

45 钢表面 TD-Cr/PVD-CrN 复合涂层磨蚀性能

罗银, 万强, 曹道成, 杨泽华, 李善军, 孟亮, 肖洋轶, 韩明兴

(华中农业大学 工学院, 武汉 420070)

摘要: **目的** 采用热扩散 (TD) 渗金属技术和物理气相沉积 (PVD) 技术对 45 钢表面进行强化, 以提升 45 钢表面硬度和抗磨蚀性能, 延长 45 钢的使用寿命。**方法** 采用热扩散渗金属技术和物理气相沉积技术制备 TD-Cr、PVD-CrN 及 TD-Cr/PVD-CrN (Cr/CrN 复合涂层) 3 种涂层。利用扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 研究涂层的微观形貌、元素分布和物相组成。通过纳米压痕研究涂层的硬度、弹性模量。通过摩擦磨损实验和电化学腐蚀实验, 研究涂层的摩擦性能和腐蚀性能。**结果** TD-Cr、PVD-CrN、TD-Cr/PVD-CrN 3 种涂层的组织结构均致密均匀, 厚度分别为 19.78、1.075、32.24 μm 。TD-Cr/PVD-CrN 涂层的硬度达到 28.7 GPa, 高于其他涂层, 同时, Cr/CrN 复合涂层的弹性模量和弹性恢复能力均优于其他涂层。在盐水环境下, TD-Cr、PVD-CrN、TD-Cr/PVD-CrN 的摩擦因数分别为 0.52、0.38、0.35, 磨损体积分别为 26、0.15、0.05, TD-Cr/PVD-CrN 展现出较好的耐磨性能。在盐水环境下, TD-Cr/PVD-CrN 涂层的抗腐蚀性能略低于 TD-CrN 涂层。**结论** 综合看来, TD-Cr/PVD-CrN 复合涂层可以有效提升 45 钢的表面抗磨蚀能力, 延长其使用寿命。

关键词: 45 钢; TD-Cr/PVD-CrN 涂层; 力学性能; 摩擦磨损; 抗腐蚀性能

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)07-0455-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.07.042

Abrasive Properties of TD-Cr/PVD-CrN Composite Coatings on 45 Steel Surfaces

LUO Yin, WAN Qiang, CAO Dao-cheng, YANG Ze-hua, LI Shan-jun,
MENG Liang, XIAO Yang-yi, HAN Ming-xing

(College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 420070, China)

ABSTRACT: Thermal diffusion (TD) and vapor physical deposition (PVD) are effective means to strengthen metal surface. The surface hardness of metal can be improved by thermal diffusion (TD) chromizing, but the surface roughness of chromizing layer leads to the phenomenon that the wear rate is too high in the friction process, and the existence of metal elements in thermal diffusion chromizing treatment is not conducive to the surface corrosion resistance. The metal nitride coating prepared by vapor phase physical deposition (PVD) has the characteristics of high hardness, wear

收稿日期: 2022-06-10; 修订日期: 2023-02-06

Received: 2022-06-10; Revised: 2023-02-06

基金项目: 国家自然科学基金 (11905082, 51905204); 中央高校基本业务经费 (2662020GXPY002)

Fund: National Natural Science Foundation of China (11905082, 51905204); Basic Operating Funds for Central Universities and Colleges (2662020GXPY002)

作者简介: 罗银 (1998—), 女, 硕士生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: LUO Yin (1998-), Female, Postgraduate, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 万强 (1989—), 男, 副教授, 主要研究方向为表面工程。

Corresponding author: WAN Qiang (1989-), Male, Associate professor, Research focus: surface engineering.

引文格式: 罗银, 万强, 曹道成, 等. 45 钢表面 TD-Cr/PVD-CrN 复合涂层磨蚀性能[J]. 表面技术, 2023, 52(7): 455-463.

LUO Yin, WAN Qiang, CAO Dao-cheng, et al. Abrasive Properties of TD-Cr/PVD-CrN Composite Coatings on 45 Steel Surfaces[J]. Surface Technology, 2023, 52(7): 455-463.

resistance and corrosion resistance, which is suitable to be combined with TD chromizing metal layer to form a low friction, wear resistance and corrosion resistance surface. Among them, CrN coating has stable friction coefficient, high wear and corrosion resistance, and is often used as a surface strengthening coating for easily worn parts.

In this study, thermal diffusion (TD) metallization technology and physical vapor deposition (PVD) technology were used to strengthen the surface of 45 steel, so as to improve the surface hardness and abrasion resistance of 45 steel and prolong the service life of 45 steel. Firstly, the 45 steel substrate was chromized in a vacuum metallizing furnace. The chromizing process was to preheat at 500 °C for 1 h, and heat to 960 °C for 15 h, then cool to 200 °C with the furnace, and cool to room temperature. Then, the CrN coating was deposited on 45 steel and TD-Cr coatings by vacuum multi arc ion plating technology, PVD-CrN coating and TD-Cr/PVD-CrN composite coating were prepared. The current and voltage in the deposition process were 160 A and 20 V, the N₂ content ratio was 40%, the negative bias voltage was 70 V, the deposition temperature was 300 °C, and the deposition time was 1 h. The microstructure, elements and phase composition of the coating were studied by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The hardness and Young's modulus of the coating were studied by nanoindentation. The tribological and corrosion properties of the coating were studied by friction wear tests and electrochemical corrosion tests.

The results showed that the structures of TD-Cr, PVD-CrN, TD-Cr/PVD-CrN coatings were uniform and compact, and their thickness was 19.78 μm, 1.075 μm, 32.24 μm, respectively. The hardness of TD-Cr/PVD-CrN composite coating reached 28.7 GPa, which was higher than that of other coatings. Meanwhile, the Modulus and W_e of TD-Cr/PVD-CrN coating were better than those of other coatings. The friction coefficients of TD-Cr, PVD-CrN, TD-Cr/PVD-CrN were 0.52, 0.38 and 0.35 in salt water environment friction, respectively, and the wear volume were 26, 0.15 and 0.05, respectively. The TD-Cr/PVD-CrN had a good wear resistance. The corrosion resistance of TD-Cr/PVD-CrN was slightly lower than that of CrN coatings in the salt water environment.

As the transition layer, the Cr coating provides a good base film bonding performance, alleviates the stress mismatch problem caused by the excessive hardness difference between 45 steel substrate and CrN coating, so as to give full play to the good mechanical properties of the CrN coating. The CrN coating is combined with the Cr coating to improve the mechanical properties of the coating and reduce the friction coefficient. Overall, TD-Cr/PVD-CrN coating can effectively improve the abrasion resistance of 45 steel and prolong its service life.

KEY WORDS: 45 steel; TD-Cr/PVD-CrN coating; mechanical properties; friction and wear; corrosion resistance

45 钢是一种中碳调质结构钢, 因其价格低廉, 且具有较高的强度和冷热加工性能, 被广泛应用于各种重要的零部件 (如连杆、齿轮、传动轴等) [1-3]。当 45 钢长期服役于高强度的摩擦和潮湿恶劣工况时, 其表面常会出现严重的磨损和腐蚀, 从而缩短其服役寿命, 甚至影响工程安全性。为了提高 45 钢的使用寿命, 需要对其表面进行强化处理。

目前, 关于易损部件的耐磨防护研究主要分为 2 类。一类通过提高材料的整体性能来提高耐磨性能, 比如采用更耐磨的金属材料、陶瓷材料及高分子材料制作耐磨损部件 [4-5]。采用该方法会牺牲材料的塑性和韧性, 导致加工困难, 同时其经济成本较高 [6]。另一类通过制备表面涂层的方法进行强化防护, 该方法在不改变材料成分基础上, 通过在基体表面形成高硬度或抗腐蚀涂层, 赋予其优异的耐磨性能, 可有效保护易磨损部件, 从而延长其使用寿命 [7]。其中, 热扩散 (TD) 渗金属技术和物理气相沉积 (PVD) 技术均是有效的表面强化手段 [8-10]。热扩散渗金属技术应用广泛。吴啸天等 [11] 在 Cr₁₂MoV 钢表面采用 TD 技术

制备了渗钒涂层, 经测试发现, 渗钒涂层的表面硬度相较于基体提升了 6 倍, 耐磨性能也得到提高。苏兴治等 [12] 研究了一种在金属基材料表面使用 TD 法制备碳化物涂层的技术, 探究了涂层性能与各项工艺参数的关系, 并制备了性能优异的碳化铬涂层。由此可知, 通过 TD 渗金属技术可以提高金属表面硬度, 达到耐磨防护效果。由于渗层的表面粗糙度较大, 致使其在摩擦过程中易出现磨损速率过大的问题。除此之外, 在渗金属处理中, 金属元素的存在不利于其表面抵抗腐蚀。Xue 等 [13] 研究表明, Cr 合金涂层的腐蚀程度与 Cr 含量有关, Cr 含量越高, 腐蚀程度越严重。为了进一步增强耐磨和抗腐蚀性能, 需降低渗金属层表面的摩擦因数, 同时形成耐腐蚀保护层。PVD 金属氮化物涂层具有高硬度、耐磨、抗腐蚀等特点, 研究表明 PVD-CrN 涂层具有摩擦因数稳定、耐磨性高和耐腐蚀性能良好等优点 [14-16], 常被用作易磨损部件表面强化涂层, 可有效弥补 TD 渗金属层磨损过快、抗腐蚀能力差等缺陷。由于 PVD-CrN 涂层的硬度较高, 而 45 钢基体相对较软而无法支撑,

导致涂层与基体的结合性能较差^[17]。为了解决该问题, 有研究者采用了结合性能良好的过渡涂层。TD 渗金属技术制备的涂层具有气相沉积技术无可比拟的基膜结合性能^[18], 因此可使用高硬度的 TD-Cr 层作为 CrN 与 45 钢基体之间的过渡层, 有望保证 CrN 在载荷下的变形协调性, 以提升使用过程中的结合性能。综上所述, 可采用 PVD 金属氮化物涂层与 TD 渗金属层复合的方式, 制备低摩擦、耐磨损和抗腐蚀的表面。

文中拟设计一种 TD-Cr/PVD-CrN 复合涂层, 将 PVD-CrN 涂层与 TD-Cr 涂层相结合, 进一步提高涂层的结合性和硬度, 降低摩擦因数, 有效抵抗磨损和腐蚀。采用热扩散渗金属技术和物理气相沉积技术对 45 钢基体进行强化, 制备 TD-Cr、PVD-CrN、TD-Cr/PVD-CrN 3 种涂层, 系统对比其力学性能、摩擦性能及腐蚀性能, 以期 45 钢耐磨蚀强化技术提供科学依据, 延长零部件的使用寿命。

1 实验

1.1 试样制备

采用直径为 40 mm 的 45 钢圆片为基体材料, 用 400[#]、800[#]、1200[#]、1500[#] 的砂纸依次磨去氧化层, 利用抛光机进行抛光后, 使用丙酮和无水乙醇作为清洗剂进行超声波清洗, 并用吹风机烘干。

采用热扩散渗金属技术在真空渗金属炉中对基体进行渗 Cr 处理, 获得 TD-Cr 涂层。具体操作流程: 采用渗铬剂 (主要成分见表 1) 包覆处理好的基体, 并放置在渗铬罐中, 用水玻璃和耐火泥进行密封处理, 然后将渗铬罐置于电阻炉中。渗铬工艺: 在 500 ℃ 下预热 1 h 后, 加热至 960 ℃, 保温 15 h, 然后随炉冷却至 200 ℃, 出炉冷却至室温。刷掉试样表面残余渗铬剂后, 分别使用丙酮和无水乙醇清洗, 清洗后及时吹干。

在多功能气相沉积设备 (Hauzer Fxicoat 850) 中, 采用真空多弧离子镀技术分别在 45 钢和 TD-Cr 涂层表面沉积 CrN 涂层, 制得 PVD-CrN 涂层和 TD-Cr/PVD-CrN 涂层。其中, 制备 PVD-CrN 涂层的具体工艺参数见表 2。

表 1 渗铬剂成分和含量

Tab.1 Composition and content of chromoinizing agents

Composition	Cr ₂ O ₃	Al	NHCl	CuCl	Al ₂ O ₃
Mass fraction/%	10	4	2	1	83

表 2 物理气相沉积工艺参数

Tab.2 Process parameters of physical vapor deposition

Parameter	Current/ Voltage	N ₂ content	Bias	Distance	Temperatru	Time
Value	160 A/20 V	40vol.%	70 V	190 mm	300 ℃	1 h

1.2 方法

采用扫描电镜 (SEM, MIRA3 AMU) 观察涂层的表面和截面形貌, 并通过 SEM 附带的 EDS 能谱仪 (EDS, EDAX genesis7000 EDS system) 测定涂层的截面元素, 分析其变化情况。采用 X 射线衍射分析仪 (XRD, 德国 BRUKER 公司) 分析涂层的物相组成, 扫描范围为 30°~80°。

使用纳米压痕仪 (TTX-NHT2, Anton Paar, Austria) 测试涂层的硬度、弹性模量和塑性变形能力。为了确保数据的准确性, 在每个样品的不同区域随机选取 6 个位置进行测试, 去除最大值和最小值后, 求取平均值, 得到涂层的硬度和弹性模量。在纳米压痕试验中, 压入深度不能超过涂层厚度的 1/10, 尽量减少基体对涂层的影响。

使用摩擦磨损试验平台 (Ret, 美国) 在常温下分别进行干燥摩擦试验和盐水摩擦试验, 对比研究涂层在不同环境下的摩擦学性能。选择直径为 6 mm 的 Si₃N₄ 球作为摩擦副, 往复摩擦位移和速度分别为 5 mm 和 2 mm/s, 往复摩擦长度为 5 mm, 摩擦次数为 3 600 次。在干燥摩擦试验中, 载荷分别为 5 N 和 15 N。在盐水摩擦试验中, 载荷分别为 15 N 和 50 N。盐水为 NaCl (质量分数 3.5%) 溶液。

使用电化学工作站 (CHI660d, 武汉科思特) 进行电化学腐蚀试验, 测试涂层的耐腐蚀性能。其中, 腐蚀溶液为 NaCl (3.5%) 溶液, 电化学阻抗谱的频率范围为 0.005~100 000 Hz; 电化学极化曲线的电位范围为 -1.1~1.3 V, 扫描速率为 0.01 V/s。

2 结果与分析

2.1 涂层截面表征

TD-Cr、PVD-CrN、TD-Cr/PVD-CrN 涂层的截面显微形貌和元素分布如图 1 所示。由图 1a—c 可知, 3 种涂层的厚度依次为 19.78、1.075、32.24 μm。各涂层与基体相比, 其结构更加均匀紧密, 表现出良好的致密性。其中, TD-Cr/PVD-CrN 涂层中无明显分层现象, 说明 TD-Cr 层与 PVD-CrN 层之间结合良好。研究表明, 组织结构致密和具有高结合强度的涂层可以增强抗腐蚀性能^[19], 制备的涂层符合需求。

3 种涂层的截面元素分布如图 1d—f 所示, 上层为扫描选定区域, 分别从黄线所示位置由左向右测定元素含量。由图 1d—f 可知, 3 种涂层均为 Cr-Fe-C 扩散层。TD-Cr 涂层的 Cr 元素含量较高, 沿涂层至基体方向逐渐降低。PVD-CrN 涂层的 Cr 和 N 元素占主要部分, 沿涂层至基体方向 Cr 元素逐渐减少, N 元素变化不明显。因为 PVD-CrN 涂层的厚度远小于 TD-Cr 涂层的厚度, 且 TD-Cr 涂层的表面粗糙度较大, 所以在实际检测时 TD-Cr/PVD-CrN 涂层中 Cr 元素的占比较大, N 元素的占比较小。

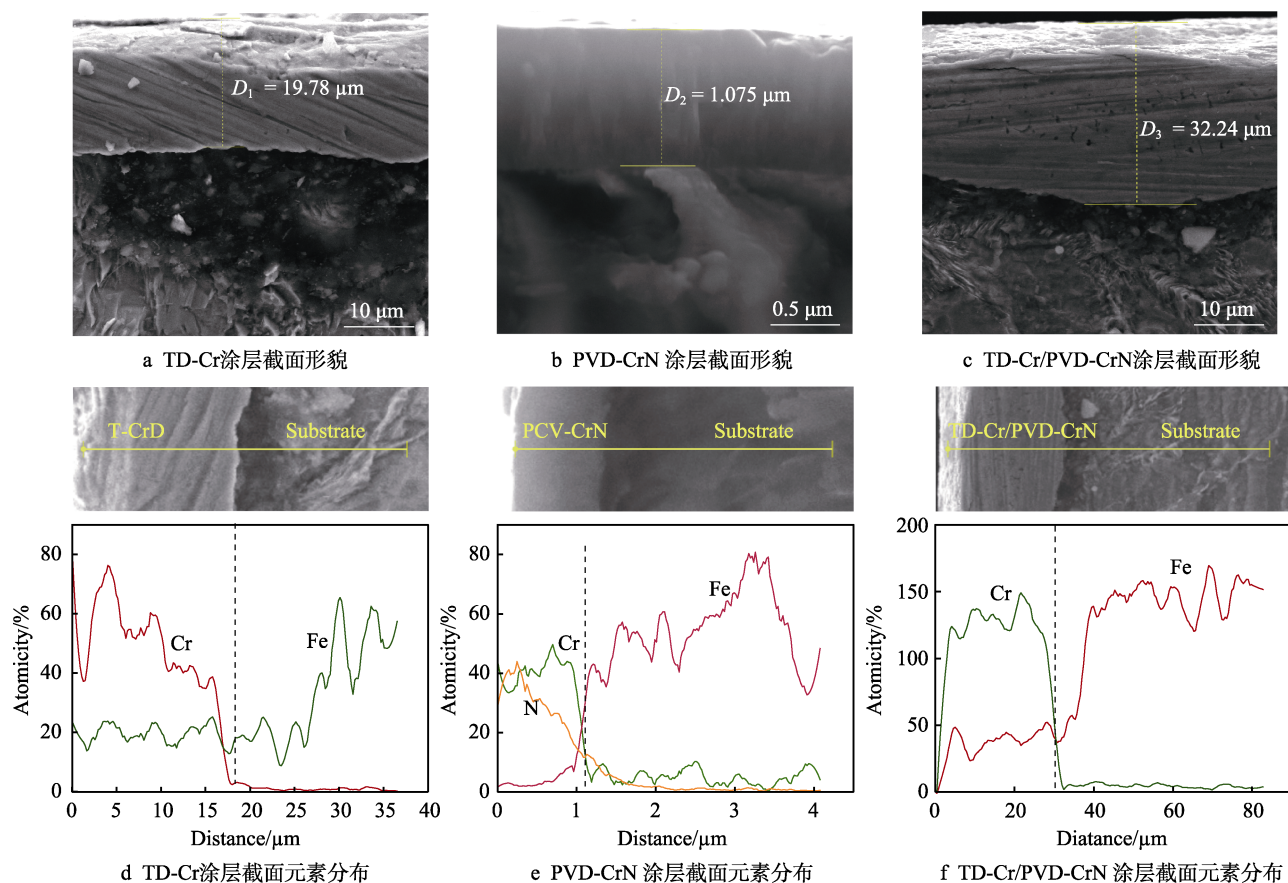


图1 截面显微形貌和元素分布

Fig.1 Cross-sectional morphology and element distribution: a) cross-sectional morphology of TD-Cr coating; b) cross-sectional morphology of PVD-CrN coating; c) cross-sectional morphology of TD-Cr/PVD-CrN coating; d) cross-sectional element distribution of TD-Cr coating; e) cross-sectional element distribution of PVD-CrN coating; f) cross-sectional element distribution of TD-Cr/PVD-CrN coating

为了进一步测定3种涂层的物相成分,对它们进行X射线衍射,3种涂层表面的XRD图谱如图2所示。由图2可知,TD-Cr涂层主要由 Cr_7C_3 相、 Cr_{23}C_6 相、 Fe_3C 相、Fe-Cr相组成,其中强衍射峰 Cr_7C_3 相、 Fe_3C 相、Fe-Cr相分别在 38° 、 41° 、 44.5° 处出现。这是由于碳铬化合物的生成分为2个过程,首先氧化铬与催渗剂发生反应,生成氯化铬,然后氯化铬与45钢表面的Fe原子进行置换反应,生成活性原子,并

渗入钢件表面与C原子反应,生成碳铬化合物。此外,这2种碳化物中的部分Cr原子也可以被原子取代,形成 Fe_3C 。PVD-CrN涂层分别在 37.5° 、 65.5° 、 76° 处出现特征峰CrN相,在 45° 处出现Fe相,可见涂层主要由CrN相组成,沉积质量良好。TD-Cr/PVD-CrN涂层的特征峰由TD-Cr涂层与PVD-CrN涂层综合而成,但是特征峰的强度较弱。这是由于经渗Cr处理后,涂层的表面自由能与45钢的表面自由能不同,导致相的择优生长方向不同^[20]。

2.2 涂层的力学性能分析

采用纳米压痕技术测定涂层的弹性模量和纳米硬度,以表征涂层的力学性能。通过加载卸载曲线,获得涂层的塑性变形能力。为了避免表面粗糙度和基体软化的影响,依据thumb原则,将涂层深度范围7%~15%的平均值作为硬度。3种涂层的纳米硬度和弹性模量随载荷压入深度的变化曲线和加载卸载曲线如图3所示。由图3可知,PVD-CrN涂层纳米硬度为21.3 GPa,TD-Cr涂层纳米硬度为23.9 GPa。TD-Cr涂层的硬度较大,其原因在于渗剂中的铬原子与从45钢基体中扩散出来的C和N元素在材料表面发生了化学反应,生成了 Cr_{23}C_6 和 Cr_7C_3 等硬质碳

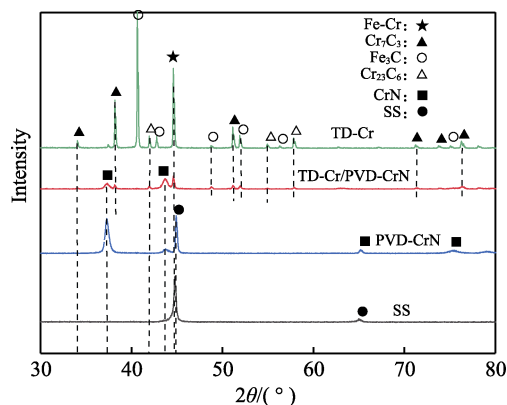


图2 3种涂层和基体的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of three coatings and substrates

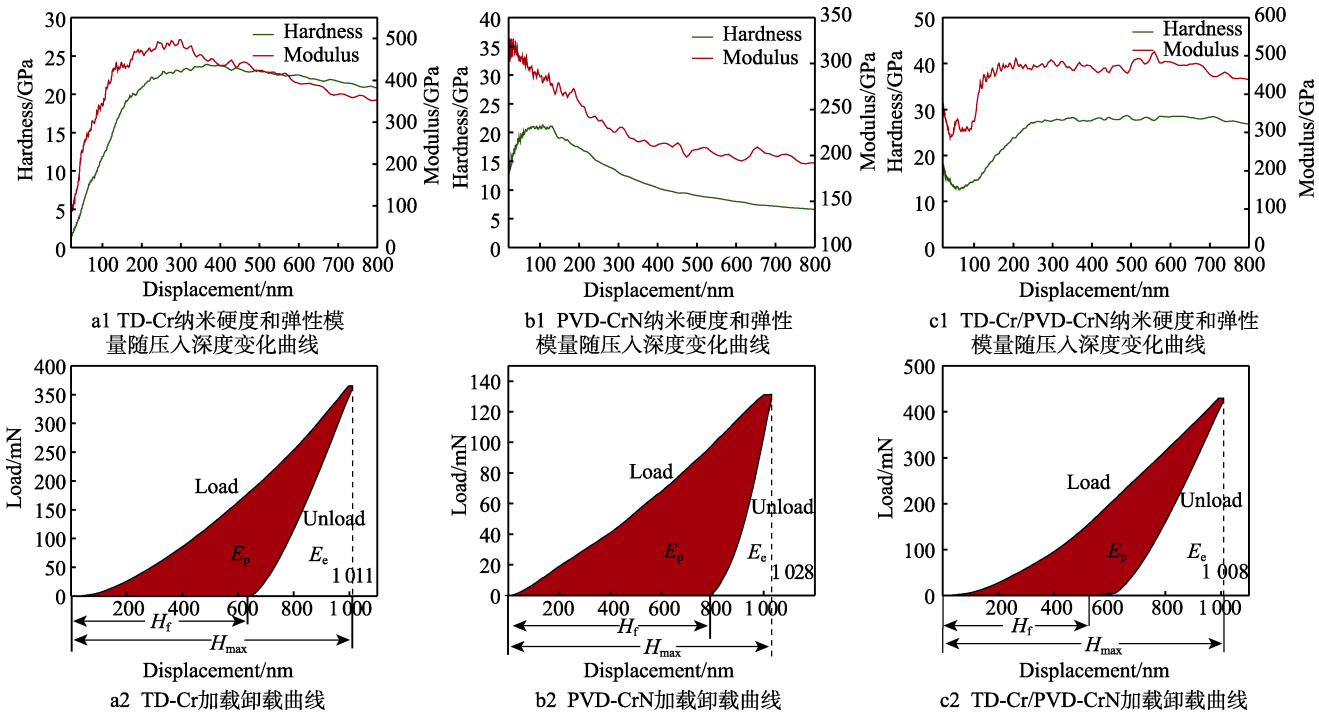


图 3 纳米硬度与弹性模量图 (左) 和加载卸载图 (右)

Fig.3 Diagram of Nanohardness and Young's modulus (left) and loading and unloading (right): a1) curve of hardness and elastic modulus of TD-Cr nanometer with pressing depth; a2) TD-Cr loading and unloading curve; b1) curve of hardness and elastic modulus of PVD-CrN nanometer with pressing depth; b2) PVD-CrN loading and unloading curve; c1) curve of hardness and elastic modulus of TD-Cr/PVD-CrN nanometer with pressing depth; c2) TD-Cr/PVD-CrN loading and unloading curve

化铬^[21-22]。值得注意的是, TD-Cr/PVD-CrN 涂层的硬度为 28.7 GPa, 这是因为 TD-Cr 涂层作为 CrN 涂层与 45 钢基体的过渡层, 为 CrN 涂层起到了支撑作用^[23-24], 不再受到软基体 45 钢的影响, 从而大大提高了整体硬度。

3 种涂层的纳米压痕力学参数见表 3。其中, W_e 为弹性回复能力指标, H_{max} 和 H_f 为最大压入深度和卸载残留深度, 其计算见式 (1)。

$$W_e = \left(1 - \frac{H_f}{H_{max}}\right) \times 100\%$$

(1)

能量耗散系数 $K_d = E_p/E_t$, E_p 为塑性变形能 (J), E_e 为弹性变形能 (J)。 E_t 为总变形能 (J), $E_t = E_p + E_e$ 。计算得到 TD-Cr、PVD-CrN、TD-Cr/PVD-CrN 涂层的弹性模量分别为 497.44、326.94、510.77 GPa, K_d 分别为 60.4%、81.1%、57.3%, W_e 分别为 37.6%、23.4%、48%。

由前面可知, TD-Cr/PVD-CrN 涂层的硬度相对最高。一般而言, 高硬度涂层的自身韧性较低, 在摩

擦磨损过程中容易发生脆性断裂, 因此提升高硬度涂层的韧性可增强抵抗由结构缺陷导致应力积累形成裂纹的能力^[25-26]。由表 3 可知, TD-Cr/PVD-CrN 涂层的弹性模量和弹性恢复能力远高于 PVD-CrN 涂层, 略高于 TD-Cr 涂层。这说明 PVD-CrN 涂层因为硬度原因导致其弹性模量相对较低、抵抗塑性变形能力较差, 而 TD-Cr 涂层抵抗变形的能力良好, 因此将 TD-Cr 涂层作为过渡层制备 PVD-CrN 涂层。这样不仅弥补了 PVD-CrN 涂层抵抗变形能力较差的问题, 同时也使 PVD-CrN 涂层不再受到 45 钢基体的限制, 展现出高硬度的优点。

2.3 涂层的摩擦磨损性能

3 种涂层的摩擦因数如图 4 所示, 其中 L 表示盐水环境。涂层的摩擦因数越小, 耐摩擦性能越好。由图 4 可知, 3 种涂层的摩擦因数均随着载荷的增大而增大。当载荷均为 15 N 时, TD-Cr 涂层在盐水环境中的摩擦因数增大, PVD-CrN 涂层和 TD-Cr/PVD-CrN 涂层在盐水环境中的摩擦因数反而降低, 说明后 2 种涂层受到盐水润滑的影响。其中, TD-Cr/PVD-CrN 涂层受盐水润滑的影响最明显, 继续测试其在高载荷 50 N 下的摩擦性能, 发现 PVD-CrN 和 TD-Cr/PVD-Cr 涂层的摩擦因数相同。在低载荷的干燥环境下, TD-Cr/PVD-CrN 涂层的耐磨性较好。在中载荷的干燥环境下, TD-Cr 涂层更占优势。在盐水条件下, TD-Cr/PVD-CrN 涂层的耐磨性能最优秀。这是因为 PVD-CrN 涂层具有自润滑特性^[27], 同时

表 3 3 种涂层的纳米压痕力学参数
Tab.3 Nanoindentation mechanical parameters of three coatings

Sample	Hardness/GPa	Modulus/GPa	K_d /%	W_e /%
TD-Cr	23.9	497.44	60.4	37.6
PVD-CrN	21.3	326.94	81.1	23.4
TD-Cr/PVD-CrN	28.7	510.77	57.3	48

TD-Cr/PVD-CrN 涂层中的 CrN 涂层受到 Cr 涂层的影响,其表面形貌和相生长方向与在 45 钢基体上沉积不同,所以在盐水环境下 TD-Cr/PVD-CrN 涂层具有良好的耐磨性能。此外,TD-Cr/PVD-CrN 涂层因 CrN 涂层的表面粗糙度较低,能够在其表面形成完整连续的水膜,使其盐水润滑性能大幅提升。

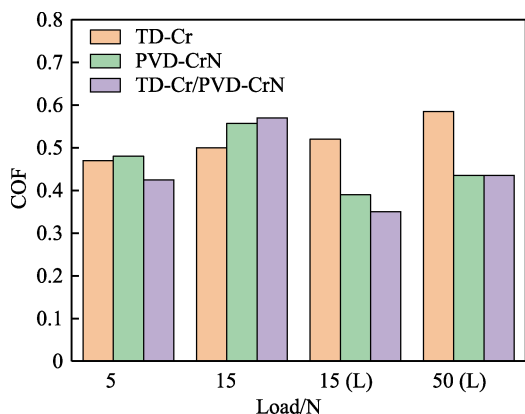


图4 涂层的摩擦因数
Fig.4 Friction coefficient of coatings

取多个试验条件,干燥环境下载荷为 15 N,盐水润滑状态下载荷为 15 N 和 50 N 的涂层样品,测得涂层的表面形貌数据,并对磨痕部分积分,求取平均值,获得磨损体积。磨损后涂层的表面形貌和磨损体积如图 5 所示,可以看出,盐水环境对 TD-Cr 涂层有一定的润滑作用,相对而言,其磨损体积远大于其他涂层,耐磨性能相对较差。PVD-CrN 涂层和 TD-Cr/PVD-CrN 涂层在干燥环境、载荷为 15 N 的情况下,磨损体积相同。在盐水润滑和载荷为 15 N 的条件下,TD-Cr/PVD-CrN 涂层的耐磨性能最优。在高载荷 50 N 的情况下,由于 TD-Cr 涂层的表面粗糙度较大,导致其复合涂层磨损较严重。PVD-CrN 涂层和 TD-Cr/PVD-CrN 复合涂层在人工盐水中的性能均较优异,这与摩擦因数结果一致,互相佐证。

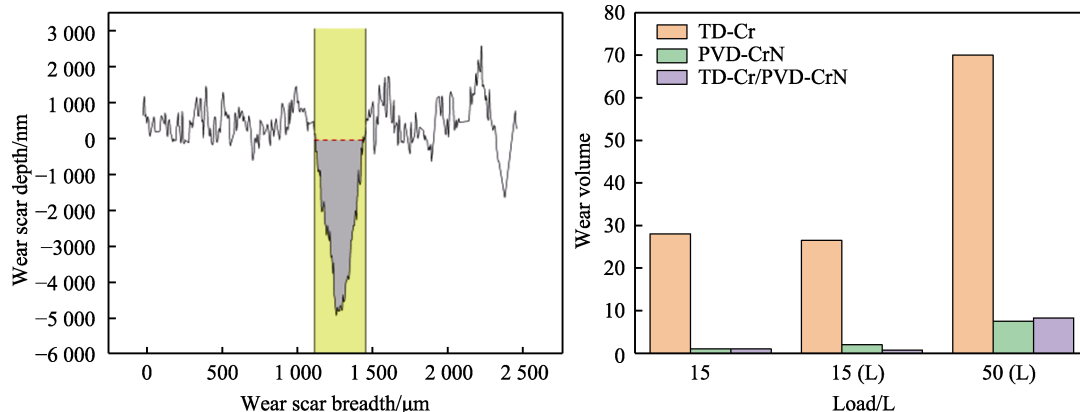


图5 涂层表面形貌 (a) 和磨损体积 (b)
Fig.5 Surface topography (a) and wear volume (b) of coatings

2.4 涂层电化学腐蚀行为

TD-Cr、PVD-CrN、TD-Cr/PVD-CrN 3 种涂层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的极化曲线如图 6 所示。从图 6 可以发现,3 种涂层的阳极极化曲线均未出现钝化区。这是由于腐蚀产物在涂层表面覆盖较少,无法形成钝化膜等物质。对 TD-Cr、PVD-CrN、TD-Cr/PVD-CrN 3 种涂层的阴极极化曲线和阳极极化曲线进行拟合,拟合直线的交点即为涂层的自腐蚀电位和腐蚀电流密度,结果如表 4 所示。涂层的耐腐蚀性可以通过自腐蚀电位和腐蚀电流密度来表征,涂层的自腐蚀电位越高,其腐蚀倾向越低,腐蚀电流密度越小,耐腐蚀性能越好^[27]。由表 4 可知,3 种涂层的腐蚀电位依次为 -832、-825、-707 mV,TD-Cr/PVD-CrN 涂层的自腐蚀电位最高,所以其腐蚀倾向最低,TD-Cr 和 PVD-CrN 涂层的腐蚀倾向稍高。TD-Cr 涂层的腐蚀电流密度和腐蚀速度最大,PVD-CrN 涂层的腐蚀电流密度和腐蚀速度最小,所以 TD-Cr 涂层的耐腐蚀性能最差,PVD-CrN 涂层的耐腐蚀性能最好。综上可知,3 种涂层的耐腐蚀性能由高到低依次为 PVD-CrN 涂层、TD-Cr/PVD-CrN 涂层、TD-Cr 涂层。

为了进一步分析 3 种涂层表面的电动力学过程,对其进行了阻抗谱 (EIS) 测试,并对涂层用等效电路进行拟合。3 种涂层的 Nyquist 图如图 7 所示,可以看出,阻抗谱的特征为高频圆弧加低频斜线,PVD-CrN 涂层的容抗弧直径明显大于 TD-Cr 和 TD-Cr/PVD-CrN 涂层的容抗弧直径。容抗弧直径越大,表明涂层的耐腐蚀性能越好^[28],可见 PVD-CrN 涂层的耐腐蚀性能优于其他 2 种涂层。

3 种涂层的拟合等效电路模型如图 8 所示。可以看出,TD-Cr、PVD-CrN、TD-Cr/PVD-CrN 涂层只有 1 个时间常数。其中, R_s 表示溶液电阻, R_p 表示导电涂层的电阻,CPE 为常相角元件,表示涂层的电容。

通过 Zview 软件拟合得到阻抗参数,如表 5 所示。TD-Cr、PVD-CrN、TD-Cr/PVD-CrN 3 种涂层的电阻

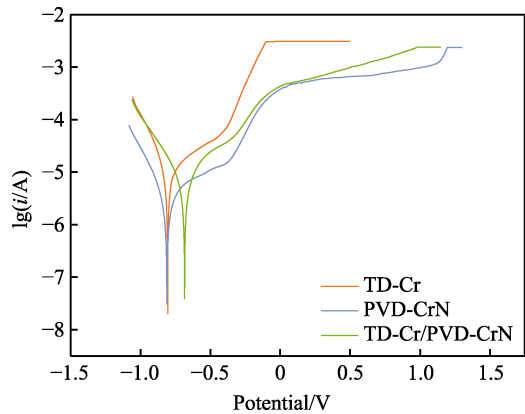


图 6 3 种涂层的极化曲线
Fig.6 Polarization curves of three coatings

表 4 3 种涂层在 NaCl 溶液中动电位极化测试结果
Tab.4 Potentiodynamic polarization test results of three coatings in NaCl solution

Sample	E_{cor}/mV	$J_{\text{cor}}/(10^{-4} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$V_{\text{cor}}/(10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1})$
TD-Cr	-832	56.2	54.5
PVD-CrN	-825	9.33	5.74
TD-Cr/PVD-CrN	-707	17.8	13.1

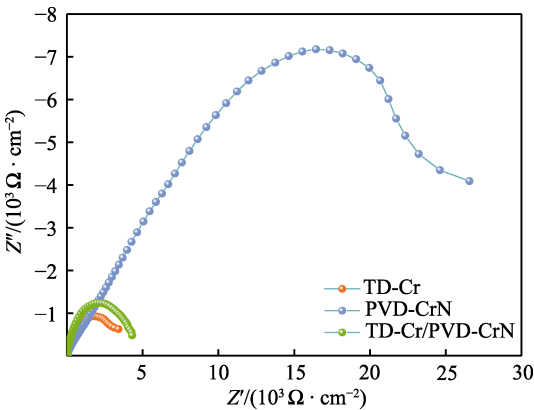


图 7 3 种涂层的电化学阻抗谱
Fig.7 Electrochemical impedance spectra of three coatings

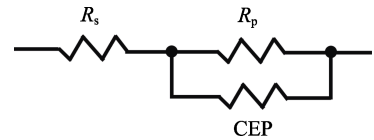


图 8 拟合等效电路模型
Fig.8 Model of fitting equivalent circuit

表 5 3 种涂层的阻抗参数
Tab.5 Impedance parameters of three coatings

Sample	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE-T/ $(10^{-5} \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	CPE-P/ $(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
TD-Cr	4.57	11.0	0.81	242.8
PVD-CrN	32.55	1.62	0.55	3 344.0
TD-Cr/PVD-CrN	1.42	6.56	0.94	144.2

(R_p) 分别为 242.8、3 344.0、144.2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。阻抗越大, 涂层表现出的耐腐蚀性能越好。PVD-CrN 涂层的阻抗最大, 说明其耐腐蚀性能最好, TD-Cr 涂层和 TD-Cr/PVD-CrN 涂层的耐腐蚀性能稍差。EIS 拟合等效电路结果符合极化曲线分析。

电化学腐蚀后 3 种涂层的表面形貌如图 9 所示, 3 种涂层在 NaCl 溶液条件下均发生了不同程度的选择性腐蚀。涂层的腐蚀坑越少, 涂层对基体的物理屏蔽作用越好, 耐腐蚀性能越好。通过观察发现, TD-Cr 涂层表面的腐蚀坑最多, TD-Cr/PVD-CrN 涂层表面的腐蚀坑次之, PVD-CrN 涂层表面的腐蚀坑最少。这是由于在 45 钢表面渗 Cr 后, 其表面粗糙度增加, 导致其上的 PVD-CrN 涂层并未完全包裹 TD-Cr 涂层, 致使 TD-Cr/PVD-CrN 涂层的耐腐蚀性能低于 PVD-CrN 涂层。这也印证了前面极化曲线和交流阻抗谱的结论: PVD-CrN 涂层具有较好的耐腐蚀性能。为了提高 TD-Cr/PVD-CrN 涂层的耐腐蚀性能, 可以先对 TD-Cr 涂层进行抛光, 然后再沉积 PVD-CrN 涂层。此方法能够让 PVD-CrN 涂层更好地包裹 TD-Cr 涂层和基体, 使 TD-Cr/PVD-CrN 涂层具备良好的耐腐蚀性能。

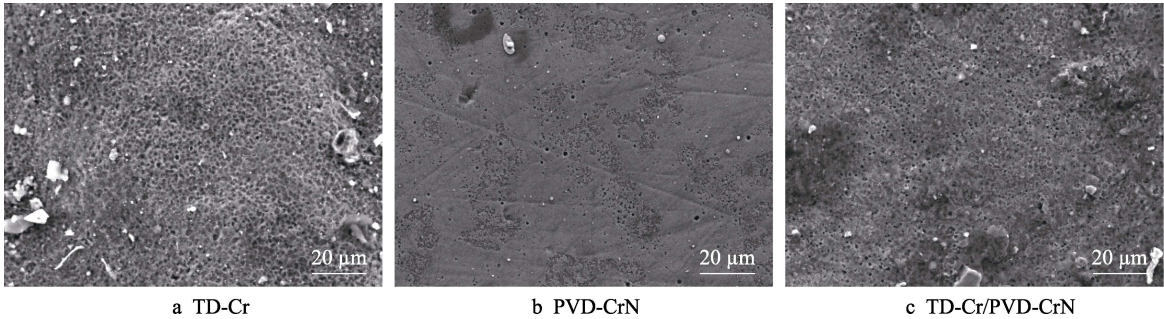


图 9 3 种涂层的腐蚀形貌
Fig.9 Corrosion morphology of three coatings

3 结论

1) 采用热扩散渗金属技术在 45 钢表面渗 Cr

作为过渡层, 在此基础上使用气物理气相沉积技术制备 CrN 涂层。所制备的 TD-Cr/PVD-CrN 复合涂层的微观组织致密均匀, 主要由 Cr_xC_y 、CrN 组成。其中, Cr_xC_y 的生成依赖于 Cr 元素向金属内部扩散和 C 元素

的结合。

2) 通过纳米压痕测试, 结果表明, TD-Cr/PVD-CrN 复合涂层的硬度达到 28.7 GPa, 且 TD-Cr/PVD-CrN 复合涂层的 W_c 较大, 显示出良好的塑韧性。原因在于渗 Cr 涂层作为过渡层, 缩小了 45 钢基体与 CrN 涂层之间硬度的巨大差异。

3) TD-Cr 涂层的载荷适用范围很窄, 在盐水中的耐磨性能较差。相较而言, PVD-CrN 涂层和 TD-Cr/PVD-CrN 涂层的应用范围较广泛, TD-Cr/PVD-CrN 涂层的耐磨性能更好。尤其是在载荷为 15 N 的盐水环境下, TD-Cr/PVD-CrN 的摩擦因数仅为 0.35, 其磨损体积为 PVD-CrN 涂层的 1/3, 展现出优异的海水环境抗磨损性能。

4) 电化学试验结果表明, TD-Cr/PVD-CrN 复合涂层具有最高的腐蚀电位和最小的腐蚀电流, 但 EIS 阻抗测试表明, PVD-CrN 涂层的阻抗最大, 且表面腐蚀坑最少。

综上所述, TD-Cr/PVD-CrN 复合涂层具有高硬度、耐摩擦、抗腐蚀特点, 可以有效延长 45 钢的服役寿命。

参考文献:

- [1] 蒋三生, 梁立帅, 舒凤远. 45 钢表面激光熔覆 Co 基合金覆层工艺优化[J]. 材料导报, 2020, 34(S1): 448-451.
JIANG San-sheng, LIANG Li-shuai, SHU Feng-yuan. Process Optimization of Laser Cladding Co-Based Alloy Cladding Layer on 45 Steel Surface[J]. Materials Reports, 2020, 34(S1): 448-451.
- [2] 陈菊芳, 李小平, 薛亚平. 45 钢表面激光熔覆 Fe901 合金的摩擦磨损性能[J]. 中国激光, 2019, 46(5): 326-334.
CHEN Ju-fang, LI Xiao-ping, XUE Ya-ping. Friction and Wear Properties of Laser Cladding Fe901 Alloy Coating on 45 Steel Surface[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(5): 326-334.
- [3] 曹金龙, 杨学锋, 王守仁, 等. 45 钢表面激光熔覆 Ni60-TiC 陶瓷涂层的耐磨耐蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(2): 611-617.
CAO Jin-long, YANG Xue-feng, WANG Shou-ren, et al. Wear and Corrosion Resistance of Laser Cladding Ni60-TiC Ceramic Coating on 45 Steel Surface[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(2): 611-617.
- [4] 陈伟, 张洋, 朱文凯, 等. 无醛装饰纸贴面豆胶胶合板的工艺研究[J]. 包装工程, 2021, 42(3): 87-92.
CHEN Wei, ZHANG Yang, ZHU Wen-kai, et al. Technology of Formaldehyde Free Decorative Paper Overlaying Faced Bean Glue Plywood[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(3): 87-92.
- [5] 侯书增, 鲍崇高, 韩建东, 等. 钢结硬质合金/中铬钢复合材料的磨料磨损性能[J]. 材料保护, 2019, 52(4): 20-25.
HOU Shu-zeng, BAO Chong-gao, HAN Jian-dong, et al. Abrasive Wear Behavior of Steel Bonded Carbide/Medium Cr Steel Composite[J]. Materials Protection, 2019, 52(4): 20-25.
- [6] 张新杰. 等离子熔覆耐磨减摩 Ni 基复合涂层研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2018: 61-72.
ZHANG Xin-jie. Study on Wear-Resistant and Antifriction Ni-Based Composite Coating by Plasma Cladding[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2018: 61-72.
- [7] 欧忠文, 莫金川. 先进表面及先进表面处理技术[C]//第十二届全国表面工程·电镀与精饰年会暨 2014(重庆)国际表面工程论坛, 2014: 5.
OU Zhong-wen, MO Jin-chuan. Advanced Surface and Advanced Surface Treatment Technology[C]// The 12th National Surface Engineering·Electroplating and Finishing Annual Conference and 2014(Chongqing) International Surface Engineering Forum, 2014: 5.
- [8] 郭公毅, 陈玉莉. 化学汽相沉积及其应用[J]. 化学通报, 1983, 46(4): 29-36.
GUO Gong-yi, CHEN Yu-li. Chemical Vapor Deposition and Its Application[J]. Chemistry, 1983, 46(4): 29-36.
- [9] 童洪辉. 物理气相沉积硬质涂层技术进展[J]. 金属热处理, 2008, 33(1): 91-93.
TONG Hong-hui. Development for Hard Coatings by Physical Vapour Deposition Technology[J]. Heat Treatment of Metals, 2008, 33(1): 91-93.
- [10] 周定为, 韩杰, 袁渭康. 金属有机化合物化学气相沉积含钛硬质涂层的性能研究[J]. 华东化工学院学报, 1990, 16(4): 370-375.
ZHOU Ding-wei, HAN Jie, YUAN Wei-kang. Characteristic Study of Hard Coatings Containing Titanium Prepared by Metallo-Organic Chemical Vapour Deposition[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1990, 16(4): 370-375.
- [11] 吴啸天, 薛屹, 张进, 等. Cr₁₂MoV 钢粉末 TD 渗钒层的显微结构及性能[J]. 金属热处理, 2018, 43(2): 101-106.
WU Xiao-tian, XUE Qi, ZHANG Jin, et al. Microstructure and Properties of VC Coating on Cr₁₂MoV Steel by TD Powder Vanadinizing[J]. Heat Treatment of Metals, 2018, 43(2): 101-106.
- [12] 苏兴治. 金属基材料表面氟化物熔盐热扩散法制备碳化物涂层的研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海应用物理研究所), 2018: 69-74.
SU Xing-zhi. Formation of Carbide Coatings on Steels' Surface by Thermal Diffusion (TD) Processes in Fluoride Molten Salts[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, 2018: 69-74.
- [13] XUE Wan-dong, YANG Xin-mei, YE Xiang-xi, et al. Effects of Silicon Carbide on the Corrosion of Metallic Materials in Molten LiF-NaF-KF Salt[J]. Corrosion Science, 2018, 143: 157-165.
- [14] 何诗敏, 何世斌, 陈震彬, 等. 电弧离子镀制备 TiN、CrN、TiCN、AlTiN 和 TiSiN 涂层性能研究[J]. 装备制

- 造技术, 2020(8): 40-44.
- HE Shi-min, HE Shi-bin, CHEN Zhen-bin, et al. Properties of TiN, CrN, TiCN, AlTiN and TiSiN Coatings Deposited by Cathodic Arc Ion Plating[J]. Equipment Manufacturing Technology, 2020(8): 40-44.
- [15] 钟厉, 龙永杰, 韩西. 刀具表面磁控溅射 CrN 涂层及其耐磨性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 151-156.
- ZHONG Li, LONG Yong-jie, HAN Xi. Preparation and Wear Resistance Properties of CrN Coating by Magnetron Sputtering on Tool Surface[J]. Surface Technology, 2018, 47(10): 151-156.
- [16] 冶艳, 尚魁平, 鲍明东, 等. CrN 硬质镀层对磨热固性塑料的摩擦学行为研究[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 27-29.
- YE Yan, SHANG Kui-ping, BAO Ming-dong, et al. Study on Tribological Behavior of CrN Hard Film Against Thermosetting Plastics[J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 27-29.
- [17] ZHANG Xin, TIAN Xiu-bo, ZHAO Zhi-wei, 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.
- [18] 张先龙, 高盛. 冲压模表面强化处理技术和应用[J]. 模具制造, 2012, 12(12): 76-79.
- ZHANG Xian-long, GAO Sheng. The Surface Treatment Technology and Appliances of Stamping Die[J]. Die & Mould Manufacture, 2012, 12(12): 76-79.
- [19] OU Y X, OUYANG X P, LIAO B, et al. Hard yet Tough CrN/Si₃N₄ Multilayer Coatings Deposited by the Combined Deep Oscillation Magnetron Sputtering and Pulsed Dc Magnetron Sputtering[J]. Applied Surface Science, 2020, 502: 144168.
- [20] 勾荣年, 尚伦霖, 曹学乾, 等. TiN/H-DLC 薄膜的制备及其性能研究[J]. 真空与低温, 2021, 27(5): 430-438.
- GOU Rong-nian, SHANG Lun-lin, CAO Xue-qian, et al. Study on Preparation and Characterization of TiN/H-DLC Films[J]. Vacuum and Cryogenics, 2021, 27(5): 430-438.
- [21] PING Jing, CUI Xue-jun, PU Ji-bin, et al. Structural, Tribological and Corrosion Properties of Plasma Nitrided-Chromized-316L Stainless Steel in Air and Artificial Seawater[J]. Surface Topography: Metrology and Properties, 2020, 8(1): 015005.
- [22] YANG Li-jun, YU Hai-jun, JIANG Li-jun, et al. Improved Anticorrosion Properties and Electrical Conductivity of 316L Stainless Steel as Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell by Lower Temperature Chromizing Treatment[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(9): 2810-2814.
- [23] 王冰莹, 袁霄梅, 王文慧. 双层辉光等离子表面共渗 Cr-Ni-Mo-Co 工艺研究[J]. 表面技术, 2012, 41(1): 83-85.
- WANG Bing-ying, YUAN Xiao-mei, WANG Wen-hui. Double Glow Plasma Surface Metallurgy Cr-Ni-Mo-Co Technology Research[J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 83-85.
- [24] EZAZI M A, QUAZI M M, ZALNEZHAD E, et al. Enhancing the Tribo-Mechanical Properties of Aerospace AL7075-T6 by Magnetron-Sputtered Ti/TiN, Cr/CrN & TiCr/TiCrN Thin Film Ceramic Coatings[J]. Ceramics International, 2014, 40(10): 15603-15615.
- [25] BELIARDOUH N E, BOUZID K, NOUVEAU C, et al. Tribological and Electrochemical Performances of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN Multilayer Coatings Deposited by RF Magnetron Sputtering[J]. Tribology International, 2015, 82: 443-452.
- [26] 田新峰, 叶立渊. 表面处理技术在汽车冲压模具上的应用和经验总结[J]. 汽车工艺与材料, 2020(8): 61-68.
- TIAN Xin-feng, YE Li-yuan. Application of Surface Treatment Technology in Automotive Stamping Die and Summary of Experience[J]. Automobile Technology & Material, 2020(8): 61-68.
- [27] ZHANG S, WANG hui li, ONG S E, et al. Hard yet Tough Nanocomposite Coatings—Present Status and Future Trends[J]. Plasma Processes and Polymers, 2007, 4(3): 219-228.
- [28] 张雪. CrN 基纳米复合涂层的制备及性能研究[D]. 南昌: 江西科技师范大学, 2020: 37-39.
- ZHANG Xue. Preparation and Properties of CrN Based Nanocomposite Coatings[D]. Nanchang: Jiangxi Normal University of Science and Technology, 2020: 37-39.

责任编辑: 彭颀