

离子注入对 TC4 钛合金 TiN/Ti 涂层结合力和抗砂尘冲蚀性能的影响

黄达¹, 何卫锋¹, 吕长乐¹, 曹鑫¹, 廖斌², 汪世广¹

(1.空军工程大学 等离子体动力学重点实验室, 西安 710038;

2.北京师范大学 核科学与技术学院, 北京 100875)

摘要: **目的** 通过离子注入提高 TiN/Ti 涂层的结合力和抗冲蚀性能。**方法** 先采用金属蒸气真空弧 (MEVVA) 离子源在 TC4 基体上分别注入四种离子 (Mo、Ti、Nb、Co), 再用磁过滤真空阴极弧 (FCVA) 技术制备 TiN/Ti 涂层。采用非球面测量仪、AFM、XRD 和纳米压痕仪, 对四种离子注入的 TC4 基体表面粗糙度、表面形貌、物相结构、纳米硬度和弹性模量进行表征, 采用划痕仪测量涂层的结合力, 采用涂层冲蚀考核平台对不同试样进行砂尘冲蚀性能试验。**结果** 经过 Mo、Ti、Nb 离子注入的 TiN/Ti 涂层的结合力和抗冲蚀性能都有提高, 其中 Mo 离子注入的 TiN/Ti 涂层的结合力达 71 N、耐冲蚀时间为 80 min, 与未离子注入涂层相比, 分别增加 31.5%和 77.8%, 而平均冲蚀率降低 39.5%, 仅为 0.0078 mg/g。Co 离子注入的 TiN/Ti 涂层的结合力仅为 40 N, 平均冲蚀率增大了 19.0%, 达 0.0433 mg/g, 其抗砂尘冲蚀性能明显下降。**结论** 离子注入涂层的抗砂尘冲蚀性能与结合力密切相关, 随着结合力的增大, TiN/Ti 涂层的平均冲蚀率减小, 其耐冲蚀时间增加, 选择合适的离子注入可提高 TiN/Ti 涂层的抗冲蚀性能。

关键词: TC4 钛合金; 离子注入; TiN/Ti 涂层; 结合力; 砂尘冲蚀

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0184-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.023

Effects of Ions Implantation on Adhesion Strength and Sand Erosion Resistance of TiN/Ti Coatings on TC4 Titanium Alloy

HUANG Da¹, HE Wei-feng¹, LYU Chang-le¹, CAO Xin¹, LIAO Bin², WANG Shi-guang¹

(1.Science and Technology on Plasma Dynamics Laboratory, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China;

2.College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the adhesion strength and erosion resistance of TiN/Ti coatings with ion implantation.

收稿日期: 2019-12-18; 修订日期: 2020-04-09

Received: 2019-12-18; Revised: 2020-04-09

基金项目: 陕西省重点研发计划 (2017ZDXM-GY-048)

Fund: Key Research and Development Program of Shaanxi (2017ZDXM-GY-048)

作者简介: 黄达 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为等离子体涂层技术。

Biography: HUANG Da (1997—), Male, Master, Research focus: plasma coatings technology.

通讯作者: 何卫锋 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为航空发动机部件表面强化与特种涂层技术。邮箱: hehe_coco@163.com

Corresponding author: HE Wei-feng (1977—), Male, Doctor, Professor, Research focus: aero-engine parts surface enhancement and special coatings technology. E-mail: hehe_coco@163.com

引文格式: 黄达, 何卫锋, 吕长乐, 等. 离子注入对 TC4 钛合金 TiN/Ti 涂层结合力和抗砂尘冲蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 184-191.

HUANG Da, HE Wei-feng, LYU Chang-le, et al. Effects of ions implantation on adhesion strength and sand erosion resistance of TiN/Ti coatings on TC4 titanium alloy[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 184-191.

Firstly, four different kinds of ions (Mo, Ti, Nb, Co) were implanted into TC4 substrates by metal vapor vacuum arc (MEVVA) technology, respectively. Then, TiN/Ti coatings were deposited on these TC4 substrates by FCVA. The surface roughness, surface morphology, phase structure, nano-hardness and elastic modulus of these TC4 substrates were characterized by aspheric surface measuring instrument, SEM, AFM, XRD and nano-indenter. The adhesion strength of the coatings to TC4 substrates was assessed by a scratch tester. The performance of sand erosion resistance of different samples was evaluated by the coating erosion test platform. The adhesion strength and erosion resistance of TiN/Ti coatings were improved after Mo, Ti and Nb ion implantation. Compared with the non-implanted coatings, the adhesion strength and the erosion resistance time of TiN/Ti coatings implanted by Mo ion were 71 N and 80 min, which increased by 31.5% and 77.8%, respectively. The average erosion rate of these coatings was 0.0078 mg/g, reduced by 39.5%. The adhesion strength of TiN/Ti coatings implanted with Co ion was only 40 N and the average erosion rate was 0.0433 mg/g, increased by 19.0%, and the erosion resistance decreased significantly. The sand erosion resistance of the ion implanted coatings is closely related to the adhesion strength. With the increase of the adhesion strength, the average erosion rate of TiN/Ti coatings decreases, and erosion time increases. Therefore, appropriate ion implantation can improve the erosion resistance of TiN/Ti coatings.

KEY WORDS: TC4 titanium alloy; ions implantation; TiN/Ti coatings; adhesion strength; sand erosion resistance

钛合金强度高,致密度好,被广泛应用于航空发动机压气机叶片^[1]。直升机和运输机在沙漠等沙尘环境工作时,被吸入发动机的砂粒会不断冲蚀压气机叶片,对前几级叶片造成严重的冲蚀磨损,造成叶片表面质量和叶片结构损伤,降低叶片的服役寿命,极大地影响发动机的安全性和可靠性^[2-4]。将硬质涂层沉积在压气机叶片上可以在不改变叶片设计和发动机整体设计的前提下,大幅度提高其抗砂尘冲蚀的性能,提升其在沙尘环境下的服役时间^[5-6]。目前,国内外对抗冲蚀涂层的研究主要集中在 TiN 涂层、TiAlN 涂层和多元复合涂层等^[7]。

研究表明,涂层的抗冲蚀性能需要有较好的韧性、较高的硬度和结合力^[8],其中结合力是影响涂层抗冲蚀性能的关键因素。当涂层与基体结合力不足时,涂层在粒子冲蚀作用下剥落而过早失效,起不到保护基体的作用。晶体生长以及膜基之间热膨胀系数差造成涂层产生内应力,并且在涂层长期服役过程中,还需承受复杂多变的外载荷,两者共同作用下容易导致涂层失效。涂层失效一般表现为剥落或者界面处裂纹等^[9-10]。因此,涂层与基体之间的紧密结合非常关键。

膜基结合力可以通过在涂层制备前进行基体前处理的方式得到提高。如用金刚石粉在基体表面先进行适当的研磨,可以提高金刚石涂层在沉积时的成核密度,达到增加涂层致密性、提高涂层结合力的效果^[11-12];也可以通过基体表面粗化技术,如表面喷砂等,提高涂层和基体之间的机械锁合性能^[13-14]。但机械处理方式对于叶片的处理存在不足,如研磨工艺不适合于复杂外形部件的处理,粗化工艺对基体表面粗糙度造成影响。另外,在硬质涂层制备前先沉积一层软质金属结合层,可以提高结合力^[15-16],但涂层与基体之间仍存在界面,过渡作用不明显。

离子注入是将高能离子注入到材料表面中的一种

改性技术,可以大幅提高基体的硬度和疲劳强度^[17-19]。基体材料表面经过离子注入之后,改性层与基体之间无明显界面,力学性能从基体到注入层是连续的,消除了涂层在制备时的缺陷,可提高涂层的结合力,由于膨胀系数不匹配和结合力不强等问题也能得到很好的改善^[20],有利于涂层的沉积,提高涂层的硬度、耐磨性等综合性能^[9,21-22]。埃及学者 Gaber^[23]在 WC 基体沉积 TiAlN 涂层和 TiAlOC 涂层前进行 B 离子注入,发现 TiAlN 涂层的结合力增加,而 TiAlOC 涂层的结合力变化不显著。目前,对涂层的离子注入研究大多集中在对涂层表面进行后注入,以提高涂层的耐腐蚀性^[24-25]和耐磨性^[26],对离子前注入影响涂层结合力规律的研究不深入,尚未见到前注入对涂层抗冲蚀性能影响的研究文献。

为了研究离子注入对 TiN 涂层结合力和抗冲蚀性能的影响,本文先用金属蒸汽真空弧(MEVVA)离子源在 TC4 基体上分别注入四种离子(Mo、Ti、Nb、Co),利用磁过滤真空阴极弧(FCVA)技术制备 TiN/Ti 涂层,研究离子注入对 TC4 基体表面和涂层结合力的影响,进而分析离子注入对 TiN/Ti 涂层抗冲蚀性能的影响,为抗冲蚀涂层制备时注入离子种类的选择提供参考依据。

1 试验方法

1.1 离子注入和涂层的制备

试验以发动机叶片用 TC4 合金作为基体材料,试样尺寸为 30 mm×20 mm×3 mm。使用 400#—3000# 砂纸对试样依次进行粗磨、细磨和再抛光,之后依次进行丙酮和无水乙醇超声波清洗,氮气吹干待用。采用相同的注入工艺,对 TC4 基体分别进行 Mo、Ti、Nb、Co 四种离子注入,注入电压为 40 kV,剂量为 2×10^{17} ions/cm²,得到的基体分别用 T-Mo、T-Ti、T-Nb、

T-Co 表示, 没有离子注入的基体用 TC4 表示。离子注入之后进行 TiN/Ti 涂层的制备, 其中结合层 (Ti 层) 为 1 μm , 硬质层 (TiN) 为 9 μm , 两者之间有连续梯度层 (Ti \rightarrow TiN 层) 衔接, 梯度层厚度算在硬质层中。涂层制备使用的 Ti 靶纯度为 99.999%, 氮气纯度为 99.99%, 磁过滤弯管偏转角度为 90°, 氮气流量为 20 mL/min, 真空室本底真空度为 2×10^{-3} Pa, 在离子注入过程中真空度保持不变, 通入氮气沉积 TiN 层时真空室压力增大到 3×10^{-2} Pa。由于 TiN 涂层长时间沉积会积累应力且易形成柱状晶, 为打断 TiN 层的柱状晶生长, 提高涂层表面能, 采取调大基体负偏压的方式增加 Ti 离子能量, 以增强溅射作用^[27]。增

大偏压的过程既有沉积作用, 也有一部分涂层的表层原子被冲出表面, 为了与沉积过程相区别, 称之为“溅射”, 其目的是为了防止柱状晶生长。在涂层沉积过程中, 每沉积 TiN 层 30 min 后中断氮气通入, 使用高能的 Ti 离子溅射, 设置偏压分别为 -400、-600、-800 V 各 20 s。当氮气停止通入时, TiN 层的柱状晶会停止生长, 此时溅射作用比较显著。溅射完成后调回偏压并恢复氮气通入, 按要求继续制备涂层, 共溅射 3 次。具体的制备流程和参数如表 1 所示。进行不同离子注入的 TiN/Ti 涂层分别用 Mo-C、Ti-C、Nb-C、Co-C 表示, 未经离子注入的 TiN/Ti 涂层用 No-C 表示。

表 1 TiN/Ti 涂层的制备流程和参数
Tab.1 Deposition process and parameters of TiN/Ti coatings

Steps	Process	Implantation voltage/kV	Implantation dose/ ($\times 10^{17}$ ions $\cdot\text{cm}^{-2}$)	Arc current/A	Bias voltage/V	N ₂ flow/ (mL $\cdot\text{min}^{-1}$)	Duty cycle/%	Time/min
1	Implantation	40	2					
2	Adhesive layer			100	-200	0	86	12
3	Gradient layer			100	-200	0 \rightarrow 20	86	10
4	Hard layer			100	-200	20	86	98

1.2 表征与测试

采用非球面测量仪 (PGI3D 型) 测量离子注入的 TC4 基体表面粗糙度。采用原子力显微镜 (Tosca 400 型) 观察离子注入的 TC4 基体表面形貌。采用 X 射线衍射仪 (Bruker D8ADVANCE 型) 分析离子注入的 TC4 基体表面物相结构, 为了保证测试的精确性, 排除非离子注入层的干扰, 采用小角度掠入射法 (GAXRD), 衍射时采用的靶材是 Cu 靶, 入射角为 1°, 衍射角范围为 20°~90°, 电流为 40 mA, 电压为 40 kV, 扫描速度为 12 (°)/min, 步长为 0.02°。采用纳米压痕仪 (TI 950 TriboIndenter 型) 测试涂层的纳米硬度和弹性模量, 压头加载力为 10 mN, 压入深度在 100~200 nm 之间, 采用划痕仪 (WS-2005 型) 测试涂层与基体之间的结合力。

使用本课题组自行研制的涂层冲蚀考核平台^[7]对四种离子注入的 TiN/Ti 涂层进行冲蚀试验。试验使用的砂尘是根据国军标研制的混合石英砂 (以 SiO₂ 为主), 其中粗砂 (75~125 μm) 和细砂 (0~75 μm) 质量之比为 3 : 1, 冲蚀速度为 85 m/s, 对应的气压为 0.1 MPa, 供砂量为 2.0 g/min, 冲蚀角度为 45°, 喷嘴至试样表面中心的距离为 15 mm, 喷嘴直径为 5 mm, 冲蚀期间每隔 5 min 取出试样 (冲蚀后期时间适当延长), 清洗之后用电子分析天平 (精度为 0.1 mg) 进行称量, 计算每次冲蚀的质量损失, 并采用光学显微镜 (OLYMPUS SZ61 型) 观测冲蚀区域表面形貌, 观测到露出基体时停止试验。

2 结果与讨论

2.1 TC4 基体的表面粗糙度和形貌

表 2 为离子注入后 TC4 基体的表面粗糙度。为保证数据有效, 对同一样品不同区域测试三次粗糙度并取平均值, 且所有试样在注入之前采用同种抛光工序进行处理, 表面粗糙度基本相同, 为 0.0175~0.0188 μm 。经过离子注入之后, TC4 基体的表面粗糙度均有增加, 其中增加最多的是试样 T-Co, 达到了 0.0480 μm 。图 1 为不同离子注入后 TC4 基体的表面 AFM 形貌, 可知 TC4 基体表面比较光滑平整, 没有较深的划痕和缺陷, 试样 T-Mo、T-Ti、T-Nb 表面出现大量微小的鼓包和隆起, 试样 T-Co 表面起伏较大, 整体呈突起状。这是因为高能注入离子将与基体表层的原子和电子发生核碰撞、电子碰撞和离子级联碰撞等一系列的碰撞, 造成 TC4 表面损伤, 并形成大量的位错缺陷, 在一定范围内离子注入会造成损伤, 对表面起到辐照强化作用^[28]。同时, 由于离子注入的溅射效应^[29], 近表面区域的部分原子在高能离子的碰撞下, 受到能量激发离开样品表面, 从而使离子注入后的基体表面出现突起, 进而增大了表面粗糙度^[30]。

表 2 离子注入后 TC4 基体的表面粗糙度
Tab.2 Surface roughness of TC4 substrates
with ion implantation

	TC4	T-Mo	T-Ti	T-Nb	T-Co
μm	0.0183	0.0306	0.0255	0.0335	0.0480

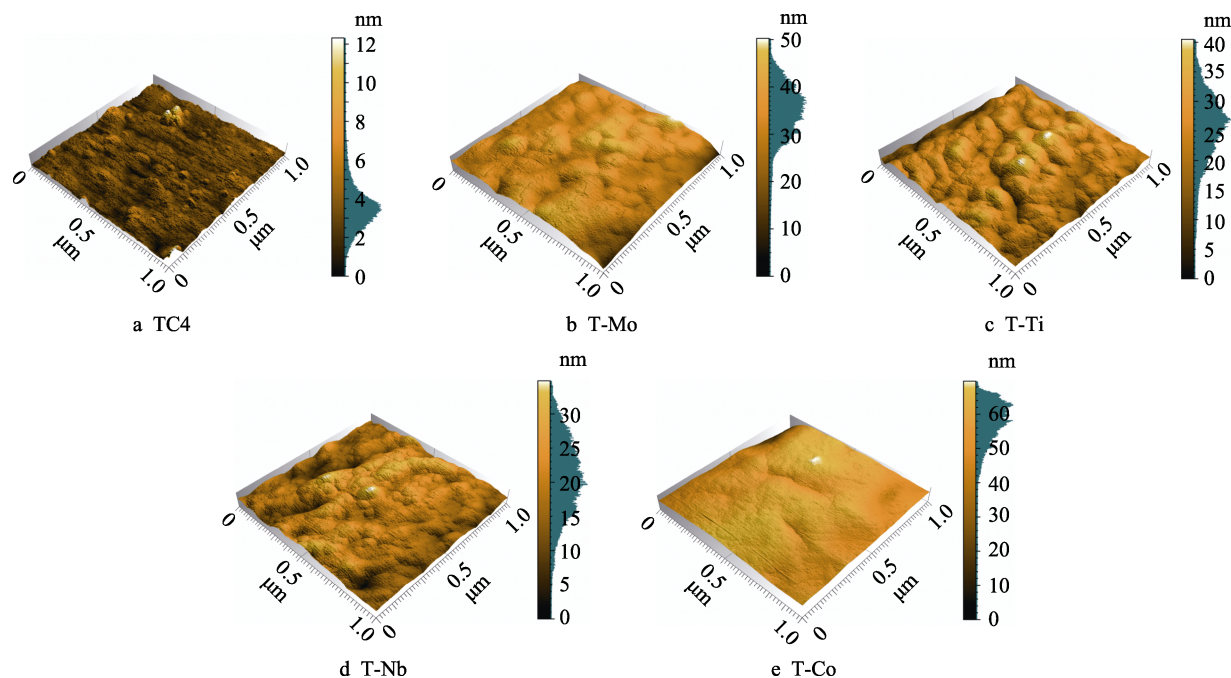


图 1 离子注入后 TC4 基体的表面形貌

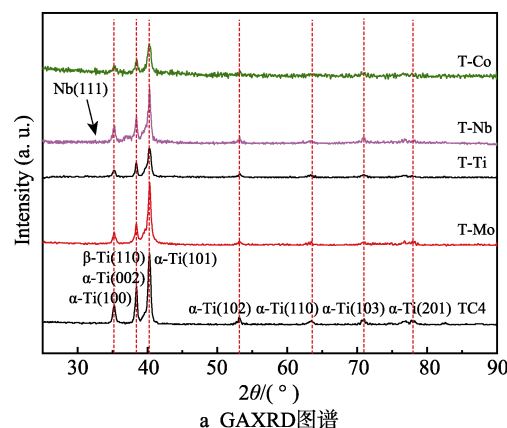
Fig.1 Surface morphology of TC4 substrates with ion implantation

离子注入金属表面后,注入的离子大部分会与基体中的 Ti 离子形成置换固溶体和间隙固溶体^[28],引起晶格畸变,起到固溶强化作用。畸变程度与注入离子的尺寸和基体原子尺寸的大小有关^[31-32],在相同注入能量下,注入元素的原子半径越小,越易形成间隙固溶体,进而产生更大的晶格畸变^[32]。Mo 元素、Nb 元素位于元素周期表第三周期,其原子半径均为 0.145 nm,而 Ti 元素和 Co 元素分别位于第四周期的 IV 族和 VIII 族,原子半径分别为 0.140 nm 和 0.135 nm^[33]。相比于基体中的 Ti 原子,原子半径最小的 Co 离子和基体中的 Ti 离子形成固溶体的程度最高,引起基体更严重的晶格畸变。过大的晶格畸变可能超出了强化的范围^[19],导致 TC4 基体表面粗糙度进一步增大,AFM 图中的变化与上述规律一致。

2.2 TC4 基体的物相结构

图 2 为离子注入后 TC4 基体的 XRD 图谱。TC4 基体主要由密排六方结构的 α -Ti 相组成,还包括少量体心立方结构 β -Ti 相^[19]。试样 T-Nb 中出现了微量的 Nb (111),其余试样均无新相出现。这是因为注入的离子大部分和 Ti 离子形成固溶体,且注入离子的量比较少,离子注入后 TC4 仍保持为原物相。而部分注入的 Nb 游离于钛合金晶格之外,形成 Nb 单质,与冷崇燕^[19]进行 Ta 离子注入的物相分析一致。

通过分析 α -Ti (101) 面 ($2\theta=40.39^\circ$) 的半高全宽 (FWHM),相比于 TC4 基体的 FWHM 值 (0.399),离子注入后的 TC4 表面的 FWHM 值均上升。离子注入 TC4 表面的半高全宽值 (FWHM) 主要取决于晶粒大小和晶格畸变引起的微观应力^[34]。由于注入离子



a GAXRD图谱

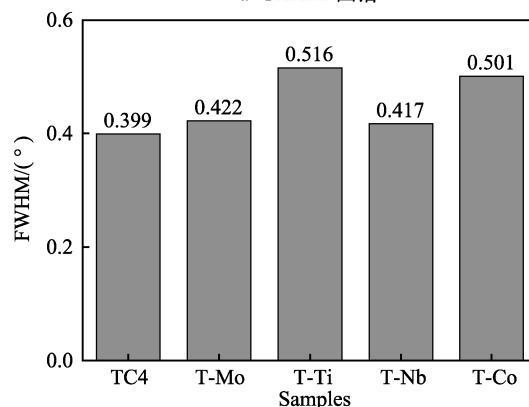
b α -Ti(101)的衍射峰半高全宽

图 2 离子注入后 TC4 基体的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of TC4 substrates with ion implantation: (a) GAXRD patterns; (b) FWHM of the α -Ti (101) peaks in the XRD patterns

与基体内原子相互碰撞增加了晶格畸变,使得晶界数量增加,晶粒得到细化,故离子注入后的试样的

$2\theta=40.3^\circ$ 衍射峰发生宽化现象,与文献[19]中 FWHM 值的变化规律一致。其中,试样 T-Ti 和试样 T-Co 的 FWHM 值显著增大,分别增大到 0.516 和 0.501。由于原子尺寸最小的 Co 离子和基体中的 Ti 离子形成固溶体的程度最高,产生更严重的晶格畸变,故试样 T-Co (101) 面的 FWHM 值增大明显。文献[35]认为,注入的高能离子会激发表层元素,可能会产生新的物相。对于试样 T-Ti, Ti 离子注入本身增大了 Ti 元素在表层的分布,有利于 Ti 相晶粒进一步形成,起到了细化晶粒的作用,这是试样 T-Ti 对应 (101) 衍射峰显著宽化的原因。

2.3 TC4 基体和 TiN/Ti 涂层的力学性能

图 3 为离子注入后 TC4 基体的纳米硬度和弹性模量,可以看出 TC4 基体的纳米硬度为 4.37 GPa,弹性模量为 116 GPa,在经过离子注入后,其纳米硬度和弹性模量都有了不同程度的增加。离子注入过程中会发生辐照效应和级联碰撞,离子注入将在表层产生弥散强化、固溶强化和细晶强化等作用,使得注入试样的表面性能发生改变^[34]。研究表明^[36],一定量的离子注入可提升基体材料的硬度和弹性模量,硬度的提高与高能离子在基体内部形成的微观结构有关,而弹性模量的提高主要取决于注入离子的固溶对基体的强化作用。其中试样 T-Mo 与试样 T-Nb 的纳米硬度和弹性模量增加最多,试样 T-Mo 的纳米硬度达到了 5.42 GPa,弹性模量达到了 127.9 GPa,均为注入离子中的最高值;试样 T-Ti 的纳米硬度增加最少,为 5.1 GPa,试样 T-Co 的弹性模量增加最少,只为 119.61 GPa。结合物相分析,虽然试样 T-Ti 的晶粒细化更明显,但纳米压痕结果主要与离子注入产生的晶格缺陷和形成的晶界有关,相异的注入离子(如 Co、Mo、Nb 离子)比 Ti 离子造成的强化作用更大,故注入 Ti 离子增加基体硬度的程度在注入试样中最低。与 T-Mo 和 T-Nb 试样相比,尽管注入 Co 离子对基体引起的晶粒细化和晶格畸变更明显,但 T-Co 的硬度值并未明显增大,其弹性模量明显低于 T-Mo 和 T-Nb。文献[19]表明,当离子注入浓度较大时,由于辐照和热效应可能使材料表面发生软化,引起注入试样的硬度降低。同时,文献[36]表明,当离子注入浓度过大时,可能引起注入层缺陷的累积,导致基体弹性模量降低。不同于注入 Mo 和 Nb 离子,原子半径最小的 Co 离子在基体形成的固溶体程度最高。在相同注入能量与离子剂量下,注入到基体的 Co 离子浓度可能超出了强化的范围,引起更严重的晶格畸变,由于注入离子的浓度过高,导致注入层缺陷累积,从而降低了试样 T-Co 的弹性模量,试样 T-Co 硬度的提升幅度减小。

H^3/E^2 值可以反映材料抵抗塑性变形的能力, H^3/E^2 值越大,表明材料抵抗塑性变形的能力越强^[37],涂层的结合力也相应增大。图 4 为离子注入后 TC4

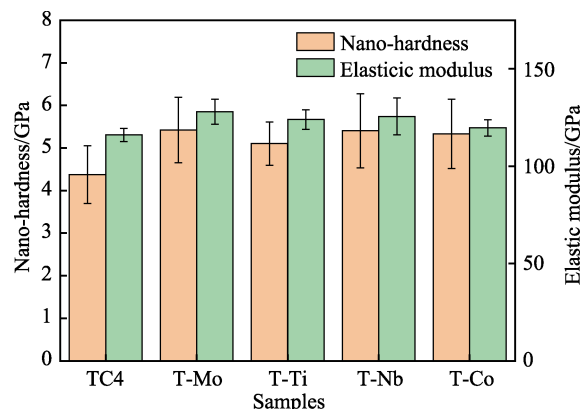


图 3 离子注入后 TC4 基体的纳米硬度和弹性模量
Fig.3 Nano-hardness and elastic modulus of TC4 substrates with ion implantation

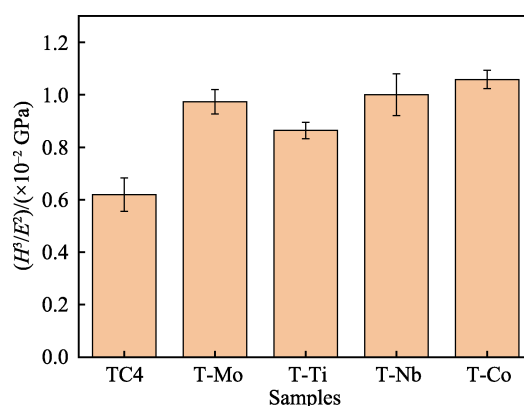


图 4 离子注入后 TC4 基体的 H^3/E^2 值
Fig.4 H^3/E^2 value of TC4 substrates with ion implantation

基体的 H^3/E^2 值。从图 4 可以看出, TC4 基体经过四种离子注入后, H^3/E^2 值都增大,其中试样 T-Co 的 H^3/E^2 值增加最大,为 1.06×10^{-2} GPa,其次为试样 T-Nb 和试样 T-Mo,试样 T-Ti 的 H^3/E^2 值增加最少,为 0.84×10^{-2} GPa,这与离子注入产生的晶格缺陷和形成的晶界有关,相异的注入离子(如 Co、Mo、Nb 离子)比 Ti 离子造成的强化作用更大,且注入离子与 Ti 离子的差异越大,其注入基体的 H^3/E^2 值越大,抵抗塑性变形能力越强。

图 5 为离子注入后 TiN/Ti 涂层的结合力。未注入的 TiN/Ti 涂层的结合力为 54 N,除了试样 Co-C 的结合力(40 N)下降了 25.9%,其余三种离子注入 TiN/Ti 涂层的结合力都有所增加,特别是 Mo-C 的结合力为 71 N,增加幅度最大,达 31.5%。在辐照强化、固溶强化、细晶强化等作用^[28]下,具有较大弹性模量和抵抗塑性变形能力的离子注入试样,且注入后基体与涂层物相性能接近时,涂层与基体的结合力最大,对涂层的抗冲蚀性能有益。结合图 1—4,试样 T-Mo 的表面辐照效果适中,对 TC4 基体表面有明显的强化效果,试样 T-Mo 的纳米硬度和弹性模量最大, H^3/E^2 值较大。综合来看,经过 Mo 离子注入 TC4 进行表面改性后的效果最好,故试样 Mo-C 结合力的提

高最大。试样 Ti-C 和试样 Nb-C 的强化效果比 Mo 离子稍弱, 结合力的增加幅度较小, 试样 Nb-C 的结合力在 Mo、Ti、Nb 三种离子中的增幅最低。对于 Nb 离子注入, 尽管 TC4 注入 Nb 离子与 Mo 离子时的纳米压痕结果差异不大, 但两者物相存在明显差异(图 2), Mo 离子注入后, 试样 T-Mo 的物相保持不变, 而 Nb 离子注入后基体中出现了微量的 Nb (111) 析出相, 不利于 Nb-C 涂层结合力的提高。因此, 相比于 Nb 离子, 注入 Mo 离子使涂层结合力增大的效果更为明显。试样 Co-C 的结合力降低与注入 Co 离子引起基体表面的变化有关, 基体过低的弹性模量对膜基结合力造成不利影响, 使得试样 Co-C 的结合力反而降低。分析表明, 相比于其他三种注入离子, 注入 Co 离子在基体中的固溶程度最高, 晶格畸变严重, 使得基体的弹性模量最低。在外加载荷作用下, 基体弹性模量较低的涂层更易发生变形、开裂和剥落, 故试样 Co-C 的结合力最低, 这与文献[38]的研究结果一致。

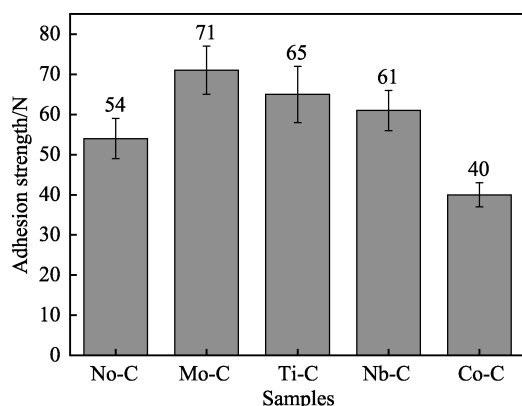


图 5 离子注入后 TiN/Ti 涂层的结合力

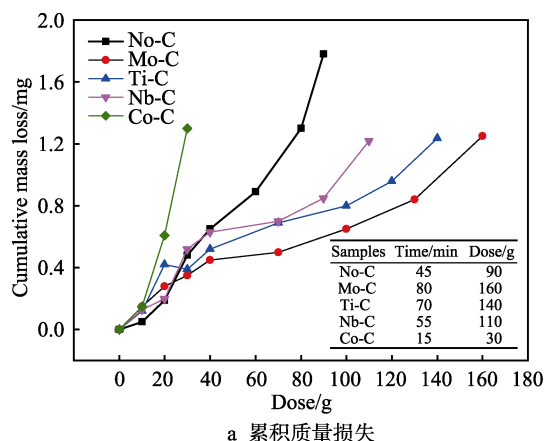
Fig.5 Adhesion strength of TiN/Ti coatings with ion implantation

2.4 TiN/Ti 涂层的抗冲蚀性能

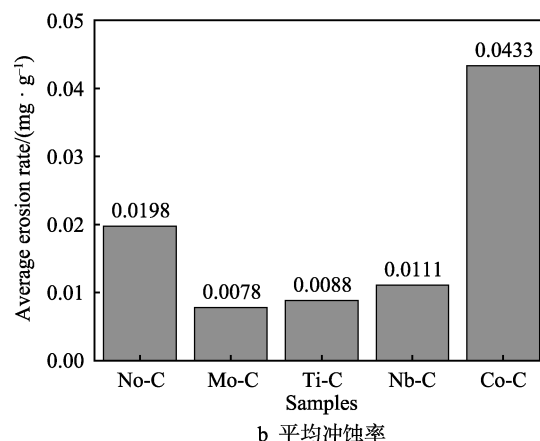
在相同的条件下对 TiN/Ti 涂层进行砂尘冲蚀试验, 采用涂层失重和损伤形貌观察相结合的方法, 来研究涂层的性能和失效特征。采用耐冲蚀时间与平均质量损失率^[39-40]指标来评价涂层的抗冲蚀性能。当某时刻涂层破坏且基体裸露时, 则涂层已经失效, 其总时间为该涂层的耐冲蚀时间。图 6 为不同离子注入后 TiN/Ti 涂层的累积质量损失和平均质量损失率, 可以看出, 试样 No-C 的耐冲蚀时间为 45 min, 砂尘质量为 90 g, 累积质量损失达到了 1.78 mg, 试样 Co-C 的耐冲蚀时间仅为 15 min, 下降幅度达 66.7%。其他离子注入的 TiN/Ti 涂层耐冲蚀时间都有不同程度的增加。其中, 试样 Mo-C 的耐冲蚀时间达到了 80 min, 与试样 No-C 相比提高了 77.8%; Ti-C 试样的耐冲蚀时间为 70 min, 与试样 No-C 相比提高了 55.6%; 试样 Nb-C 的耐冲蚀时间达到了 55 min, 与试样 No-C 相比, 提高了 22.2%。图 6b 显示了不同离子注入后 TiN/Ti

涂层的平均冲蚀率。试样 No-C 的平均冲蚀率为 0.0198 mg/g, 试样 Co-C 的平均冲蚀率为 0.0433 mg/g, 与 No-C 试样相比, 增大 19.0%。其余离子注入的涂层试样的平均冲蚀率都大幅降低。在相同的试验条件下, 试样 Mo-C 的平均冲蚀率最低, 仅为 0.0078 mg/g, 只有试样 No-C 的 39.5%。

不同状态试样的结合力和平均冲蚀率试验结果如图 7 所示, 显示了离子注入后 TiN/Ti 涂层的平均冲蚀率与结合力的关系。显然, 涂层冲蚀损伤模式与



a 累积质量损失



b 平均冲蚀率

图 6 离子注入对 TiN/Ti 涂层冲蚀损伤的影响
Fig.6 Influence of ion implantation on erosion damage of TiN/Ti coatings: (a) cumulative mass loss; (b) average erosion rate

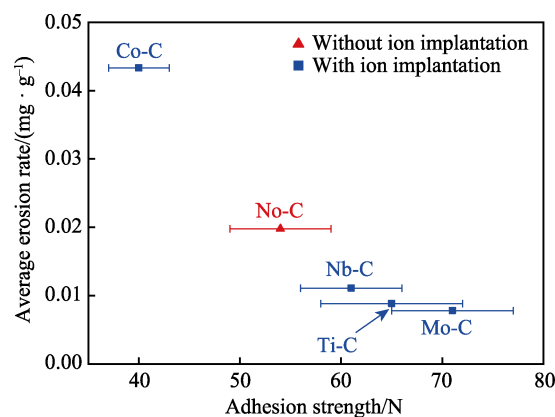


图 7 离子注入后 TiN/Ti 涂层平均冲蚀率与结合力的关系
Fig.7 Average erosion rate and adhesion strength of TiN/Ti coatings with ion implantation

结合力有关。Mo、Ti、Nb 三种离子注入的 TiN/Ti 涂层结合力都大于试样 No-C, 并且随着结合力的增大, TiN/Ti 涂层的平均冲蚀率减小, 耐冲蚀时间增加, 抗砂尘冲蚀性能增强。试样 Co-C 的结合力比注入试样 No-C 小, 其平均砂尘冲蚀率更高, 显然, 涂层的抗冲蚀性能降低。

2.5 TiN/Ti 涂层冲蚀损伤特征

涂层发生失效时, 离子注入后 TiN/Ti 涂层的冲蚀形貌如图 8 所示。结合图 5 中不同离子注入后涂层的结合力大小, 涂层失效时基体露出面积与涂层结合力

有关, 结合力越大, 失效时基体露出面积越小。未经离子注入 TiN/Ti 涂层在砂尘冲蚀作用下呈大量岛状剥落(图 8a), 而试样 Mo-C 失效时产生的冲蚀坑较小且分散, 基体与涂层的结合力增大, 从而使得耐冲蚀时间增加, 平均冲蚀率减小(图 8b); 试样 Ti-C 和 Nb-C 的耐冲蚀时间延长, 但冲蚀区域集中连片现象明显, 基体在出现点状剥落后发生迅速失效(图 8c、d); 试样 Co-C 的耐冲蚀时间最短, 仅为 15 min, 且在冲蚀区域出现大片剥落, 抗冲蚀性能大幅降低, 这与涂层结合力太低有关(图 8e)。离子注入可有效提高 TiN/Ti 涂层的结合力, 进而提高涂层的抗冲蚀性能。

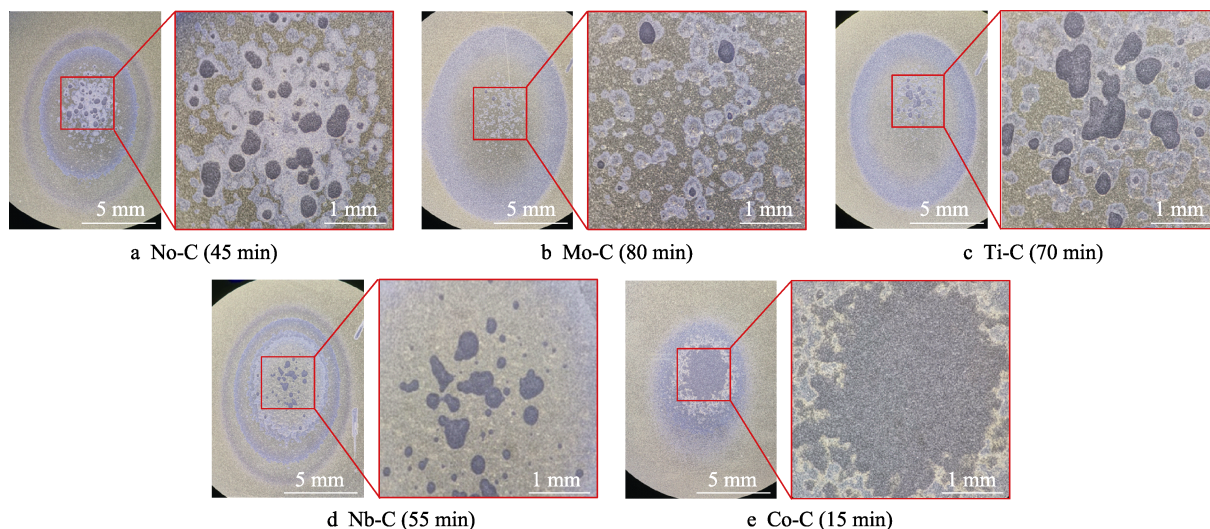


图 8 离子注入后 TiN/Ti 涂层的冲蚀形貌
Fig.8 Erosion morphology of TiN/Ti coatings with ion implantation

3 结论

1) 在制备 TiN/Ti 涂层之前对 TC4 基体分别进行 Mo、Ti、Nb、Co 四种不同的离子注入, 结果表明, Co 离子注入试样的表面损伤最严重, 导致涂层和基体的结合力下降了 25.9%。其余三种离子注入之后, TiN/Ti 涂层的结合力都有不同程度的增加, 其中 Mo 离子注入后, 试样的结合力最大, 为 71 N, 与未离子注入相比增加了 31.5%。

2) 不同离子注入对涂层砂尘冲蚀性能的影响与结合力相关。随着结合力的增大, TiN/Ti 涂层的平均冲蚀率减小, 其耐冲蚀时间增加。没有离子注入的 TiN/Ti 涂层的耐冲蚀时间为 45 min, 平均冲蚀率为 0.0198 mg/g。Co 离子注入后 TiN/Ti 涂层的结合力降低, 从而导致耐冲蚀时间下降和平均冲蚀率增加。而 Mo 离子注入的 TiN/Ti 涂层的耐冲蚀时间达到了 80 min, 与未离子注入试样相比提高了 77.8%; Ti 离子注入的 TiN/Ti 涂层的耐冲蚀时间达 70 min, 与未离子注入试样相比提高了 55.6%; Nb 离子注入的 TiN/Ti 涂层的耐冲蚀时间为 55 min, 与未离子注入试样相比提高了 22.2%。

参考文献:

- [1] 吴中文, 黄春平, 江畅. TC4 钛合金表面电子束熔覆 Ti40 阻燃钛合金工艺研究[J]. 精密成形工程, 2019, 11(1): 70-75.
WU Zhong-wen, HUANG Chun-ping, JIANG Chang. Process of electron beam cladding Ti40 burn resistant titanium alloy on TC4 titanium alloy[J]. Journal of netshape forming engineering, 2019, 11(1): 70-75.
- [2] PEPI M, SQUILLACIOTI R, PFLEDDERER L, et al. Solid particle erosion testing of helicopter rotor blade materials[J]. Journal of failure analysis and prevention, 2012, 12(1): 96-108.
- [3] 李诗卓. 材料的冲蚀磨损与微动磨损[M]. 北京: 机械工业出版社, 1987.
LI Shi-zhuo. Erosion wear and fretting wear of materials [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1987.
- [4] 何光宇, 李应红, 王健, 等. 基于等离子体的抗冲蚀涂层技术及其在直升机发动机领域的应用[J]. 高电压技术, 2014, 40(7): 2133-2139.
HE Guang-yu, LI Ying-hong, WANG Jian, et al. Anti-erosion coating technique based on plasma and its application in helicopter aero-engines[J]. High voltage engineering, 2014, 40(7): 2133-2139.

- ring, 2014, 40(7): 2133-2139.
- [5] 何光宇, 李应红, 柴艳, 等. 航空发动机压气机叶片砂尘冲蚀防护涂层关键问题综述[J]. 航空学报, 2015, 36(6): 1733-1743.
HE Guang-yu, LI Ying-hong, CHAI Yan, et al. Review of key issues on coating against sand erosion of aero-engine compressor blade[J]. Acta aeronautica et astronautica sinica, 2015, 36(6): 1733-1743.
- [6] TRAPEZON A, LYASHENKO B, LYSENKOV M. Fatigue strength of metals with hardening coatings (review) [J]. Strength of materials, 2013, 45(3): 284-294.
- [7] 曹鑫, 何卫锋, 何光宇, 等. DLC、TiN 涂层对 TC4 钛合金抗砂尘冲蚀性能的影响[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 60-67.
CAO Xin, HE Wei-feng, HE Guang-yu, et al. Effects of DLC and TiN coatings on sand erosion resistance of TC4 titanium alloy[J]. China surface engineering, 2016, 29(4): 60-67.
- [8] YANG Q, SEO D Y, ZHAO L R, et al. Erosion resistance performance of magnetron sputtering deposited TiAlN coatings[J]. Surface and coatings technology, 2004, 188-189: 168-173.
- [9] 郝金龙, 张梦月, 李洋, 等. 等离子熔覆多元镍基涂层基体的力学性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 55-60.
HAO Jin-long, ZHANG Meng-yue, LI Yang, et al. Mechanical property of plasma cladded multivariate nickel-based coating and substrate[J]. Surface technology, 2017, 46(8): 55-60.
- [10] 江范清. 划痕法评价氮化钛薄膜结合力研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2012.
JIANG Fan-qing. Adhesion measurement of titanium nitride coatings using the scratch test[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2012.
- [11] MARINKOVIĆ S, STANKOVIĆ S, RAKOČEVIĆ Z. Effects of cemented carbide surface pretreatment in combustion flame chemical vapour deposition of diamond[J]. Thin solid films, 1999, 354(1-2): 118-128.
- [12] MALLIKA K, KOMANDURI R. Diamond coatings on cemented tungsten carbide tools by low-pressure microwave CVD[J]. Wear, 1999, 224(2): 245-266.
- [13] DEUERLER F, PIES M, VAN DEN BERG H, et al. Production, characterization, and wear behaviour of plasma jet CVD diamond films on hard metal cutting tools[J]. Physica status solidi A, 1996, 154: 403-422.
- [14] SINGH R, GILBERT D, FITZ-GERALD J, et al. Engineered interfaces for adherent diamond coatings on large thermal-expansion coefficient mismatched substrates[J]. Science, 1996, 272: 396-398.
- [15] JAGANNADHAM K, FAN N, KOMANDURI R, et al. Comparison of microstructural features of diamond composite coatings with polycrystalline diamond or boron nitride brazed on tungsten carbide tools[J]. Journal of vacuum science & technology A: Vacuum, surfaces, and films, 1997, 15: 2262-2275.
- [16] ENDLER I, LEONHARDT A, SCHEIBE H J, et al. Interlayers for diamond deposition on tool materials[J]. Diamond and related materials, 1996, 5(3-5): 299-303.
- [17] 夏立芳. 材料的等离子体基离子注入表面改性[J]. 金属热处理学报, 2001, 22(1): 42-45.
XIA Li-fang. Surface modification of materials by plasma based ion implantation[J]. Transactions of metal heat treatment, 2001, 22(1): 42-45.
- [18] LENG C, ASAOKA T, ZHOU R. Surface properties of nitrogen-ion-implanted TiNi shape memory alloy[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 13(2): 154-157.
- [19] 冷崇燕, 张旭, 周荣, 等. Ta 离子注入 Ti6Al4V 合金耐磨性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(3): 556-560.
LENG Chong-yan, ZHANG Xu, ZHOU Rong, et al. Research on wear resistance of Ta ion implanted Ti6Al4V alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2008, 37(3): 556-560.
- [20] LIU Y, LI L, XU M, et al. Effects of nitrogen ion implantation and implantation energy on surface properties and adhesion strength of TiN films deposited on aluminum by magnetron sputtering[J]. Materials science and engineering: A, 2006, 415(1): 140-144.
- [21] TIAN B, YUE W, FU Z, et al. Microstructure and tribological properties of W-implanted PVD TiN coatings on 316L stainless steel[J]. Vacuum, 2014, 99: 68-75.
- [22] QIN H, TAO Y, DENG B. Microstructural and mechanical properties of Si-ion implanted TiN coatings[J]. Surface and coatings technology, 2013, 228: S292-S295.
- [23] EI-AWADI G A F. B ion implantation improve the hardness of TiAlN and TiAlOC layers deposited by PVD coatings[J]. Journal of chemical engineering and chemistry research, 2015, 2(10): 839-844.
- [24] PURUSHOTHAM K P, WARD L P, BRACK N, et al. The effect of MEVVA ion implantation of Zr on the corrosion behaviour of PVD TiN coatings[J]. Corrosion science, 2008, 50(1): 8-14.
- [25] PURUSHOTHAM K P, WARD L P, BRACK N, et al. Tribological studies of Zr-implanted PVD TiN coatings deposited on stainless steel substrates[J]. Wear, 2003, 254(7): 589-596.
- [26] YANG J H, CHENG M F, LUO X D, et al. Surface properties and microstructure of implanted TiN films using MEVVA ion source[J]. Materials science and engineering: A, 2007, 445-446: 558-462.
- [27] CAO X, HE W, HE G, et al. Sand erosion resistance improvement and damage mechanism of TiAlN coating via the bias-graded voltage in FCVA deposition[J]. Surface and coatings technology, 2019, 378: 125009.
- [28] 田斌, 刘宝辉, 岳文, 等. W、Mo 离子注入对离子镀 TiN 薄膜表面结构和性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 174-179.
TIAN Bin, LIU Bao-hui, YUE Wen, et al. Effects of W and Mo ion implantations on surface structures and properties of ion-plated titanium nitride coatings[J]. Surface technology, 2017, 46(6): 174-179.

- FTIR spectroscopy in polymer film study[J]. Progress in chemistry, 2007(1): 173-185.
- [14] 江治, 袁开军, 李疏芬, 等. 聚氨酯的 FTIR 光谱与热分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006(4): 624-628.
JIANG Zhi, YUAN Kai-jun, LI Shu-fen, et al. Study of FTIR Spectra and thermal analysis of polyurethane[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2006(4): 624-628.
- [15] 杨灿, 姜京哲. 疏水支链水性聚氨酯的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(7): 1-6.
YANG Can, JIANG Jing-zhe. Preparation and properties of waterborne polyurethane with hydrophobic branched chain[J]. Paint & coatings industry, 2013, 43(7): 1-6.
- [16] Malshe V C. Fluorinated acrylic copolymers Part II: Polymeric surfactants[J]. Progress in organic coatings, 2005, 53(3): 212-216.
- [17] 钟发春, 傅依备, 尚蕾, 等. 聚氨酯弹性体的结构与力学性能[J]. 材料科学与工程学报, 2003(2): 211-214.
ZHONG Fa-chun, FU Yi-bei, SHANG Lei, et al. Structure and mechanical properties of polyurethane elastomer[J]. Journal of materials science and engineering, 2003(2): 211-214.
- [18] THOMAS R R. Low free energy surfaces using blends of fluorinated acrylic copolymer and hydrocarbon acrylic copolymer latexes[J]. Macromolecules, 2000, 33(23): 8828-8841.
- [19] 邸春阳. 喷涂型聚氨酯/聚脲耐磨材料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
- DI Chun-yang. Preparation and study of spraying polyurethane/polyurea material with wearlessness[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012.
- [20] 黄志辉, 包永忠. 可控/活性自由基聚合制备含氟聚合物研究进展[J]. 化工生产与技术, 2012, 19(6): 1-7.
HUANG Zhi-hui, BAO Yong-zhong. Research progress on fluoropolymers prepared by controlled/activity radical polymerization[J]. Chemical production and technology, 2012, 19(6): 1-7.
- [21] BAI C Y, ZHANG X Y, DAI J B. Synthesis and characterization of PDMS modified UV-curable waterborne polyurethane dispersions for soft tact layers[J]. Progress in organic coatings, 2007, 60(1): 63-68.
- [22] 卢伟. 氟化聚氨酯弹性耐气蚀涂层的组织及性能分析[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2016.
LU WEI. Study on Microstructure and properties of fluorinated polyurethane elastic coating the corrosion[D]. Zhengzhou: North China of Water Resources and Electric Power, 2016.
- [23] 罗向东, 徐坚, 唐文红, 等. 氟化聚氨酯的合成和表征[J]. 高分子通报, 2001(4): 57-63.
LUO Xiang-dong, XU Jian, TANG Wen-hong, et al. Synthesis and characterization of fluoro-modified polyurethane[J]. Polymer bulletin, 2001(4): 57-63.
- [24] DAI J B. A new core-shell type fluorinated acrylic and siliconated polyurethane hybrid emulsion[J]. Journal of coatings technology and research, 2007, 4(3): 283-288.

(上接第 191 页)

- [29] 卫中山. MEVVA 离子注入钛合金抗疲劳制造的基础研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2003.
WEI Zhong-shan. Fundamental research on MEVVA Ion Implantation for anti-fatigue manufacture of titanium alloy[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2003.
- [30] 朱永奎. 纯钛与钛合金及其氮离子注入层的扭动微动行为研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2013.
ZHU Yong-kui. Study on torsional fretting behaviors of pure titanium and titanium alloys and their nitrogen ion implantation layers[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2013.
- [31] ZHAO C, LI W, ZHAO S, et al. Effect of La addition on the microstructure and martensitic transformation of Ni-Ti-La alloys[J]. Vacuum, 2017, 137: 169-174.
- [32] YANG L, LIU C, WEN M, et al. Small atoms as reinforced agent for both hardness and toughness of Group-VIB transition metal films[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 735: 1105-1110.
- [33] SLATER J C. Atomic radii in crystals[J]. The journal of chemical physics, 1964, 41(10): 3199-204.
- [34] 李逢昆. TC18 钛合金表面离子注入 Zr、Cr 元素工艺及改性层力学性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2019.
LI Feng-kun. Study on the process of Zr and Cr implantation and the mechanical properties of implanted layer on the surface of TC18 titanium alloy[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2019.
- [35] TIAN B, YUE W, FU Z, et al. Surface properties of Mo-implanted PVD TiN coatings using MEVVA source[J]. Applied surface science, 2013, 280: 482-488.
- [36] 戴宪军. 300M 钢离子注 Cr 工艺及改性层性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2018.
DAI Xian-jun. Preparation and properties of Cr modification layer on 300M by ion implantation[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2018.
- [37] 吕长乐, 何卫锋, 徐伟胜, 等. 恒定动能 Si_3N_4 颗粒重复冲击不同厚度 TiN/Ti 涂层损伤特征对比分析[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 205-213.
LYU Chang-le, HE Wei-feng, XU Wei-sheng, et al. Comparative analysis of cycling impact damage characteristics of TiN/Ti coatings with different thickness under constant kinetic energy Si_3N_4 particles mode[J]. Surface technology, 2018, 47(12): 205-213.
- [38] ZHANG X, TIAN X B, ZHAO Z W, et al. Evaluation of the adhesion and failure mechanism of the hard CrN coatings on different substrates[J]. Surface and coatings technology, 2019, 364: 135-143.
- [39] CAO X, HE W, LIAO B, et al. Sand particle erosion resistance of the multilayer gradient TiN/Ti coatings on Ti6Al4V alloy[J]. Surface and coatings technology, 2019, 365: 214-21.
- [40] EICHNER D, SCHLIETER A, LEYENS C, et al. Solid particle erosion behavior of nanolaminated Cr_2AlC films[J]. Wear, 2018, 402-403: 187-195.