doi：10.3969/j.issn.1007-9289.2014.01.010

CrN_x 梯度薄膜在不同水溶液中的腐蚀及摩擦学特性 *

陈建云[a,b]，王谦之[a,b]，谢 杰[a,b]，孔继周[a,b]，周 飞[a,b]
（南京航空航天大学 a. 机械结构力学与控制国家重点实验室 b. 机电学院，南京 210016）

摘 要： 采用增强阴极弧磁控溅射法在 Si(100)片和 WC 硬质合金上制备了 CrN_x 梯度薄膜。用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜分析了 CrN_x 梯度薄膜的结构及微观形貌；在人体模拟体液及海水中分别利用 CHI660D 电化学工作站及球-盘摩擦磨损试验机对 CrN_x 梯度薄膜的电化学特性及 CrN_x/Al_2O_3 的摩擦学特性进行了研究。结果表明：CrN_x 梯度薄膜在海水中表现出更优异的耐腐蚀性，CrN_x 梯度薄膜在人体模拟体液中的摩擦因数随载荷的增加而增大（0.23～0.33），而在海水中的摩擦因数则是先增大后减小（0.26～0.30）。低载荷下，对摩副在人体模拟体液中的磨损程度更低，当载荷增大至 12 N 时，2 种润滑环境下的磨损程度相当。

关键词： CrN_x；梯度薄膜；人体模拟体液；海水；腐蚀；摩擦磨损
中图分类号： TG174.44；TG115.58 **文献标识码：** A **文章编号：** 1007-9289(2014)01-0062-08

Corrosion and Tribological Properties of CrN_x Gradient Coatings in Different Aqueous Solutions

CHEN Jian-yun[a,b], WANG Qian-zhi[a,b], XIE Jie[a,b], KONG Ji-zhou[a,b], ZHOU Fei[a,b]
(a. State Key Laboratory of Mechanics and Control of Mechanical Structures, b. College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract: CrN_x gradient coatings were deposited on Si(100) and WC cemented carbide disks using enhanced cathodic arc magnetron sputtering. The phase structure and morphologies of CrN_x coatings were analyzed and observed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The electrochemical properties of CrN_x coatings and tribological properties of CrN_x/Al_2O_3 in simulated body fluids and sea water were studied using CHI660D electrochemical workstation and ball-on-disk tribometer. The results show that the CrN_x coatings exhibit more excellent corrosion resistance in sea water. However, the friction coefficient of CrN_x coatings in simulated body fluids increases gradually with increasing normal load in simulated body fluids (0.23－0.33). On the contrary, the friction coefficient in sea water first increases and then decreases with increasing load (0.26－0.30). The tribopairs show lower wear rate in simulated body fluids under lower normal load, whereas exhibit similar wear degree under a normal load of 12 N in both lubricants.

Key words: CrN_x; gradient coatings; simulated body fluids; sea water; corrosion; friction and wear

0 引 言

目前金属假体材料虽然已经广泛应用于人体关节修复，但是其抗腐蚀性和耐磨性都较差，因此，可以将性能优异的硬质薄膜涂覆在植入人体内的金属骨组织表面，以提高其抗腐蚀性和耐磨性，延长置换假体的使用寿命。此外，陆地上的资源已经消耗殆尽，很多研究者将研究重点放在了辽阔的海洋，而由于海水的盐度较高，各种生产工具对硬度、韧性和耐腐蚀性都有很高的要求，那么在其表面沉积一种性能优异的硬质薄膜

收稿日期： 2013-09-09；**修回日期：** 2013-11-30；**基金项目：** *国家自然科学基金(51375231)；航空科学基金(2011ZE52054)
作者简介： 陈建云(1990－)，女(汉)，山东聊城人，硕士生；**研究方向：** 表面工程和摩擦学

网络出版日期： 2013-12-20 07：23；**网络出版地址：** http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131220.0723.002.html
引文格式： 陈建云，王谦之，谢杰，等. CrN_x 梯度薄膜在不同水溶液中的腐蚀及摩擦学特性 [J]. 中国表面工程，2014，27(1)：62-69.

就成为了关键技术。

CrN 薄膜由于具有良好的抗氧化性、抗腐蚀性和耐磨性[1]，已经被广泛应用于工业生产的各个领域[2-3]。目前，用磁控溅射法制备 CrN 薄膜开始向多层化[4-7]方向发展，而且制备方法也有所创新，采用增强型阴极弧磁控溅射的方法不仅可以保持磁控溅射法的高沉积速率，又可以避免沉积过程中大颗粒的产生。由于 CrN 一般具有柱状晶体结构[8]，梯度改变薄膜中氮元素含量，可以使薄膜成分连续变化，这样不仅能增加薄膜与基体之间的结合力，还能减少腐蚀过程中微孔的出现，提高薄膜的耐腐蚀性。有学者研究了 CrN_x 梯度薄膜的结构，力学性能及其在 H_2SO_4、NaCl 溶液中的耐腐蚀性[9-12]，发现 CrN_x 梯度薄膜具有优异的结构和性能。然而，关于 CrN_x 梯度薄膜在人体模拟体液和海水中的电化学及摩擦学特性的研究鲜见报道。

文中主要研究了 CrN_x 梯度薄膜在人体模拟体液和海水中的电化学特性以及 CrN_x/Al_2O_3 的摩擦学特性，探究 CrN_x 梯度薄膜在 2 种溶液中是否表现出优异的性能，并探讨载荷对其摩擦学特性的影响，为其在置换假体和海洋开发中的应用提供理论依据。

1　试验方法

1.1　CrN_x 梯度薄膜的制备及表征

试验采用增强型阴极弧磁控溅射技术，使用的靶材是纯度为 99.9%的铬，以经过打磨抛光处理的 WC 硬质合金（Φ 30 mm×4 mm）和单面抛光的 Si(100)片为基材。基材在放入真空腔体前相继在去离子水、丙酮和酒精中超声清洗 30 min，用吹风机吹干并装夹至腔体内。沉积薄膜之前，利用 Ar^+ 对基材进行离子束清洗 10 min，进一步去除基材表面污染物并活化表面。为了增加膜基结合力，先在纯 Ar 气气氛下制备一层纯 Cr 过渡层，持续时间 10 min。随后通入 N_2 并逐渐增加其在 Ar/N_2 混合气氛的比例直到 100%，沉积时间 2 h。制备的薄膜厚度约 2 μm，硬度为 24.5 GPa，弹性模量约为 402 GPa。

采用 D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪进行测试，Cu Ka(λ=0.154)为 X 射线源，采用阶梯扫描模式，扫射范围从 20°～90°，步长 0.02°，扫描速率为 2 °/min；用 JEOL-JSM-7001FFESEM 型扫描电子显微镜测试薄膜的形貌。

1.2　电化学测试

人体模拟体液和标准海水的配比分别见表 1 和表 2。人体模拟体液的配制是将称量好的各化学药剂添加到 750 mL 去离子水中，测试 pH 值，若 pH 值大于 8，则用滴管少量滴入 1 mol/L 的 HCl，使溶液 pH 值在 7.5 左右，往溶液中加水至 1 000 mL。而配制标准海水中各化学药剂的质量均是每升去离子水中的含量。采用标准三电极测试体系在室温下测试 CrN_x 梯度薄膜的电化学特性，工作电极为制备了 CrN_x 薄膜的 Si 片，参比电极为 Ag/AgCl，辅助电极为 Pt 丝。试验前，利用导电碳胶将工作电极和铜导线相连，再用 504 硅橡胶将工作电极固封只留下 1 cm×1 cm 的测试表面。分别在 2 种溶液中对 CrN_x 梯度薄膜试样进行开路电压和极化曲线测试。CrN_x 梯度薄膜试样一浸入测试溶液即开始测试开路电压，测试时间 1 h；随后利用动电位扫描法测试 CrN_x 梯度薄膜的极化曲线，扫描范围为 -1～2 V，扫描速率为 20 mV/min。

表 1 人体模拟体液的配比

Table 1 Proportioning of the simulated body fluids

Deionized water/mL	NaCl/ g	$NaHCO_3$/ g	KCl/ g	$K_2HP_4 \cdot 3H_2O$/ g	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$/ g	HCl(1mol/L)/ mL	$CaCl_2$/ g	Na_2SO_4/ g	$(CH_2OH)_3CNH_3$/ g
750	7.996	0.350	0.22	0.228	0.305	40	0.278	0.278	6.057

表 2 人工海水的配比（$g \cdot L^{-1}$）

Table 2 Proportioning of the sea water ($g \cdot L^{-1}$)

Substance	NaCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$CaCl_2$	$NaHCO_3$	KCl	NaBr
Content/($g \cdot L^{-1}$)	26.726	2.26	3.248	1.153	0.198	0.721	0.058
Substance	H_3BO_3	Na_2SiO_3	$NaSiO_4$	H_3PO_4	Al_2Cl_6	NH_3	$LiNO_3$
Content/($g \cdot L^{-1}$)	0.058	0.002 4	0.001 5	0.002	0.013	0.002	0.001 3

1.3 摩擦试验

利用球-盘式摩擦磨损试验机研究了 CrN_x 梯度薄膜的摩擦学特性，对摩件采用 Φ 8 mm 的 Al_2O_3 球。主要研究了在不同溶液中，载荷对 CrN_x 薄膜摩擦学特性的影响，小球滑动速度为 0.1 m/s，滑移距离为 500 m，施加的载荷为 3、6、9 和 12 N。试验结束后用金相显微镜观察薄膜的磨痕，用三维接触式表面轮廓仪测得薄膜磨痕的截面形貌，并计算薄膜($\omega_{s,d}$)和小球($\omega_{s,b}$)的磨损率，计算公式如下：

$$\omega_{s,d} = \frac{2\pi rA}{FL} \tag{1}$$

$$\omega_{s,b} = \frac{\pi d^4}{64RFL} \tag{2}$$

式中，d 为 Al_2O_3 球磨损面直径，mm；R 为小球半径，mm；F 为载荷，N；L 为滑移距离，m；r 为薄膜磨痕轨迹半径，mm；A 为薄膜磨痕的截面面积，mm^2。

2 结果及讨论

2.1 CrN_x 梯度薄膜的微观结构

图 1 为 CrN_x 梯度薄膜的 XRD 图谱，可以看出 CrN_x 薄膜呈现较强的(111)取向，除 CrN、WC 之外，还有 Cr_2N 峰存在，膜层的主要成分随 N_2 比例的增加从 Cr、Cr_2N 变化到 CrN。

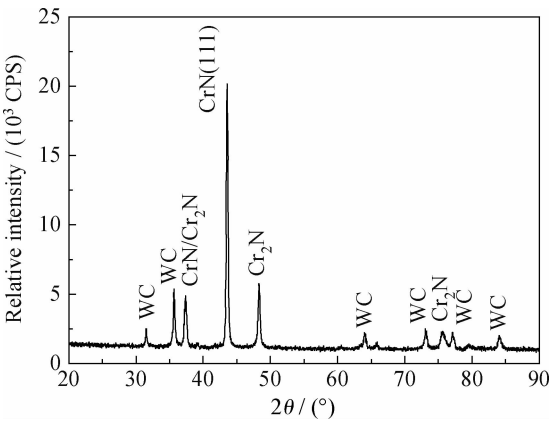
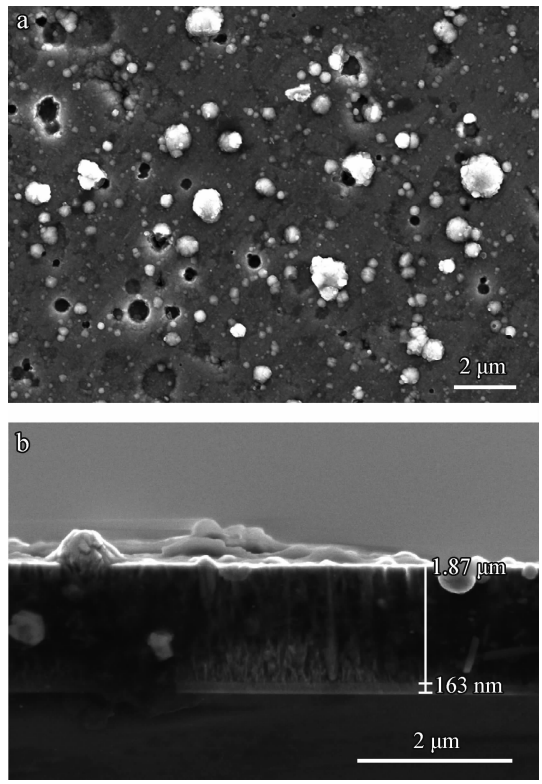


图 1 CrN_x 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD analysis of the CrN_x coatings

图 2 为 CrN_x 梯度薄膜的微观形貌。由图 2(a)可知：薄膜表面较为平整致密，有一些很小的白色颗粒和孔洞(直径小于 1 μm)；图 2(b)则显示膜层微观结构清晰，中间层约为 160 nm，薄膜总厚度可以达到 2 μm，并且形成了均匀的柱状晶组织，膜层内部缺陷密度较低，这是增强型阴极弧磁控溅射法所具有的显著优点。



(a) Surface (b) Cross section

图 2 CrN_x 薄膜的表面形貌

Fig. 2 Morphologise of the CrN_x coatings

2.2 CrN_x 梯度薄膜在人体模拟体液和海水中的电化学特性

图 3 为 CrN_x 梯度薄膜在 2 种溶液中的开路电压(Open circuit potential, OCP)曲线。因为电位变化显示的是双电层适应电解质化学性能的情况[13]，所以在模拟体液中的电位下降，说明薄膜表面只能形成多孔的腐蚀产物层，虽然能减缓腐蚀，但不能对基体形成有效保护；而在海水中电位上升，则表明在海水中能够形成钝化膜保护基体不受进一步腐蚀。

当腐蚀过程中的氧化反应与还原反应的速度相等时，所对应的电位即自腐蚀电位 E_{corr}，与之相应的电流即腐蚀电流 I_{corr}。其中自腐蚀电位用于判断材料腐蚀的难易程度，自腐蚀电位越高，材料的抗腐蚀性越好；腐蚀电流则用来判定材料腐蚀速度的快慢，腐蚀电流越小，薄膜的抗腐蚀性越好。CrN_x 梯度薄膜在 2 种溶液中的极化曲线如图 4 所示。

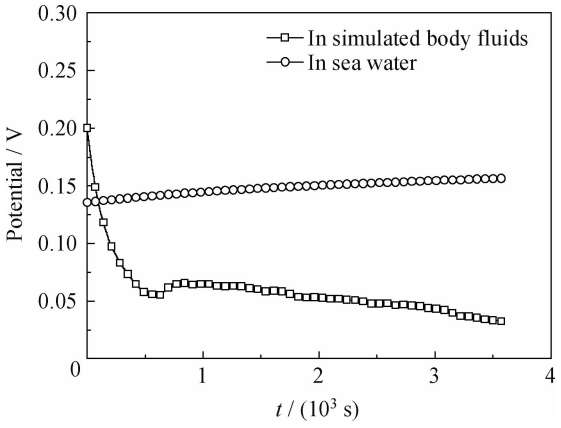


图 3 CrN_x 薄膜在 2 种溶液中的 OCP 曲线

Fig. 3 OCP curves of the CrN_x coatings in two solutions

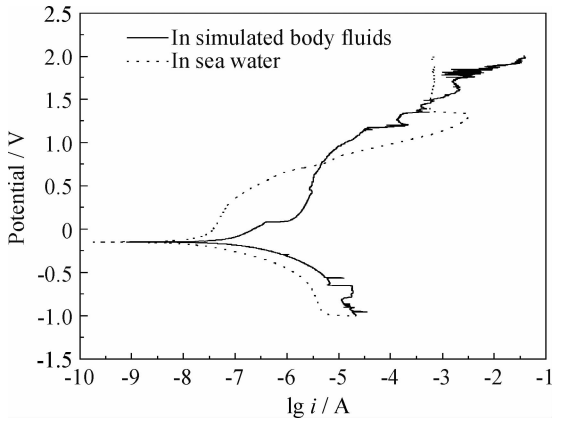


图 4 CrN_x 薄膜在 2 种溶液中的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of the CrN_x coating in two solutions

薄膜在人体模拟体液中的阳极极化过程中，电极电位先随着电流密度的增加而缓慢增加，说明 CrN_x 薄膜在模拟体液的侵蚀下开始阳极溶解，经过一段时间后达到电荷平衡，即图中 0.1 V 处显示的平台，这可能是因为所制备的薄膜形成了梯度薄膜的形态，在这一电位处恰好达到了某一梯度的腐蚀电位，薄膜表层与内部之间有了很好的导通渠道，使得腐蚀溶液能够快速的侵蚀到薄膜内部。之后，电位有较大幅度增大，预示着在这一界面处出现了钝化现象，当电位为 1.2 V，又出现了一个平台期，说明在此处，薄膜发生了电击穿，这是由薄膜的微观结构直接决定的。而 CrN_x 薄膜在海水中的阳极极化过程只出现了一个平台期，在电位为 1.25 V 时，此时薄膜发生电击穿，腐蚀溶液通过薄膜表面缺陷快速进入到薄膜内部，在这之后，随电流密度的增加，电位急剧增长，这是阳极反应过程中的钝化区，可能是因为溶液已经渗透到了结构致密，表面缺陷很少的过渡层。

由极化曲线可知 CrN_x 薄膜在模拟体液和海水中的自腐蚀电位和腐蚀电流，进而能够根据公式(3)计算出极化电阻 R_p：

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \tag{3}$$

其中，β_a、β_c 分别是 Tafel 极化曲线阳极和阴极极化的斜率，CrN_x 薄膜在不同水溶液中腐蚀的动力学参数详见表 3。R_p 越小，极化阻力越小，腐蚀速度越快。由表 3 可知薄膜在 2 种溶液中的自腐蚀电位相差不大，但薄膜在海水中的腐蚀电流较小，且在海水环境下的极化阻抗也更大。与 CrN_x 梯度薄膜在 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液中的电化学特性[6]（腐蚀电流为 1.0×10^{-6} A）对比可知，CrN_x 薄膜在海水中的耐腐蚀性更好。

溶液中 Cl^- 浓度决定其腐蚀性的强弱，虽然配制的海水中 Cl^- 浓度（0.56 mol/L）大于人体模拟体液的 Cl^- 浓度（0.19 mol/L），但是海水中同时含有大量的金属盐离子，尤其是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+}，在腐蚀过程中会与溶液中的 OH^- 和 CO_3^{2-} 形成絮状的 $Mg(OH)_2$ 和 $CaCO_3$，它们附着在薄膜表面，可以充当一种有效的保护层，阻止海水侵蚀到薄膜内部和基材。而模拟体液中，由于金属离子及酸根离子的浓度都较低，不会有这种现象发生，所以，CrN_x 梯度薄膜在海水中可以更有效的保护基体不被腐蚀。

表 3 CrN_x 薄膜在不同水溶液中腐蚀的动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of the CrN_x coatings in different aqueous solution

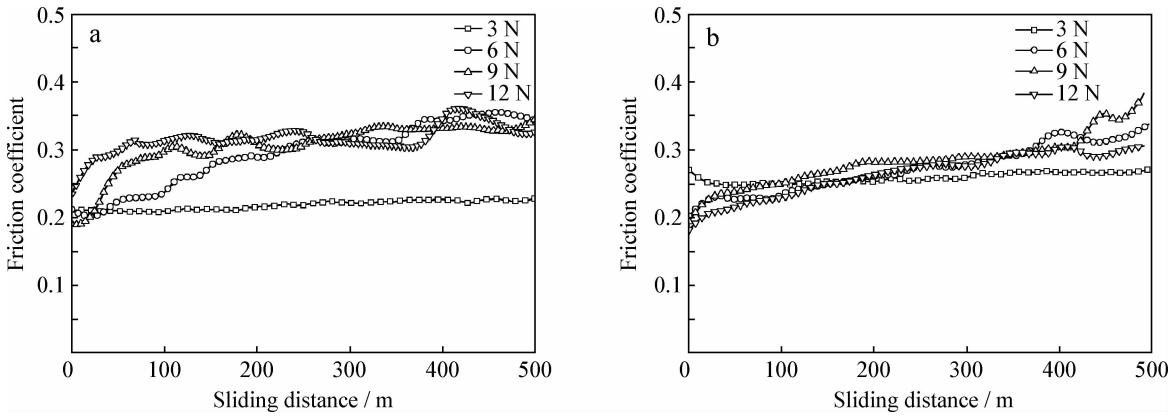
Solution	β_a	β_c	I_{corr}/(10^{-8} A)	E_{corr}/ V	R_p/ kΩ
Simulated body fluids	3.27	3.68	9.11	−0.15	8 252.75
Sea water	7.26	7.98	4.86	−0.14	33 963.33

2.3 CrN_x/Al_2O_3 对摩副的摩擦磨损行为

图 5(a)为对摩副在人体模拟体液和海水中的摩擦行为，摩擦速度为 0.1 m/s。载荷为 3 N 时摩擦因数仅为 0.23，随着载荷增大，摩擦因数呈现增加的趋势，载荷为 12 N 时，摩擦因数为 0.33。CrN_x/Al_2O_3 对摩副在海水中的摩擦行为如图 5(b)所示，载荷不同，摩擦因数的变化不大，最小是载荷为 3 N 时的 0.26，最大是载荷为 9 N 时的 0.30，这说明当载荷增加到一定值之后，摩擦因数不再增加，为 CrN_x 薄膜在高载荷下的应用提供了研究依据。而载荷较大时，摩擦因数在 500 m 处仍有所增加，这可能是由于薄膜已经部分磨穿，导致小球和基材直接摩擦。

低载荷下，CrN_x/Al_2O_3 对摩副在人体模拟体液中的摩擦因数比海水中低，因为在模拟体液中更容易形成薄膜润滑。但高载荷下，摩擦介质起到了边界润滑的作用，而载荷增大可能使边界润滑膜发生破裂，所以高载荷下对摩副在 2 种溶液中的摩擦因数相当。

另一判定对摩副摩擦学特性的依据是薄膜及小球的磨损率，图 6 为 CrN_x 薄膜和 Al_2O_3 球在 2 种溶液中的磨损率。



(a) In simulated body fluids (b) In sea water

图 5 CrN_x/Al_2O_3 对摩副的摩擦因数随滑移距离的变化

Fig. 5 Fiction coefficient of the CrN_x/Al_2O_3 varies with the sliding distance

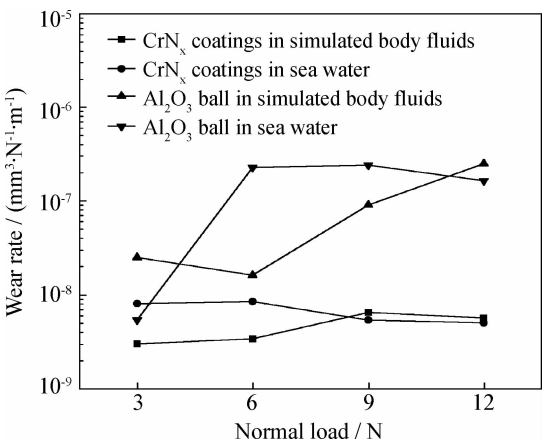


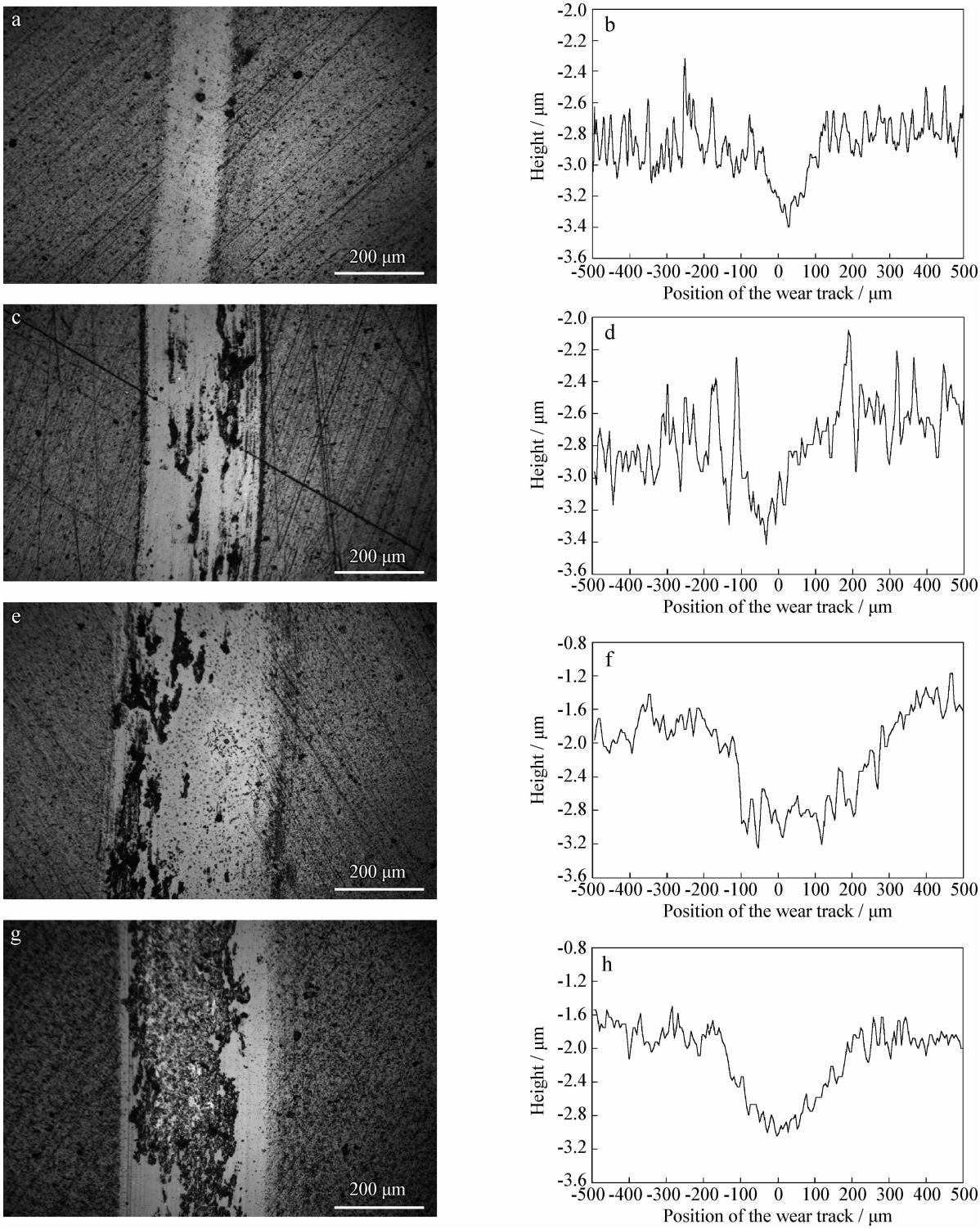
图 6 CrN_x 薄膜和 Al_2O_3 球在 2 种溶液中的磨损率

Fig. 6 Wear rates of the CrN_x coatings and Al_2O_3 ball in two solutions

在人体模拟体液中，薄膜磨损率随载荷的增加而增加，最小为 2.98×10^{-9} mm^3/Nm；而在海水中薄膜的磨损率则随载荷的增加而减小，最小为 12 N 时的 5.01×10^{-9} mm^3/Nm。另外，小球的磨损率基本上是随载荷的增加而增加。

2.4 对摩副在人体模拟体液和海水中的磨损机制

图 7 和图 8 分别为 CrN_x 梯度薄膜在 2 种溶液中的磨痕形貌。在模拟体液中(图 7)薄膜磨痕的宽度和深度基本上是随载荷的增加而增大，这可能是由于载荷的增加使薄膜与小球的接触面积增大，促使磨痕变宽变深；而且载荷增加后，磨痕处出现了颜色较深的区域，这可能是由介质的化学作用引起的表面腐蚀，而摩擦中的机械作用加速了腐蚀过程。在海水中(图 8)，载荷为 6 N 时薄膜磨痕的宽度和深度最大，化学腐蚀磨损也最严重，之后载荷增加到 9 N 和 12 N，磨损有所减轻，与图 6 中薄膜磨损率的变化趋势相一致，这是因为高载荷下，摩擦界面的温度较高，海水中高浓度的金属离子和酸根离子更易形成淤泥状的 $Mg(OH)_2$ 和 $CaCO_3$ 等物质，减少了对摩件的直接接触，降低了薄膜的磨损率[14]。



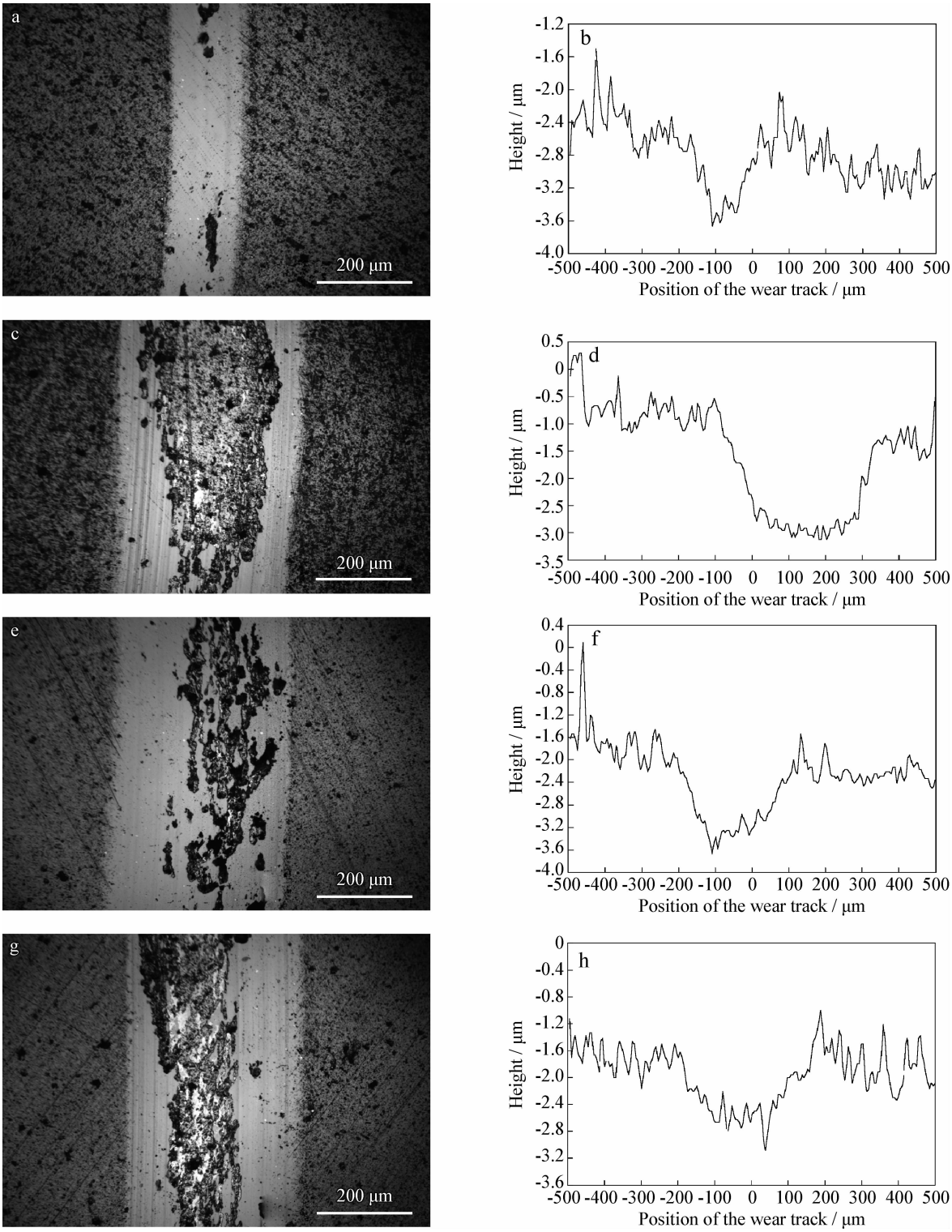
(a)(b) 3 N　(c)(d) 6 N　(e)(f) 9 N　(g)(h) 12 N

图 7 人体模拟体液中不同载荷下薄膜的磨痕形貌

Fig. 7 Wear scar morphologies of the CrN_x coatings under different load in simulated body fluids

对磨损率而言，由于海水环境中有丰富的盐，使得摩擦界面处很容易发生摩擦化学反应[15]，而化学腐蚀磨损的磨损率高于机械磨损，并且这一过程又加剧了对摩副的机械磨损，所以 CrN_x 梯度薄膜在海水中的磨损率较人体模拟体液中更高。与同载荷下 CrN_x 梯度薄膜在纯水中

的磨损率[15](CrN_x 与 SiC 球对摩，薄膜磨损率在 $10^{-7}\sim10^{-6}$ mm^3/Nm 之间)对比发现，薄膜磨损率要明显低于纯水中的磨损率，所以 CrN_x 薄膜应用到模拟体液和海水中可以延长耐磨件的使用寿命。



(a)(b) 3 N (c)(d) 6 N (e)(f) 9 N (g)(h) 12 N

图 8 海水中不同载荷下薄膜的磨痕形貌

Fig. 8 Wear scar morphologies of the CrN_x coatings under different load in sea water

3 结　论

（1）CrN_x 梯度薄膜在海水中表现出更优异的抗腐蚀特性，其自腐蚀电位为 -0.15 V，腐蚀电流为 1.62×10^{-8} A，极化阻抗为 33 963.33 kΩ。

（2）摩擦介质为模拟体液时，摩擦因数随载荷的增加而增大，最小为 3 N 时的 0.23，而在海水中，摩擦因数则随载荷的增加先增大后减小，最小为 3 N 时的 0.26。

（3）CrN_x 梯度薄膜在人体模拟体液中的磨损率比在海水中更小，最小为 2.98×10^{-9} mm^3/Nm；而在两种溶液中，Al_2O_3 球的磨损均随载荷的增加而越来越严重。

参考文献

[1] Zhou F, Chen K M, Wang M L. Friction and wear properties of CrN coatings sliding against Si_3N_4 balls in water and air [J]. Wear, 2008, 265(7/8): 1029-37.

[2] Malyska K R, Wojtan M P, Wasmer K, et al. In-situ SEM indentation studies of the deformation mechanisms in TiN, CrN and TiN/CrN [J]. Micron, 2009, 40(1): 22-27.

[3] Zhang Z G, Rapaud O, Allain N, et al. Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(7): 4020-6.

[4] 牛仕超，余志明. Cr/CrN/CrNC/CrC/Cr-DLC 梯度膜层的研究 [J]. 中国表面工程，2007，20(3)：34-38.

[5] 周庆刚，白新德. 氮化铬梯度膜的制备和电化学性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程，2004，33(6)：666-668.

[7] 钟彬，徐小连，陈义庆. Cr/CrN 多层膜的结构及腐蚀性能研究 [J]. 真空，2009，46(6)：22-25.

[8] 谈淑咏，张旭海. Si 基底磁控溅射制备 CrN 薄膜的表面形貌与生长机制 [J]. 中国有色金属学报，2011，21(6)：1367-72.

[9] Chen Z Y, Li Z Q, Meng X H. Structure, hardness and corrosion behavior of a gradient CrNx thick coating applied to turbine blades [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(16): 7408-13.

[10] Zhang M, Li M K, Kim K H, et al. Structural and mechanical properties of compositionally gradient CrNx coatings prepared by arc ion plating [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(22): 9200-5.

[11] Zhou Q G, Bai X D, Chen X W. Corrosion resistance of duplex and gradient CrN_x coated H13 steel [J]. Applied Surface Science, 2003, 211(1/2/3/4): 293-299.

[12] Chen Z Y, Zhao J, Meng X H, Evaluation of fatigue resistance of a gradient CrN_x coating applied to turbine blades [J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(6): 1436-43.

[13] Tait W S. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists [M]. Racine, Wisconsin: Pairodacs Publications, 1994: 39.

[14] 王建章，陈贝贝，阎逢元. 海水组分对海水润滑性能的影响 [J]. 润滑与密封，2011，36(11)：1-5.

[15] Wang Q Z, Zhou F, Wang X N, Comparison of tribological properties of CrN, TiCN and TiAlN coatings sliding against SiC balls in water [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(17): 7813-20.

作者地址： 江苏省南京市白下区御道街 29 号　210016
南京航空航天大学机电学院
Tel：(025) 8489 3083(周飞)
E-mail：fzhou@nuaa.edu.cn

（责任编辑：黄艳斐）