

等离子辉光合成 TiN 渗镀层耐腐蚀性能的研究*

隗晓云¹, 王建忠¹, 刘燕萍¹, 徐晋勇^{1,2}, 高原¹, 徐 重¹

(1. 太原理工大学 表面工程研究所, 山西太原, 030024 2. 桂林电子工业学院, 广西桂林, 510014)

摘 要:介绍了一种同时利用等离子尖端放电、空心阴极效应和反应气相沉积技术,在碳钢表面形成具有扩散层和沉积层的TiN渗镀层新工艺技术。将该TiN渗镀试样与 1Cr18Ni9Ti 不锈钢和 Q235 钢在 1 mol/LH₂SO₄溶液和 3.5 %NaCl 溶液中,分别进行电化学腐蚀对比试验。结果表明:TiN 渗镀层在酸性溶液中的耐蚀性能比 1Cr18Ni9Ti 不锈钢和 Q235 钢分别提高了 1.4 和 4.2 倍。在盐水中的耐蚀性能比 Q235 钢提高了 182.6 倍,但比 1Cr18Ni9Ti 不锈钢耐蚀性能稍差。渗镀 TiN 层耐酸性溶液腐蚀性能优于耐盐水腐蚀性能。

关键词:等离子;辉光放电;TiN 渗镀层;电化学;耐蚀性能

中图分类号: TG174.3+6; TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2005)06-0016-05

Research on Corrosion Resistance Property of TiN Permeation Layer Synthesized by Plasma Glow

KUI Xiao-yun¹, WANG Jian-zhong¹, LIU Yan-ping¹, XU Jin-yong^{1,2}, GAO Yuan¹, XU Zhong¹

(1. Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Shanxi, Taiyuan, 030024; 2. Guilin University of Electronic Technology, Guilin Guangxi, 510014)

Abstract: A new technique of synthesized TiN permeation layer composed of diffusion layer and deposition layer on the surface of carbon steel using plasma point discharge, hollow cathode effect and reactive vapor deposition technique was firstly introduced. The electro-chemical corrosion tests for TiN permeating samples, stainless steel 1Cr18Ni9Ti and Q235 steel substrate in 1 mol/L H₂SO₄ solution and 3.5 % NaCl solution were carried out. The results showed that in acidic solution the corrosion resistance of TiN permeation layer was increased almost 1.4 and 4.2 times than stainless steel and Q235 steel substrate. In salt water its corrosion resistance was increased nearly 182.6 times than Q235 steel substrate, but a little lower than stainless steel. Therefore the corrosion resistance of TiN permeating samples in acidic solution was stronger than that in salt water.

Key words: plasma; glow discharge; TiN permeation layer; electro-chemical; corrosion resistance property

0 引 言

金属腐蚀问题遍及国民经济各个领域,给国民经济带来的经济损失是巨大的。而 TiN 以其优异的力学性能和化学性能,在工业上受到广泛的应用^[1],成为目前解决材料表面耐腐蚀问题有效方法。

文中提出了一种新的渗镀合成 TiN 工艺方法。利用该工艺方法形成的 TiN 渗镀层组织为 TiN 沉积层 + TiN 固溶体扩散层。TiN 沉积层与基体之间为冶金结合,结合强度高。耐腐蚀试验表明,该 TiN

渗镀层具有优良的耐蚀性。文中着重介绍了 TiN 渗镀层的形成工艺方法以及将该渗镀层与 1Cr18Ni9Ti 不锈钢(以下用 18-8 不锈钢表示)和 Q235 钢在酸性溶液和盐水中的耐腐蚀性能分别进行了对比和分析。

1 工艺试验

1.1 试验材料

渗镀材料为 Q235 钢,其成分为 $w(C)=0.14\%$ ~ 0.22% ; $w(Mn)=0.4\%$ ~ 0.65% ; $w(Si)=0.12\%$ ~ 0.35% ; $w(S)\leq 0.55\%$; $w(P)\leq 0.045\%$ 。尺寸 15 mm×15 mm×5 mm。Ti 丝: $\phi 5$ mm。

1.2 试验和检测设备

收稿日期: 2005-09-06; 修回日期: 2005-10-26

基金项目: *国家自然科学基金和上海宝钢集团公司联合资助项目(50374050); 山西省自然科学基金资助项目(20031050)。

作者简介: 隗晓云(1982-),女(汉),北京房山人,硕士生。

渗镀设备采用 JS2S-100B 型辉光离子溅射沉积金属多用真空炉 ;用 PS-168A 型电化学测量系统进行电化学腐蚀试验 ;用 HMV-1T 图像测量分析仪观察渗镀层腐蚀形貌。

1.3 工艺参数

渗Ti工艺：极限真空度 5.5×10^{-3} Pa；工作气体 Ar（高纯）；工作气压 30~32 Pa；工作电压 300~450 V；工作电流 3 A；渗Ti温度 920~1 000 ；渗Ti时间 3 h。

反应渗镀合成TiN工艺：工作气体Ar（高纯）：N₂（高纯）=10:1；工作气压 32~35 Pa；工作电压 350~500 V；工作电流 3.2 A；合成温度 1 000~1 020 ；合成时间 2 h。

1.4 试验方法

首先对工件进行砂纸机械研磨、抛光、酒精和丙酮溶剂清洗等预处理，将试样置于阴极上。然后抽真空到 5.5×10^{-3} Pa，充入少量Ar，施加直流高压，产生辉光放电，轰击和清理试样表面。逐步调节工艺参数到保温温度进行渗Ti。在试样渗Ti保温结束后，通入N₂，进行合成TiN渗镀层过程。反应渗镀合成结束后，随炉冷却至 50 。

2 电化学腐蚀试验

2.1 试验装置及方法

在金属腐蚀学中，利用极化曲线来确定金属腐蚀速度是最常用的方法之一。表示电极电位和电流之间关系的曲线叫做极化曲线，而极化曲线的测定分为稳态法和暂态法^[2]，稳态法是最基本的研究方法，又分为控制电位方法（恒电位法）和控制电流方法（恒电流法）两大类：恒电位法是以电位为自变量，测定电流与电位的函数关系 $i=f(E)$ ；恒电流法是以电流为自变量，测定电位与电流的函数 $E=f(i)$ 。

试验采用恒电位法，因为它适用范围广，能真实地反映电化学腐蚀过程，测出完整的极化曲线。采用 PS-168A 型电化学测量系统对各试样进行电化学腐蚀性能试验，技术指标如表 1。

试验装置如图 1 所示，三电极体系中，以饱和甘汞电极（SCE）作为参比电极，Pt 电极作为辅助电极，待测试样为研究电极。参比电极和研究电极间用盐桥连接，鲁金毛细管距研究电极 1~2 mm。

表 1 腐蚀试验技术指标

Table 1 Index of corrosion test

极化电位范围	极化电流范围	输入阻抗
E/mV	I/mA	R/Ω
- 2000~2000	- 2000~2000	10^{11}

试验温度 20 ，在大气下进行。首先取试样的有效面积 1 cm^2 ，其余非工作面均用有机硅胶密封。试样测试前依次用丙酮、酒精、蒸馏水冲洗干净，然后将试样浸入腐蚀溶液中稳定 2 min，测定其自腐蚀电位 E_K ，如表 2、表 3 所示。继之进行阴极和阳极极化，电位扫描速度为 72 mV/min。

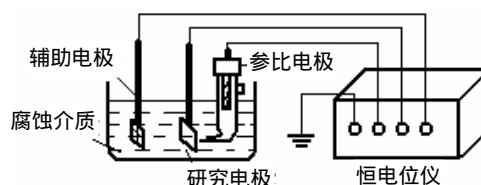


图 1 电化学极化曲线测量装置示意图

Fig.1 Schematic description of electro-chemical equipment

2.2 试验材料

试验材料为TiN渗镀试样、Q235 钢基体和 18-8 不锈钢。腐蚀溶液选择 3.5 %的NaCl和 1 mol/L的 H₂SO₄两种溶液。

2.3 试验原理

金属腐蚀速度可用腐蚀失重或腐蚀深度表示，也可用腐蚀电流密度 i_{corr} 来表示。而测定腐蚀电流密度 i_{corr} 有不同的方法，如Tafel直线外推法（强极化法）、弱极化法、线性极化法、方波法、交流阻抗法等等。但是强极化法对腐蚀体系扰动太大，而线性极化法由于近似处理带来一些误差。因此，可利用线性极化区与强极化区之间的数据来测定腐蚀速度，这时电位约在 10~70 mV范围内，为弱极化区，称为弱极化法，如二点法、三点法、四点法、截距法等。

本试验采用弱极化法的“四点法”^[3]，就是在弱极化区（ $\Delta E \leq 70 \text{ mV}$ ）内，测取阴极、阳极极化曲线，在该极化曲线上选取两组阳极和阴极极化电位值 $\pm \Delta E_1$ 和 $\pm 2\Delta E_1$ ，并使其对应的阳极和阴极极化电流密度 i_{a1} 、 i_{a2} 和 i_{c1} 、 i_{c2} 符合（1）式，然后代入（2）

式，求出自腐蚀电流密度*i*_{corr0}

$$\frac{i_{a1}}{i_{c1}} = \sqrt{\frac{i_{a2}}{i_{c2}}} \tag{1}$$

$$i_{corr} = \frac{i_{a1}i_{c1}}{\sqrt{i_{a2}i_{c2} - 4i_{a1}i_{c1}}} \tag{2}$$

3 试验结果及分析

3.1 极化曲线测量结果

测得 3 种试样分别在 1 mol/LH₂SO₄和 3.5 % NaCl溶液中的极化曲线如图 2、图 3 所示，再根据公式(2)分别计算它们的自腐蚀电流密度*i*_{corr}，结果见表 2、表 3。

图 2(1)为 TiN 渗镀层和 Q235 钢在 1 mol/LH₂SO₄溶液中的对比极化曲线。可以看出：TiN 渗镀层随着电位的升高，电流密度逐渐减小。当电位升到其自腐蚀电位*E*_K= - 392 mV时进入阳极极化，并且到*E*= - 114 mV时就出现阳极钝化现象 这时电流密度降低到最低值。当电位进一步上升时电流密度几乎无变化，维钝电流很小，为 0.1941 mA/cm²，此时处于稳定钝态。当电位升到*E*= 1 679 mV时，溶解电流又开始增加，说明发生新的溶解反应，进

入过钝化区。而Q235 钢在自腐蚀电位*E*_K= - 470 mV时进入阳极极化。到*E*= - 15mV，致钝电流为 223.3537 mA/cm²时才开始钝化。但是其状态极不稳定，不断地出现钝化—活化的转换现象，直到*E*= 784 mV时其电流密度才基本稳定，维钝电流为 2.2433 mA/cm²。可见渗镀合成TiN试样的耐蚀性能得到了较大提高。图 2(2)为TiN渗镀层和 18-8 不锈钢在 1 mol/L H₂SO₄溶液中对比的极化曲线。可以看出：18-8 不锈钢虽然在其自腐蚀电位*E*_K= - 340 mV时进入阳极极化，当电位升高到*E*= - 230 mV时开始钝化，并且致钝、维钝电流均比TiN渗镀层的低，但是其钝化区的范围要比TiN渗镀层的小很多，在*E*=940 mV时就进入过钝化区，说明钝化膜形成后，很快又受到了破坏，其耐蚀性能不如TiN渗镀层。

从表 2 检测结果可以直观看出：TiN 渗镀层的自腐蚀电位比 Q235 钢明显升高，并且其致钝、维钝电流以及腐蚀电流都要比 Q235 钢小的多；虽然 TiN 渗镀层的自腐蚀电位稍低于不锈钢，且致钝、维钝电流都较其高，但是自腐蚀电流比其小。

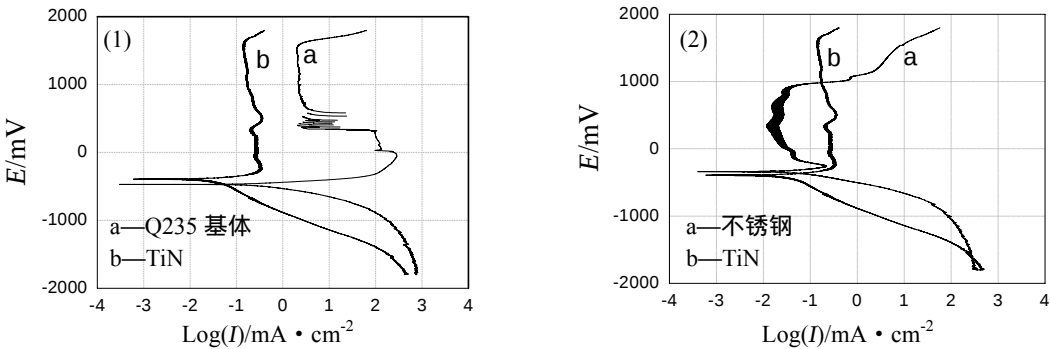


图 2 不同试样在H₂SO₄溶液中的对比极化曲线

Fig.2 Comparative polarization curves for different samples in H₂SO₄ solution

表 2 在 1mol/LH₂SO₄溶液中的电化学腐蚀测试结果

Table 2 Test results of electro-chemical corrosion in 1mol/LH₂SO₄solution

试样工艺	自腐蚀电位 <i>E</i> _K /mV	致钝电流 <i>i</i> /(mA/cm ²)	维钝电流 <i>i</i> /(mA/cm ²)	自腐蚀电流密度 <i>i</i> _{corr} /(mA/cm ²)	相对腐蚀速度
TiN 渗镀层	- 392	0.2861	0.1941	0.0405	1
不锈钢	- 340	0.2031	0.0228	0.0567	1.4
Q235 钢基体	- 470	223.4	2.243	0.1710	4.2

图3(1)为TiN渗镀层和Q235钢在3.5%NaCl溶液中的对比极化曲线。可以看出：TiN渗镀层随着电位的升高，电流密度逐渐减小。当电位升到其自腐蚀电位 $E_K = -436$ mV时进入阳极极化，并且电流密度随着电位的继续升高而缓慢增长，到 $E = -33$ mV时，电流密度仍很小，为 0.6676 mA/cm²，未出现阳极钝化现象。而Q235钢虽在自腐蚀电位 $E_K = -412$ mV时就进入阳极极化，与渗镀层自腐蚀电位相差不多。但是之后电流密度随着电位的继续升高增长很快，到 $E = -33$ mV时，电流密度就已为 7.2446 mA/cm²，远远大于渗镀层。说明阳极极化之后，Q235钢的腐蚀程度比TiN渗镀层严重的多。图3(2)为TiN渗镀层和18-8不锈钢在3.5%NaCl溶液中对

比的极化曲线。可以看出：18-8不锈钢在其自腐蚀电位 $E_K = -291$ mV时进入阳极极化。当电位升高到 $E = -49$ mV时开始钝化，并且维钝电流为 0.0071 mA/cm²。但是维持钝化范围很窄，到 $E = 400$ mV时，电流密度开始波动，逐渐进入过钝化区。且当电位升到 $E = 824$ mV之后，18-8不锈钢的电流密度开始大于TiN渗镀层。说明随着腐蚀时间的延长，18-8不锈钢的腐蚀速度增加，并逐渐大于TiN渗镀层。

从表3检测结果也可以看出：虽然TiN渗镀层的自腐蚀电位比Q235钢和18-8不锈钢的小，但是其自腐蚀电流却要比Q235钢小的多，与18-8不锈钢基本相同。

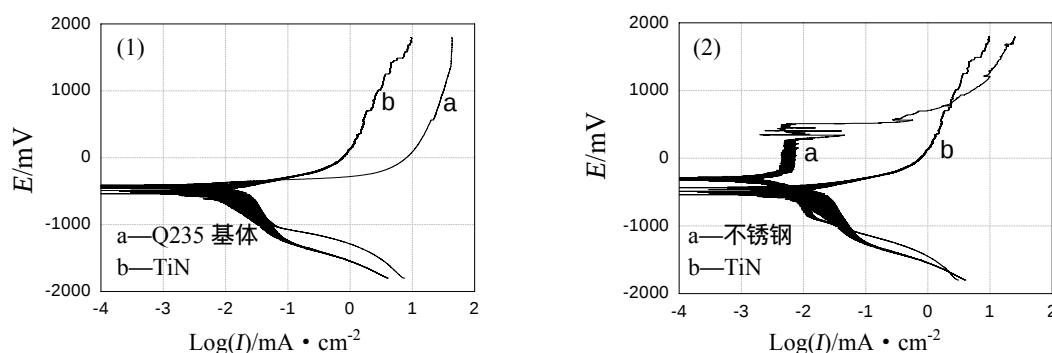


图3 不同试验在NaCl溶液中的对比极化曲线

Fig.3 Comparative polarization curves for different samples in NaCl solution

表3 在3.5%NaCl溶液中的电化学腐蚀测试结果

Table 3 Test results of electro-chemical corrosion in 3.5 % NaCl solution

试样工艺	自腐蚀电位 E_K /mV	致钝电流 $i/(mA/cm^2)$	维钝电流 $i/(mA/cm^2)$	自腐蚀电流密度 $i_{corr}/(mA/cm^2)$	相对腐蚀速度
TiN 渗镀层	-436			0.0018	1
不锈钢	-291	0.0089	0.0071	0.0012	0.67
Q235 钢基体	-412			0.3287	182.6

综上所述，该工艺合成的TiN渗镀层在酸性溶液中的耐蚀性能比18-8不锈钢和Q235钢都有明显提高，计算结果分别提高了1.4和4.2倍。而其在盐水中的耐蚀性能较Q235钢大幅度提高，大约182.6倍。比18-8不锈钢的耐蚀程度稍差。说明该渗镀层耐酸性溶液腐蚀性能优于耐盐水腐蚀性能。

3.2 腐蚀形貌

用HMV-1T图像测量分析仪观察了各试样电

化学腐蚀后的表面形貌，如图4、图5所示。图4(a)、(b)、(c)分别为Q235钢、18-8不锈钢和TiN渗镀层在1 mol/L H₂SO₄溶液中腐蚀后形貌。可以看出：Q235钢和18-8不锈钢腐蚀后表面都出现许多集中于很小范围内，并深入到金属内部的蚀孔。18-8不锈钢的蚀孔个数少，且直径要比Q235钢小。此类腐蚀仅局限于金属的某一特定部位，为局部腐蚀中的点蚀。这类腐蚀虽然金属失重不大，但是出现蚀

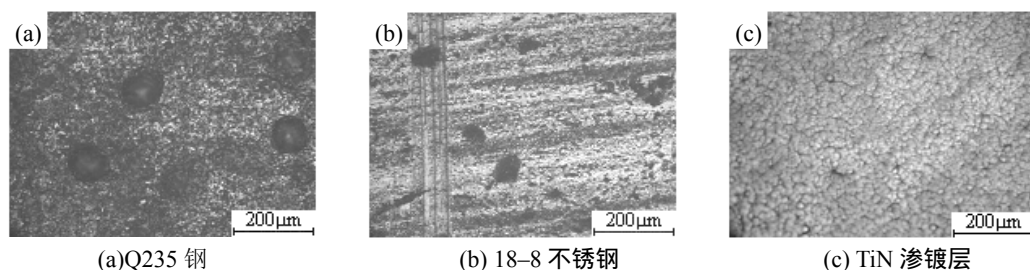
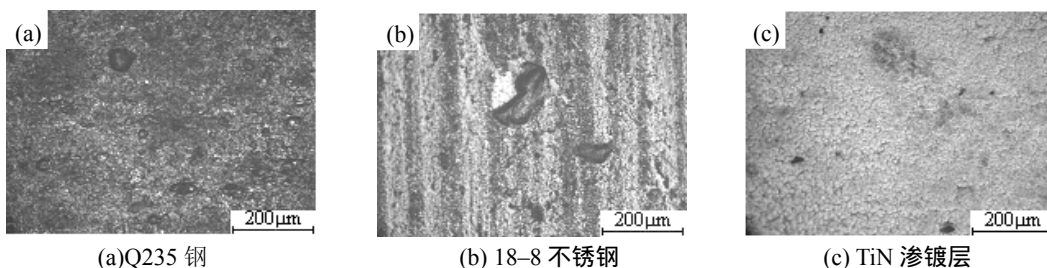
图4 不同试样在 H_2SO_4 溶液腐蚀后表面形貌Fig.4 Surface appearances of different samples after corrosion in H_2SO_4 solution

图5 不同试样在 NaCl 溶液腐蚀后表面形貌

Fig.5 Surface appearances of different samples after corrosion in NaCl solution

孔后的腐蚀破坏速度会迅速增大,带来的危害极大,甚至能使工件、容器穿孔而报废。而 TiN 渗镀层的表面基本不变,仍为均匀、致密、细小的胞状组织,只是出现少许发暗的蚀斑。可见其为均匀的面腐蚀,速度慢,危害程度较小。

图 5(a)、(b)、(c)分别为 Q235 钢、18-8 不锈钢和 TiN 渗镀层在 3.5 %NaCl 溶液中腐蚀后形貌。可以看出:3 种试样的表面均出现个别针状蚀孔,为局部腐蚀中的孔蚀。但是 TiN 渗镀层表面的蚀孔数目明显要比其它试样少,直径小。可见其耐孔蚀性能得到了提高。

TiN 渗镀层在酸性溶液中腐蚀后的表面形貌基本未发生变化,具有很好的耐蚀性能。但是在盐水中的腐蚀程度较明显,有资料报道^[4], Cl^- 较 SO_4^{2-} 有更强的加速腐蚀的作用。说明在盐水溶液中,由于 Cl^- 的存在,可能会促使试样表面蚀核长大为蚀孔,易出现孔蚀,从而加速金属的腐蚀破坏。试验经过渗镀后的 TiN 试样耐盐水的腐蚀性得到一定程度的提高,尤其是其耐孔蚀性能远远优于 Q235 钢和 18-8 不锈钢。

4 结 论

(1) 等离子辉光放电形成的 TiN 渗镀层,在酸性溶液中的耐蚀性能比 18-8 不锈钢和 Q235 钢分别提高了 1.4 和 4.2 倍。

(2) 等离子辉光放电形成的 TiN 渗镀层,在盐水中的耐蚀性能比 Q235 钢提高了 182.6 倍,但比 18-8 不锈钢耐蚀性能稍差。其耐孔蚀性能有一定提高。

(3) 等离子辉光放电形成的 TiN 渗镀层的耐酸性溶液腐蚀性能要较耐盐水腐蚀性能强。

参考文献

- [1] Tothl E. Transition metal carbides and nitrides [J]. New York and London: Academic, 1971,2(8):1-6.
- [2] 孙秋霞. 材料腐蚀与防护 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001:136-138.
- [3] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1988:118-120.
- [4] 张颖, 刘烈炜. 第六届全国青年腐蚀与防护科技论文讲评会论文集 [C]. 上海: 1999:28-31.

作者地址: 山西省太原理工大学表面工程研究所 030024

Tel: (0351)6010540 (办公室) 13313434691

E-mail: xiaoyun19822004@163.com