

# 钛合金表面不同过渡层对 TiCN 涂层在海水环境中动态耐磨性能的影响

李金龙, 钟华生, 王立平

(中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室, 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室,  
中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201)

**摘要:** 采用多弧离子镀技术在 Ti6Al4V 合金表面沉积 TiCN 涂层, 并在基体和 TiCN 涂层之间引入 Ti 和 TiN 过渡层以提高 TiCN 涂层界面结合强度。研究了海水环境中不同过渡层对 TiCN 涂层摩擦学性能的影响。研究结果显示, 所制备的 TiCN 涂层具有均匀致密的结构, 涂层总厚度均为 2  $\mu\text{m}$ 。TiN/TiCN 涂层硬度高达 30 GPa, 高硬度平台区域也最长。以 TiN 作为过渡层的 TiCN 涂层结合强度最高,  $L_{c1}$  和  $L_{c2}$  分别高达 60 N 和 80 N。TiN 作过渡层的 TiCN 涂层具有低的摩擦系数和最低的磨损率, 在海水环境中呈现出最佳的耐磨性能。

**关键词:** Ti6Al4V; 多弧离子镀; TiCN 涂层; 海水; 摩擦磨损

中图分类号: TG177.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)S1-076-04

钛合金质轻、高强, 尤其耐海水和海洋大气腐蚀, 被称为“海洋金属”<sup>[1-3]</sup>。钛合金广泛应用于深潜器的壳体, 浮力调节系统, 螺旋桨推进器, 挠性联轴器膜盘关键传动部件。海洋勘探装置中的钻井立管, 锥形应力接头, 钻具提升装置, 液压传动系统及泵阀系统也多采用钛金属, 如海洋勘探用锥形应力接头就用 Gr29 (TC4-Ru) 钛合金加工生产。海工和军事装备在高湿热严酷的海洋环境中材料腐蚀非常严重, 钛及其合金被认为是严酷海洋环境中最主要的使役材料。

钛合金虽然具有优异的耐海洋环境腐蚀性能, 但其耐磨性能差一直是制约其应用的瓶颈问题。尤其针对钛金属运动部件, 在应用前对其进行表面防护处理是必须的。多弧离子镀技术沉积制备的涂层具有高的离化率和膜基结合强度而得到广泛应用<sup>[4]</sup>。涂层的界面结合强度直接决定了涂层的可靠性及使用寿命。研究发现, TiC 涂层具有较好的硬度, 较低的摩擦系数和优异耐磨性能<sup>[5-9]</sup>, 但是 TiC 涂层在使用中容易脱落, 主要是因为其脆性大; 而 TiN 涂层则在韧性方面优于前者, 可以满足于大多数工况的要求, 但是在高速切削等苛刻极端工况下使用受限。结合 TiN 和 TiC 两种涂层的优点, 制备的 TiCN 涂层可以进一步提高工件耐磨性能, 延长其使用寿命<sup>[10,11]</sup>。有关 TiCN 涂层干摩擦性能的研究报道已经很多, 但在海水环境中

的摩擦学行为研究报道还不多<sup>[12-15]</sup>。海水环境由于存在腐蚀介质, 会加速微裂纹的萌生和扩展, 导致涂层的早期失效。涂层与基体的界面是最为薄弱的部位, 研究不同过渡层对 TiCN 涂层在海水恶劣环境中的摩擦学行为的影响显得尤为重要。

本实验采用多弧离子镀技术在 Ti6Al4V 合金表面沉积具有不同过渡层的 TiCN 涂层, 研究不同过渡层对 TiCN 涂层动态耐磨性能的影响。

## 1 实验

实验采用的是 Hauzer Flexicoat F850 型多弧离子镀系统, 实验选用的基体材料是 Ti6Al4V 合金 (15 mm×15 mm×5 mm)。在制备涂层前, 对基体表面进行研磨抛光, 随后放入丙酮溶液中超声波清洗 3 次, 每次时间为 5 min, 样品清洗完, 用热风吹干并装上工件架。TiCN 涂层制备采用钛靶 (纯度>99.5%), 在氩气 (纯度>99.99%) 和氮气 (纯度>99.99%) 及乙炔 (纯度>99.99%) 混合气氛中沉积。在镀膜前, 通入氩气清洗靶材 1 min, 随后加高压到 900 V 和 1200 V 离子刻蚀样品各 2 min。沉积 TiCN 涂层的温度为 450  $^{\circ}\text{C}$ , 背底真空为  $1\times 10^{-3}$  Pa。在沉积 TiCN 薄膜时通入  $\text{N}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体混合气体, 氮气流量为 500  $\text{cm}^3/\text{min}$ , 而乙炔流量从 0  $\text{cm}^3/\text{min}$  增加到 42  $\text{cm}^3/\text{min}$ , 以保证 TiCN

收稿日期: 2016-12-27

基金项目: 国家自然科学基金 (51575510); 浙江省自然科学基金 (LY14E010005)

作者简介: 李金龙, 男, 1974 年生, 博士, 副研究员, 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201, 电话: 0574-86697306, E-mail: lij@nimte.ac.cn

薄膜中 C 含量渐变增加。靶电流 60 A, 基体偏压为 70 V。沉积 Ti 过渡层在氩气中制备, 靶电流 60 A, 基体偏压为 70 V。沉积 TiN 过渡层在氮气氛中进行, 靶电流 60 A, 基体偏压为 70 V。

采用 S4800 场发射扫描电子显微镜观察涂层和磨痕的形貌。薄膜的硬度采用美国 MTS 公司 G200 纳米压入仪进行测试。涂层的结合力由划痕仪(CSM Revet est)测定。摩擦磨损试验在往复式多功能 UMT-3 摩擦磨损试验机上完成。摩擦介质为人工配置的海水, 摩擦试验加载载荷为 1 N, 频率 5 Hz, 摩擦时间 120 min, 摩擦长度为 5 mm。摩擦副为直径 3 mm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷球。使用台阶仪测试磨痕轮廓形貌, 计算磨损率。

## 2 结果与分析

### 2.1 涂层的形貌和结构

图 1 为采用扫描电镜观察涂层的表面和横截面形貌。不同过渡层的 TiCN 涂层均由细小的颗粒物组成, 涂层非常致密。不同过渡层的 TiCN 涂层的形貌差别不大, 说明过渡层对随后沉积的 TiCN 的结构和形貌

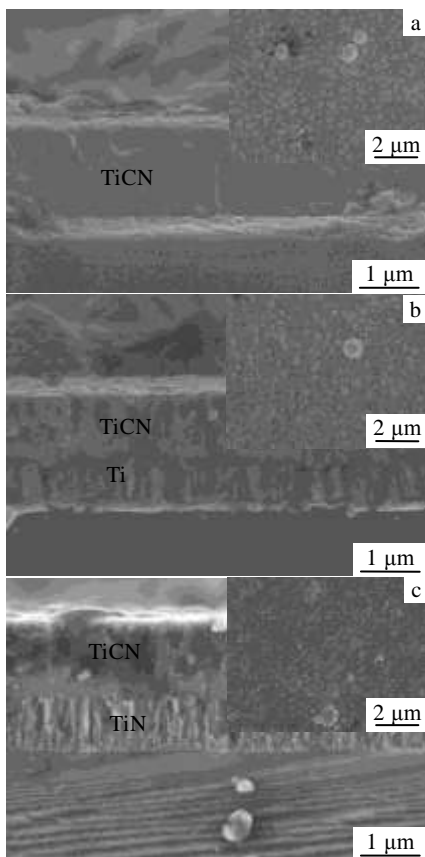


图 1 不同过渡层的 TiCN 涂层的 SEM 表面和横截面形貌  
Fig.1 SEM top and cross-section images of TiCN coatings with different buffer layers: (a) TiCN, (b) Ti/TiCN, and (c) TiN/TiCN

影响不大。与致密的 TiCN 涂层相比, Ti 和 TiN 过渡层略显粗糙, 涂层有明显的柱状晶特征。不同过渡层制备的 TiCN 涂层总厚度均为 2 μm。

### 2.2 涂层的硬度和结合强度

采用纳米压入连续刚度法测试涂层的硬度随压入深度的变化, 如图 2 所示。不同过渡层的 TiCN 涂层的硬度变化趋势相近, 在近表面区域存在一个高硬度的平台区域, 随着压入深度增加, 受低硬度基体的影响, 硬度下降。由于 TiN 的硬度高达 30 GPa, 导致 TiN 作为过渡层的 TiN/TiCN 涂层硬度高达 30 GPa, 平台区域也最长。没有过渡层和 Ti 作过渡层 TiCN 涂层的硬度为 22 GPa。图 3 是采用划痕法测试不同过渡层 TiCN

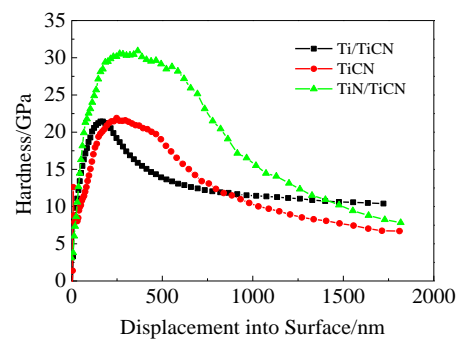


图 2 不同过渡层的 TiCN 涂层的硬度随压入深度的变化  
Fig.2 Variation of hardness with indentation depth for TiCN coating with different buffer layers

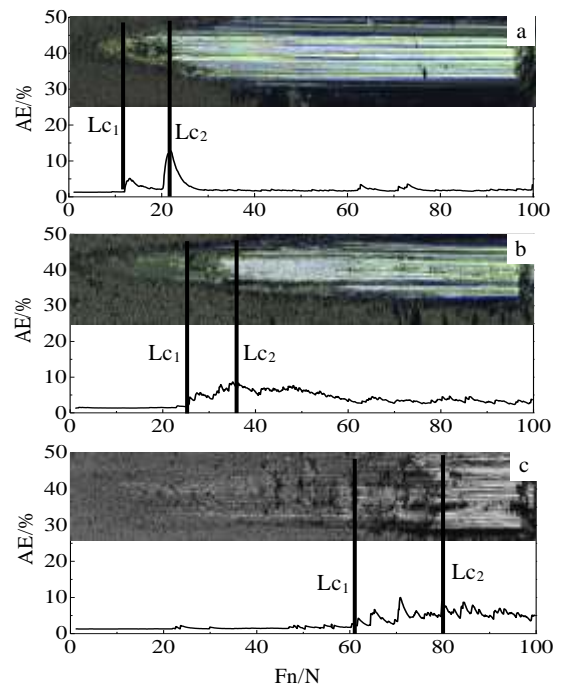


图 3 划痕法测试涂层的结合强度  
Fig.3 Adhesion of different coatings by scratch test: (a) TiCN, (b)Ti/TiCN, and (c)TiN/TiCN

涂层的结合强度。 $L_{c1}$ 定义为声信号突变增加时的载荷,说明此时有裂纹萌生; $L_{c2}$ 定义为磨痕形貌观察显示已经完全磨穿涂层到达基体时的载荷。结合强度测试结果显示,没有过渡层的TiCN涂层结合强度最低,TiN作为过渡层的TiCN涂层结合强度最高, $L_{c1}$ 和 $L_{c2}$ 分别高达60 N和80 N。

### 2.3 涂层的摩擦学性能

图4为涂层在海水中摩擦系数随时间的变化曲线。无过渡层的TiCN涂层摩擦系数在大约2000 s从0.3迅速增加到0.7左右,随着摩擦时间的增加,摩擦系数最大增加到1.5,最后稳定在0.8左右。有过渡层的TiCN涂层的摩擦系数在摩擦3500 s后才略有增加,最后稳定在0.4左右。图5给出了涂层摩擦试验1 h和2 h后的磨损率。随着摩擦时间的增加,涂层的磨损率均有增加,TiN/TiCN涂层磨损率增加幅度最小。无过渡层TiCN涂层磨损试验1 h后其磨损率就高达 $1 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ,而有过渡层的TiCN涂层磨损率相近,为 $0.03 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ,其磨损率低了2个数量级。当摩擦磨损试验2 h后,Ti作过渡层的TiCN涂层的磨损率也急剧增加至 $1 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ,而TiN/TiCN涂层的磨损率略有增加,为 $0.04 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 。

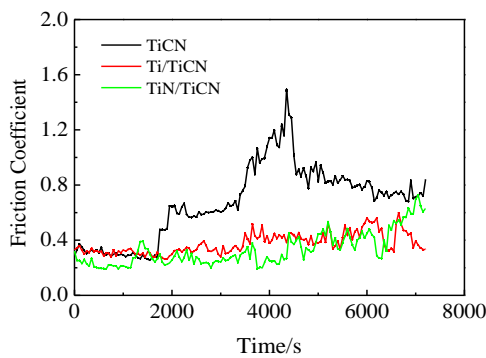


图 4 不同摩擦时间涂层的摩擦系数

Fig.4 Friction coefficients with different wear time for coatings

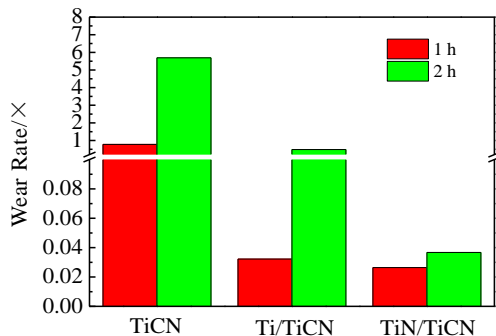


图 5 不同摩擦时间涂层的磨损率

Fig.5 Wear rate of coatings with different wear time

图6为不同摩擦磨损时间后涂层和陶瓷球摩擦副表面的磨痕形貌。经过1 h摩擦试验,无过渡层的TiCN涂层表面磨损严重,涂层已经被磨穿,磨痕表面呈现明显的磨粒磨损特征。有过渡层的TiCN涂层磨痕表面较光滑,并未发现明显的剥落的粘着磨损和犁沟的磨粒磨损特征。摩擦磨损2 h后,无过渡层的薄膜表面磨损加重,涂层和陶瓷球表面均产生严重的粘着磨损特征。Ti作过渡层的TiCN涂层表面也出现明显犁沟的磨粒磨损特征,说明此时涂层已被磨穿,硬质的涂层颗粒起到磨粒作用导致严重的犁沟出现。而TiN作过渡层的TiCN涂层表面依然平整光滑,说明TiN作为过渡层起到明显的作用,提高了TiCN涂层在海水环境中的耐摩擦磨损性能。

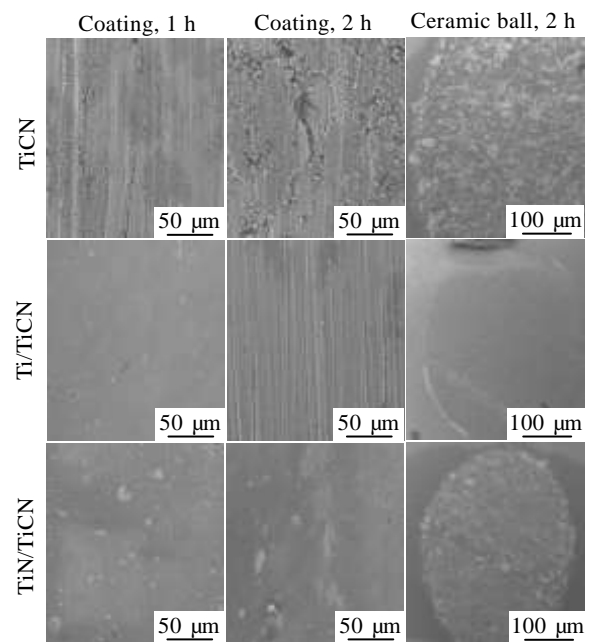


图 6 涂层和陶瓷球的磨痕形貌

Fig.6 Morphologies of wear track for coatings and ceramic ball

### 3 结 论

1) 采用多弧离子镀技术在Ti6Al4V合金表面可以制备不同过渡层的TiCN涂层,涂层总厚度均为2 μm。TiN/TiCN涂层硬度高达30 GPa,高硬度平台区域也最长。没有过渡层和Ti/TiCN涂层的硬度为22 GPa。

2) TiN作为过渡层的TiCN涂层结合强度最高, $L_{c1}$ 和 $L_{c2}$ 分别高达60 N和80 N。无过渡层的TiCN涂层摩擦磨损1h后涂层就已经失效,并呈现严重的磨粒和粘着磨损特征。TiN作过渡层的TiCN涂层具有低的摩擦系数和最低磨损率,在海水环境中呈现出最佳的耐摩擦性能。

## 参考文献 References

- [1] Tang Jingang(汤金刚), Liu Daoxin(刘道新), Tang Changbin(唐长斌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 331
- [2] Liu Hongtao(刘洪涛), Deng Changcheng(邓长城). *Journal of Functional Materials*(功能材料) [J], 2010, 41(2): 249
- [3] Yao Xiaofei(姚小飞), Xie Faqin(谢发勤), Wang Yifei(王毅飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(12):2135
- [4] Pan Xiaolong (潘晓龙), Wang Shaopeng (王少鹏), Li Zhengxian (李争显) *et al. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报) [J], 2008, 28(S1): 60
- [5] Meng Zhilin (蒙志林), Zhao Guangbin (赵广彬), Ge Gaofeng (葛高峰) *et al. Vacuum* (真空) [J], 2013(3): 66
- [6] Wang Lei (汪蕾), Dong Shirun(董师润), You Jianfei (尤建飞) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报) [J], 2010(2): 113
- [7] Zheng Jianyun, Hao Junying, Liu Xiaoqiang *et al. Surface & Coatings Technology* [J], 2012, 209: 110
- [8] Takadom J, Houmid Bennani H, Allouard M. *Surf Coat Technol* [J], 1996, 88: 232
- [9] Sun Ronglu(孙荣禄), Niu Wei(牛伟), Lei Yiwen (雷贻文) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报) [J], 2012(5): 131
- [10] Ertuerk E, Knotek O, Burgmer W *et al. Surf Coat Technol*[J], 1991, 46(1): 39
- [11] Polcar T, Novák R, Šíroký P. *Wear*[J], 2005, 260: 1
- [12] Bayon R, Igartua A, Gonzalez J J *et al. Tribol Int*[J], 2015, 88: 115
- [13] Li Jinlong, Zhang Shihong, Li Mingxi. *Appl Surf Sci*[J], 2013, 283: 134
- [14] Bemporad E, Pecchio C, Rossi S D *et al. Surf Coat Technol* [J], 2001, 146: 363
- [15] Zukerman I, Raveh A, Kalman H *et al. Wear* [J], 2007, 263: 1249

## Effect of Buffer Layer on Dynamic Wear Resistance of TiCN Coating on Titanium Alloy in Artificial Seawater

Li Jinlong, Zhong Huasheng, Wang Liping

(Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

**Abstract:** The TiCN coatings were deposited on Ti6Al4V alloy by an arc ion plating technique. In order to improve the adhesion of TiCN coating, a buffer layer of Ti and TiN was prepared between titanium substrate and TiCN coating. The effect of buffer layer on dynamic wear resistance of TiCN coating on titanium alloy in artificial seawater was studied. Results show that all the TiCN films have dense structure with a total thickness of about 2  $\mu\text{m}$ . The TiN/TiCN coatings have a higher hardness of 30 GPa. The TiN buffer layer has a higher adhesion for the TiCN coating;  $L_{c1}$  and  $L_{c2}$  are 60 N and 80 N, respectively. The TiN/TiCN coatings have a excellent wear resistance with a lower friction coefficient and wear rate.

**Key words:** Ti6Al4V; arc ion plating; TiCN coating; seawater; wear

Corresponding author: Li Jinlong, Ph. D., Associate Professor, Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, P. R. China, Tel: 0086-574-86697306, E-mail: lij1@nimte.ac.cn