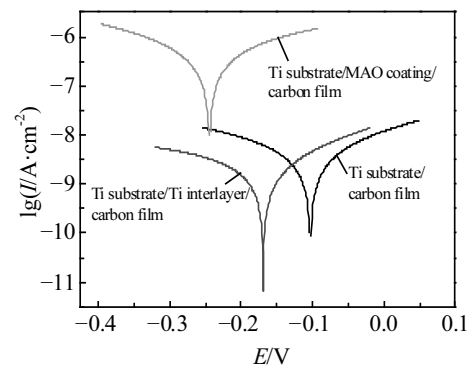


图 6 不同膜基体系的电化学腐蚀曲线

Fig.6 Electrochemical corrosion curves of different film-based systems

表 3 不同膜基体系的腐蚀电位与腐蚀电流密度

Table 3 Corrosion potential and corrosion current density of different film-based systems

Film system	Ti substrate/carbon film	Ti substrate/Ti interlayer/carbon film	Ti substrate/MAO coating/carbon film
$I/\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	9.56×10^{-9}	5.38×10^{-9}	1.31×10^{-6}
E/V	-0.10	-0.16	-0.24

层/碳膜这一膜基体系的腐蚀电位值最小，为 -0.24 V，即该膜基体系的发生腐蚀的倾向性最大，这是由于微弧氧化膜表面有许多微孔，表面的碳膜薄而并不能将微孔完全覆盖，所以使得腐蚀液从露出的微孔进入，从而形成了孔隙腐蚀。而 Ti 基体/Ti 打底层/碳膜这一膜基体系的腐蚀电流值最小，为 $5.38 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ ，由于碳膜对基体的良好结合以及碳膜自身的化学稳定性，使得该膜基体系耐蚀性最为优异。

3 结 论

1) 钛基体表面制备的微弧氧化层粗糙多孔，用其

表 2 3 种膜基体系经磨损后表面的 EDS 结果

Table 2 EDS results of the surface for the three film-based systems after wear test (at%)

Film system	Ti substrate/carbon film	Ti substrate/Ti interlayer/carbon film	Ti substrate/MAO coating/carbon film
C	3.5	6.6	46.3
Ti	93.5	75.2	9.8
O	-	9.1	-
Si	-	-	7.7
Fe	2.95	8.4	26.8

作为碳膜的过渡层,有效提高了膜基界面的结合力(30 N),比直接在钛基体上镀碳膜的结合力(5.6 N)或先用钛打底做过渡层再沉积碳膜的结合力(16.6 N)均有大幅度提高。

2) 较 Ti 基体/碳膜和 Ti 基体/Ti 打底层/碳膜的膜基体系, Ti 基体/MAO 层/碳膜的膜基体系借助表层碳膜的润滑作用以及膜基界面的强结合力,磨痕宽度仅为约 500 μm ,有效改善了钛基体的耐磨性。

3) Ti 基体/MAO 层/碳膜的膜基体系的腐蚀电流密度为 $1.31 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$,耐蚀性较 Ti 基体/Ti 打底层/碳膜的膜基体系要差,其原因在于该膜基体系表面仍呈现出微弧氧化层的多孔特征导致腐蚀介质进入微孔到达基体,加速了腐蚀。

参考文献 References

- [1] Zhang Xinping(张新平), Yu Sirong(于思荣), Xia Lianjie(夏连杰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2002, 31(4): 246
- [2] Zheng Min(郑敏), Fan Ding(樊丁), Li Xiukun(李秀坤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(11): 2004
- [3] Deng Kai(邓凯), Yu Min(于敏), Dai Zhendong(戴振东) *et*

- al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(5): 1099
- [4] Marton M, Zdravecká E, Vojs M *et al. Vacuum*[J], 2009, 84(1): 65
- [5] Yang Wei, Xu Dapeng, Gao Yu *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2019, 92: 109
- [6] Zaharia T, Kudlacek P, Creatore M *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2011, 20(9): 1266
- [7] Bhattacharjee S, Niakan H, Yang Q Q *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 284: 153
- [8] Dai Wei, Wu Guosong, Wang Aiyang. *Diamond and Related Materials*[J], 2010, 19: 1307
- [9] Zhou Kai(周恺), Xie Faqin(谢发勤), Wu Xiangqin(吴向清) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(11): 3753
- [10] Cheng Zhaohui, Yang Wei, Xu Dapeng *et al. Materials Letters*[J], 2020, 262: 127 192
- [11] Tsutsumi Y, Niinomi M, Nakai M *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 262: 34
- [12] Li Kang(李康), Fu Xuesong(付雪松), Hu Jianjun(胡建军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 765

Preparation and Characterization of Micro-Arc Oxidation Coating and Carbon Film on Titanium

Yang Xiaokang^{1,2,3}, Luo Binli^{2,3}, Cai Jun¹, Shuang Yixiang², Wang Kuaishe¹

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Xi'an Saite Simai Titanium Industry Co. Ltd, Xi'an 710201, China)

(3. National and Local Joint Engineering Research Center for Biomedical Titanium Alloy Materials, Xi'an 710201, China)

Abstract: To increase the binding force between titanium substrate and carbon film and enhance the protective properties of the coatings, a titanium oxide coating structure with metallurgical bonding for the substrate was prepared using micro-arc oxidation (MAO) technique, and then a carbon film was deposited using ion beam deposition combined magnetron sputtering technique on the titanium oxide coating to obtain a duplex coating. Microstructure and properties of the film-based systems were comparatively studied by SEM equipped with EDS, AFM, wear test and electrochemical experiment. Results show that the surface carbon film could not completely cover the micropores of the MAO coating, and the MAO titanium oxide coating on Ti substrate has porous features, which effectively increases the binding force between the top carbon film and the Ti substrate. The Ti substrate/MAO coating/carbon film system has the lowest friction coefficient, the lightest fluctuation and the smallest width of wear scar in the process of friction, showing the excellent tribological performance. However, the corrosion resistance of the newly designed composite coating is worse than that of the Ti substrate/Ti interlayer/carbon film. This is related to a thin carbon film and porous characteristics of MAO coating of the composite coating, because the corrosion medium easily enters the interface between the carbon film and MAO coating through the micropores, thus reducing the resistance corrosion.

Key words: titanium; micro-arc oxidation; carbon film; binding force; properties

Corresponding author: Yang Xiaokang, Ph. D., Senior Engineer, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-86966199, E-mail: yangxiaokang2000@163.com