

TC4 表面等离子沉积 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 涂层及性能分析

杨凯¹, 黄洁雯², 刘杰¹, 姜枫¹, 郭凡¹, 马存强¹

(1. 首都航天机械有限公司, 北京 100076; 2. 南京理工大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210094)

摘要:利用阴极等离子电解沉积技术在 Ti6Al4V 表面制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 减磨耐蚀复合涂层。利用 XRD、SEM、DES 等检测手段分析了脉冲电压对复合涂层的形貌、物相组成及涂层摩擦学/腐蚀性能的影响。结果表明,随着电压的升高,涂层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 硬质相的质量分数增加,但涂层表面粗糙度和孔径增大,导致 MoS_2 的质量分数先增加然后下降。在干滑擦磨损试验中,300 V 以下的试样摩擦系数和磨损率最低,过高电压不利于耐磨性能的提高。腐蚀测试表明涂层样品比未处理的样品具有更好的耐腐蚀性。

关键词:阴极等离子电解沉积;氧化铝;二硫化钼;复合涂层;摩擦学性能

中图分类号:TH117.1 **文献标志码:**B **文章编号:**1671-5276(2019)04-0058-04

Performance Analysis of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ Coating on TC4 Fabricated by CPED

YANG Kai¹, HUANG Jiewen², LIU Jie¹, JIANG Feng¹, GUO Fan¹, MA Cunqiang¹

(1. Capital Aerospace Machinery Co., Ltd., Beijing 100076, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ composite coatings are produced on TC4 alloy by cathodic plasma electrolytic deposition. The effect of pulse voltage on morphology, phase compositions and tribological/corrosion properties of the coatings is analyzed by XRD, SEM, DES etc. detecting means. The results show that with the increase of the voltage, the mass fraction of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hard phase in coating increase, but the surface roughness and diameter of pore on the coating became larger, thus making the mass fraction of MoS_2 increase first and then decrease. In dry sliding wear tests, the friction coefficient and wear rate of the sample treated under 300 V are the lowest. Over voltage is not favorable to improving the wearing resistance. The results of corrosion tests show that the corrosion resistance of the coated samples is better than that of the untreated samples.

Keywords: CPED; Al_2O_3 ; MoS_2 ; composite coating; wear resistance

0 引言

钛合金因其强度高、耐腐蚀性好被广泛应用于汽车、航空工业、海洋开采等领域,但其表面硬度低、摩擦系数高、耐磨性差等不足制约了其更广泛应用,由此刺激了钛合金表面处理技术的发展^[1]。为了改善其摩擦学性能和抗腐蚀性能,世界范围内已开发出表面热处理(碳氮共渗、氮碳共渗)、PVD 涂层、PEO 涂层、等离子喷涂技术^[2-3]等多种表面处理技术。

在众多表面处理方法中,阴极等离子体电解沉积(CPED)作为新型沉积方法发展迅速。与其他等离子沉积技术不同,阴极等离子体电解沉积过程发生在暴露在大压力下的液体基体中,阴极等离子体被限制在由液相包围的蒸气鞘中^[4],因此它可以在复杂几何部件的表面上制备厚度均匀的涂层。该工艺具有高沉积速率、涂层致密等优点,可以在金属基底上制备金属^[5-7]、金刚石^[8-11]、碳化物^[12]、氮化物^[13]和氧化物涂层^[14-16]。

本文通过阴极等离子电解沉积的方式在 TC4 基体表面制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 复合涂层,以期达到减磨抗蚀保护基

体的效果,研究脉冲电压值对涂层的表面形貌及截面形貌、涂层厚度、元素分布、物相组成的影响,并选取部分试样进行性能测试。

1 试验材料与方法

1.1 试样准备

试验选用材料为 Ti6Al4V 钛合金,样品尺寸为 20 mm×10 mm×3 mm,经砂纸磨光,丙酮溶液和去离子水超声清洗。

1.2 PECVD

石墨板为阳极,样品为阴极,浸入预先配置的电解液中处理。电解液以 0.5 mol/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -乙醇溶液为基,添加颗粒 MoS_2 (20 g/L)。以脉冲直流电源为工作电源,占空比为 20%,频率为 50 Hz,处理时间为 1 h。实验过程中采用电磁搅拌使溶液均匀,并利用循环水进行冷却,控制电解液温度低于 60 °C。

1.3 涂层性能分析

不同电压下制备涂层的相组采用西门子 Bruker D8 X 射线衍射仪 ($\text{CoK}\alpha\lambda=0.17897\text{ nm}$) 获得的 XRD 光谱进行分析。使用扫描电子显微镜 (SEM FEI Quanta 250F) 来研究涂层的表面和横截面形态。运用 UMT 微纳米划痕检测仪 (4 mm 直径的氮化硅陶瓷球) 来检测涂层耐磨性, 载荷为 2 N, 冲程长度为 5 mm, 振荡频率为 5 Hz, 时间为 30 min。运用 CHI60 电化学工作站来测量短期内的耐蚀性, 采用 3.5 wt.% 的 NaCl 溶液作为腐蚀介质, 扫描速度 0.5 mV/s, 测试 10 min 以得到稳态开路电位和塔菲尔极化曲线。

2 结果分析

2.1 物相分析

在不同电压下制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 涂层的 XRD 谱图如图 1 所示, 可以看到涂层物相以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 MoS_2 为主要组成部分, 其中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主要物相。

经过计算, 在 200 V、250 V、300 V、350 V 下制备的涂层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的质量分数是不同的, 分别约为 13%、32%、54%、71%。随着电压的升高, 涂层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 逐渐增加, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 逐渐减少。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一种稳定的高熔点、高硬度的氧化铝相, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一种亚稳相, 可以通过加热温度在 800 °C ~ 1200 °C 之间转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。可以得出这样的结论: 等离子体在样品基板周围产生高温, 并且温度足够高, 导致 Al_2O_3 相由 $\gamma\rightarrow\alpha$ 转变, 并且升高放电电压可以获得更高的温度以产生更硬的涂层。

另外, 在 $2\theta=15^\circ$ 时可以观察到明显的差异, 说明这些样品中 MoS_2 的含量并不相同。在 200 V 下处理的样品几乎没发现 MoS_2 的存在, 但是在 350 V 下处理的样品还含有少量的 MoS_2 , 在 300 V 以下制备的 MoS_2 含量最高。电压对 MoS_2 含量的影响也会影响涂层的摩擦学性能。

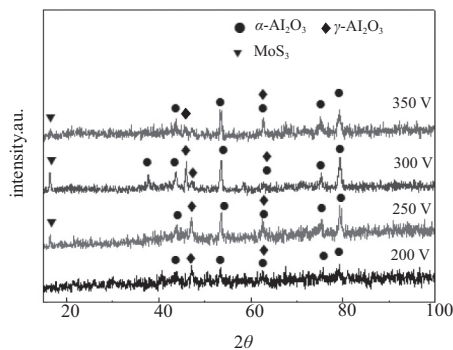


图 1 不同电压下阴极等离子电解沉积试样 XRD 谱图

2.2 表面形貌观察

图 2 为不同电压下所获涂层的 SEM 表面形貌。明显可以看出, 随着电压的升高, 涂层表面颗粒的搭桥团聚明显, 微孔数减少但直径增大, 同时涂层的表面粗糙度增大。200 V 下涂层涂覆不均匀, 存在局部有基体裸露的现象, 表明低电压下所获的沉积驱动力较小, 同时等离子放电较

弱, 温度较低, 不利于涂层的烧结。但电压升至 350 V, 放电过于剧烈, 溶液迅速蒸发带走大量热量, 试样表面放电区域状态不稳定, MoS_2 颗粒难以附着, 并不利于复合膜层的制备。300 V 下制备所得涂层孔隙分布均匀, 是较理想的状态。

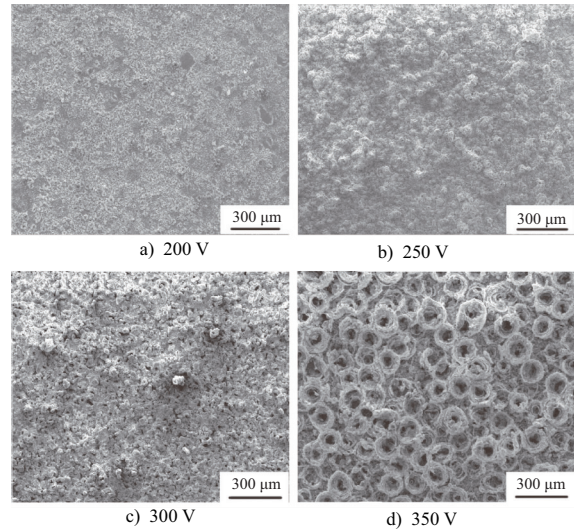


图 2 不同电压下阴极等离子体电解沉积试样涂层表面形貌

不同电压下阴极等离子电解沉积涂层的 SEM 截面形貌如图 3 所示。可以看出随着处理电压的升高, 涂层的厚度明显增大, 但外表面的平整度下降, 说明高电压的情况下有利于 Al_2O_3 的沉积, 但放电剧烈造成涂层表面粗糙度升高。其中 300 V 下经过 1 h 的沉积所得复合涂层厚度分布均匀, 约为 100 μm , 涂层外部疏松而内部较致密, 与基体结合良好。

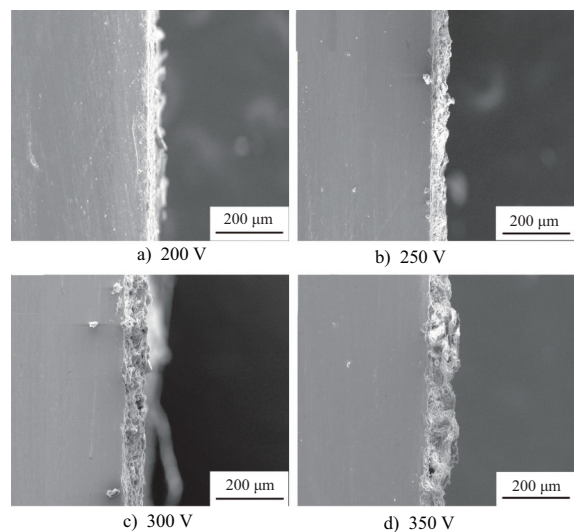
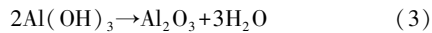
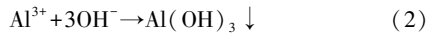


图 3 不同电压下阴极等离子体电解沉积试样 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 涂层的横截面形貌

在 300 V 制备的涂层选取 3 个微区 (图 4) 进行 EDS 光谱分析, 得到的数据如表 1 所示, 可以得出 MoS_2 从表面到衬底的含量先增后减。由阴极等离子体电解沉积制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 涂层工艺推断, 主要发生如下反应:



在反应开始时,围绕样品表面的气膜被击穿并产生等离子体区域,然后 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉积,烧结,转变成 Al_2O_3 ,其在高温等离子体放电中不断熔化而产生,并快速冷却并沉积在表面上,沉积层的厚度增加。在这个过程中,添加在电解质中的 MoS_2 颗粒扩散到熔融的 Al_2O_3 中,然后被覆盖。

在该过程中产生的涂层将在高温高压环境下被等离子体冲破,放电通道使得涂层的形貌呈多孔,但随着涂层厚度的增加,孔隙转向封闭的洞。如果充电电压过高,孔隙的平均直径太大, MoS_2 的含量就会减少。

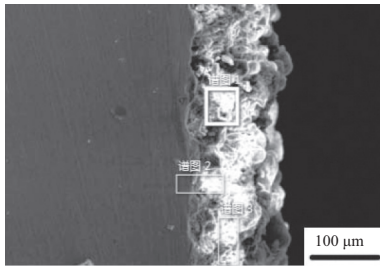


图4 Ti6Al4V 表面阴极等离子电解沉积层的截面 EDS 分析采样点位置

表1 沉积层的截面采样点的 EDS 质量分数 (%)

Element	1	2	3
O	50.05	50.74	49.75
Al	40.71	22.02	45.72
S	0.58	0.31	0.43
Mo	2.42	0.45	0.97
Ti	5.96	25.28	3.12
V	0.29	1.20	0.00

2.3 摩擦性能

图5显示的是不同电压下阴极等离子电解沉积涂层与 Si_3N_4 球在干摩擦情况下往复对磨所获得的摩擦系数。图中可以看到基体及 200 V 处理下所获涂层的摩擦系数较高。其中基体的摩擦系数在 0.6 左右,且上下的波动较大,原因是磨损过程中,钛合金与对磨副产生粘着磨损。200 V 处理下所获涂层摩擦系数初始值偏高,约为 0.9,当磨损进行到 1000 s 时,其值迅速下降为接近于基体的 0.5。可以推断,由于 200 V 处理下所获涂层的表面不平整造成初始的摩擦系数非常大,低电压下处理所获涂层的厚度较薄,所以很快变成与摩擦副与基体之间的对磨,摩擦系数将与基体相接近。

对于其他两三种电压情况下所制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 复合涂层的摩擦系数为 0.3~0.4,明显小于 TC4 的 0.6,且复合涂层曲线的上下波动范围小。原因是复合膜层中的 MoS_2 润滑颗粒在接触摩擦过程中粘附于摩擦副表面,有效减少了对磨副之间的粘着效应和犁沟效应,从而降低了摩擦系数。其中 MoS_2 含量较高的 300 V 下涂层的摩擦系

数最小,为 0.2,且平稳。350 V 情况下所得涂层的表面粗糙度高且 MoS_2 的含量较少,故摩擦系数较高。

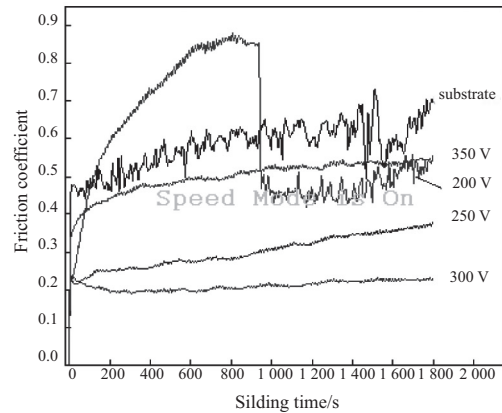


图5 不同电压下阴极等离子电解沉积涂层与 Si_3N_4 球对磨摩擦系数

图6所示为不同电压下沉积涂层与 Si_3N_4 球在干摩擦情况下往复对磨的磨损率。可以看到沉积电压为 350 V 时的磨损率最高,为 $29.812 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$,其余 200 V、250 V、300 V 3 种电压下的磨损率依次为 $8.7247 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 、 $4.188 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 、 $0.25 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$,随着处理电压的升高磨损率逐渐降低。原因是在此范围内,电压的升高使得涂层的硬度增加,同时 MoS_2 的含量升高,一方面使得涂层的抗磨损能力增强,另一方面可以有效减小摩擦系数,阻止摩擦副与氧化铝涂层的直接接触,有效降低了磨损率。但当电压继续升高时, MoS_2 的含量降低,同时涂层变得疏松,磨损率升高。

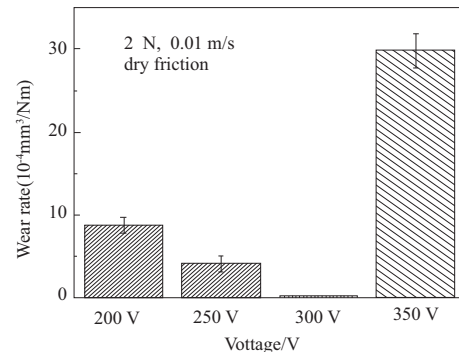


图6 不同电压下阴极等离子电解沉积试样与 Si_3N_4 球对磨的磨损率

图7为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 复合涂层摩擦试验后的磨痕形貌图对比,从图7a)可以看出 200 V 下所得涂层较薄,基本上处于基体与摩擦副之间的对磨,TC4 基体磨损表面破坏严重,有明显的犁沟,为典型的磨粒磨损特征,同时伴随着粘着磨损,而图7b)、图7c)、图7d)显示复合涂层的磨痕较光滑,这一方面是因为硬质 Al_2O_3 陶瓷相抑制了进一步的严重磨损,另一方面孔隙间夹杂的 MoS_2 颗粒随着摩擦磨损的进行,逐渐裸露在磨损表面,降低了样品参与摩擦磨损的接触面积,同时由于 MoS_2 的自润滑特性有效降低了摩擦系数。 MoS_2 在磨损过程中剥落的磨粒填补孔隙,使得表面光滑,进一步降低膜层的消耗。

图 7c) 所示的磨痕较窄, 图 7d) 所示的磨痕较宽。原因是在 350 V 电压下所制备的涂层疏松, 表面粗糙程度大, MoS_2 含量较少, 同时其中的硬质 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相较多, 造成涂层韧性不足。在磨痕过程中, 更容易造成氧化铝涂层的脱落, 形成较深的沟槽。而 300 V 下处理所获复合涂层既保持一定的硬度, 同时由于韧性相 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的存在, 综合力学性能较好, 同时 MoS_2 含量多, MoS_2 的自润滑特性有效降低了磨损。

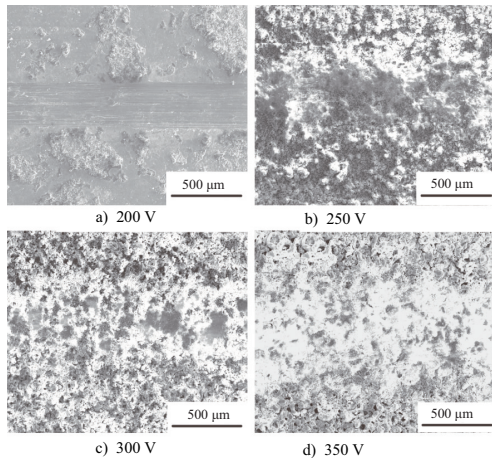


图 7 不同电压下阴极等离子电解沉积涂层样品磨痕显微照片

2.4 耐蚀性测试

在 3.5 wt.% NaCl 溶液中测定的 TC4 基体和 CPED 涂层样品的极化曲线如图 8 所示, 腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (i_{corr}) 列于表 2, 可以看到涂覆样品比基材具有更高的腐蚀电位。TC4 基体的腐蚀电位为 -0.1034 V , 脉冲电压为 200 V 制备的涂层没有完全涂层, 腐蚀电位略有增高, 为 -0.0349 V 。在 250 V、300 V 和 350 V 下制备的涂层的腐蚀电位远高于前两者, 分别为 0.0361 V 、 0.0365 V 和 0.0302 V , 显示出极大的耐腐蚀性能。由于 MoS_2 颗粒具有良好的导电性, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 复合涂层试样的腐蚀电流密度高于未覆涂层的 TC4 基体, 但与基体贴合的陶瓷氧化物涂层将会在腐蚀环境下给基体提供良好的保护。

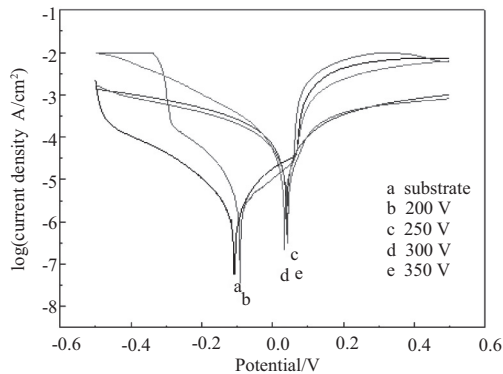


图 8 不同电压下阴极等离子电解沉积试样与基体在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

不同电压值下制备的涂层样品耐蚀性相差不大, 尽管涂层表面有许多孔隙, 不同工艺条件下的孔隙大小有所差异, 但因孔隙是盲孔, 并不直接延伸到基材上, 使它们都显示出良好的耐腐蚀性。

表 2 不同电压下处理试样极化曲线的 $I_{\text{corr}}/E_{\text{corr}}$

Samples	E_0 (V SCE)	$I_0 / (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$
TC4 substrate	-0.1034	0.0056
200 V	-0.0349	0.0059
250 V	0.0361	0.2493
300 V	0.0365	0.1366
350 V	0.0302	0.1455

3 结语

在 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 MoS_2 颗粒的混合溶液中, 通过 CPED 脉冲电压处理方式, 以 50 Hz 的频率和 20% 的占空比实现 TC4 上的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 复合涂层制备, 共设置 4 个电压水平, 探究电压对复合涂层的影响。

1) 结果表明, 涂层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 MoS_2 组成。随着电压的升高, 涂层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 逐渐增加, 涂层硬度提高, 厚度增加, 涂层表面粗糙度和孔径增大, 导致 MoS_2 质量分数先增加后降低。

2) 放电电压同样影响涂层的耐磨性, 300 V 以下样品的摩擦系数最低, 为 0.2, 磨损率为 $0.251 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, 这是由于 MoS_2 含量高、涂层硬度较高及表面平整。当电压变化到 350 V 时, 表面不平整导致摩擦系数和磨损率分别增加到 0.5 和 $29.812 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 。

3) 电化学腐蚀试验表明, 涂覆处理后样品的抗腐蚀性能优于 TC4 基板, 腐蚀电位为 0.0302 V , 高于 TC4 基板的 -0.1034 V , 而放电电压对 CPED 处理的样品耐蚀性能影响不大。

参考文献:

- [1] 赵永庆, 葛鹏. 我国自主研发钛合金现状与进展[J]. 航空材料学报, 2014, 34 (4) : 51-61.
- [2] 赵树萍, 吕双坤, 郝文杰. 钛合金及其表面处理[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2003: 198-221.
- [3] 张蜀红. 刀具表面改性应用技术概述[J]. 机械制造与自动化, 2016, 45(3) : 66-69.
- [4] T. Paulmier, J.M. Bell, P.M. Fredericks, Surf. Coat[J]. Technol, 2007, 201: 61-87.
- [5] 赵广宏, 何业东. 镀液成分对等离子电沉积镍镀层的影响[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(9) : 95-100.
- [6] 赵广宏, 何业东. 脉冲参数对等离子电沉积镍镀层结构和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(8) : 115-120.
- [7] 杨建明, 马超, 陈劲松, 等. 乙醇环境下阴极等离子体电解沉积镍[J]. 有色金属工程, 2014, 4(3) : 41-44.
- [8] Zong C Y, Li H D, Li C. Cathodic plasma electrolysis in 1-propanol solutions for preparation of submicron diamond particles [J]. Electrochimica Acta, 2013, 105: 612-617.

- [9] Wu J, Xue W B, Wang B. Characterization of carburized layer on T8 steel fabricated by cathodic plasma electrolysis[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 245: 9-15.
- [10] Aliofkhazraei M, Sabour Rouhaghdam A. Fabrication of TiC/WC ultra hard nanocomposite layers by plasma electrolysis and study of its characteristics[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(S1): 51-56.
- [11] Paulmier T, Bell J M, Fredericks P M. Development of a novel cathodic plasma/electrolytic deposition technique part 1: Production of titanium dioxide coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201: 8761-8770.
- [12] Liu C J, Zhao Y C, Chen Y S, et al. Surface modification of magnesium alloy via cathodic plasma electrolysis and its influence on corrosion resistance and cytocompatibility [J]. *Materials Letters*, 2014, 132:15-18.
- [13] 任保铁,高艳慧,舒燕,等. 溶胶-凝胶法制备 Al_2O_3 涂层及其对 Ti6Al4V 基合金的高温氧化防护性能[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2010, 38 (4) :24-27.
- [14] 韩伟,何业东,薛润东,等. 离子体电解阴极沉积 Y_2O_3 陶瓷涂层[J]. *材料热处理学报*, 2005, 26(4) :83-86.
- [15] 薛文斌,金乾,杜建成,等. 不锈钢表面阴极微弧电沉积氧化铝薄膜的性能[J]. *材料研究学报*, 2012, 26(1) :21-25.
- [16] Bahadori E, Javadpour S, Shariat M H, et al. Preparation and properties of ceramic Al_2O_3 coating as TBCs on MCrAlY layer applied on Inconel alloy by cathodic plasma electrolytic deposition[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 228: 611-614.

收稿日期:2018-02-28