

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.11.012

多弧离子镀沉积 TiCrN 薄膜在中性盐雾环境下的腐蚀行为

党文伟*, 赵金龙, 李晓升

(中国空空导弹研究院, 河南 洛阳 471009)

摘要: 采用多弧离子镀技术, 分别在 15-5PH 不锈钢和 65Mn 弹簧钢基体表面沉积制备 TiCrN 薄膜, 通过物相组成分析、宏观腐蚀形貌观察及腐蚀产物分析等方法研究了 TiCrN 薄膜在 5 wt.% NaCl 中性盐雾环境下的腐蚀行为。结果表明: TiCrN 薄膜主要由 TiN 相、Cr₂N 相、TiCrN 相、Ti 相 4 种物相组成。15-5PH 不锈钢和 65Mn 弹簧钢试样经中性盐雾试验后, 薄膜的腐蚀形式主要为点状腐蚀, 基体的腐蚀形式主要为均匀腐蚀。相对于金属基体, TiCrN 薄膜中 Ti、Cr 元素的添加能够抑制 TiN 柱状晶的长大, 使膜层整体结构致密, 表面缺陷数量减少, 基体耐腐蚀性能得到大幅提升。

关键词: 多弧离子镀; TiCrN 薄膜; 中性盐雾; 腐蚀行为

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

Corrosion Behavior of TiCrN Film Deposited by Multi-Arc Ion Plating in Neutral Salt Spray Environment

DANG Wenwei*, ZHAO Jinlong, LI Xiaosheng

(China Airborne Missile Academy, Luoyang 471009, China)

Abstract: TiCrN film was deposited on 15-5PH stainless steel and 65Mn spring steel by multi-arc ion plating. The corrosion behavior of TiCrN film in 5 wt.% NaCl neutral salt spray environment was studied by means of analyses of phase composition, macro- and micro- corrosion morphology and corrosion product. The results show that the main components of TiCrN film are TiN, Cr₂N, TiCrN and Ti. After the neutral salt spray test of the 15-5PH sample and the 65Mn sample, the corrosion of the film is mainly pitted corrosion, and the corrosion of the substrate is mainly uniform corrosion. Compared with the metal substrate, the addition of Ti and Cr elements in the TiCrN film can suppress the growth of the TiN columnar crystals, make the overall structure of the film layer dense, reduce the number of surface defects, and greatly improve the corrosion resistance of the substrate.

Keywords: multi-arc ion plating; TiCrN film; neutral salt spray; corrosion behavior

随着航空航天技术的飞速发展, 高性能金属材料已经成为飞行器材料的重要组成部分^[1-3]。飞行器结构材料更是对材料本身的力学性能提出了更高要求, 而 15-5PH 不锈钢和 65Mn 弹簧钢正因满足上述要求而被广泛应用于航空航天领域^[4-5]。近年来的研究发现, 15-5PH 不锈钢和 65Mn 弹簧钢在不同

应用环境下腐蚀情况各不相同, 尤其在氯离子环境下会发生严重的应力腐蚀^[6]。因此, 解决 15-5PH 不锈钢和 65Mn 弹簧钢的腐蚀问题是实现飞行器安全飞行的基本保障。

TiN 薄膜因具有硬度高、耐磨损、结合力强等优异性能而被广泛应用于工业领域的表面改性中^[7-9]。

收稿日期: 2021-01-11

修回日期: 2022-07-28

作者简介: 党文伟(1991—), 男, 硕士, 工程师, email: dangwenwei@126.com

然而,单一的 TiN 薄膜难以满足腐蚀环境使用要求,在 TiN 膜层基础上添加 Cr 元素,形成 TiCrN 薄膜,提高薄膜耐腐蚀性能的研究已经开展。

多弧离子镀是一种高效的物理气相沉积技术,其采用冷弧光放电,具有蒸发源多、靶材离子化率高、离子绕镀性好、沉积速率快及膜基结合力强等特性^[10]。目前,采用多弧离子镀技术已经能够高效制备 TiN、TiAlN、TiAlSiN、TiAlCrN 等多类特种功能薄膜,并已广泛应用于切削工具、医疗器械、半导体等行业^[11-12]。通过多弧离子镀在金属表面沉积 TiCrN 薄膜实现了在 TiN 薄膜基础上开发又一新的功能薄膜^[13-14]。

本文采用多弧离子镀技术分别在 15-5PH 不锈钢和 65Mn 弹簧钢基体表面沉积制备 TiCrN 薄膜,研

究其在 5 wt.% NaCl 中性盐雾环境下的腐蚀行为,为进一步优化 TiCrN 薄膜的耐腐蚀性能提供指导。

1 试验材料与方法

试验材料选用 15-5PH 不锈钢和 65Mn 弹簧钢试样,尺寸为 2 mm×100 mm×25 mm,热处理后试样表面硬度分别为 HRC40~47、HRC40~45。15-5PH 不锈钢试样化学组成如表 1 所示,65Mn 弹簧钢试样化学组成如表 2 所示。

表 1 15-5PH 不锈钢的化学组成

Tab.1 Chemical composition of 15-5PH stainless steel

元素	C	Mn	Ni	Cr	Ti	Cu	Fe
质量分数/(wt.%)	0.05	0.58	5.39	14.78	0.10	2.18	Bal.

表 2 65Mn 弹簧钢的化学组成

Tab.2 Chemical composition of 65Mn spring steel

元素	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
质量分数/(wt.%)	0.65	0.26	1.10	0.03	0.02	0.21	0.16	0.23	Bal.

热处理后试样用砂纸逐级打磨并进行镜面抛光处理,随后使用超声波清洗仪进行汽油、丙酮、酒精逐级清洗。多弧离子镀沉积过程中选用 Ti、Cr 靶(纯度为 99.95%)作为沉积靶材,氩气(纯度>99.99%)作为工作气体,氮气(纯度>99.99%)作为反应气体,沉积 TiCrN 薄膜的厚度约为 6 μm。

中性盐雾试验在 YWX/Q-020 型盐雾箱中进行,试验参数根据 GJB150.11A—2009《军用装备实验室环境试验方法第 11 部分:盐雾试验》进行设定。试验采用 5 wt.% NaCl 溶液作为试验介质,盐雾箱温度和饱和器温度分别设定为 35 °C 和 37 °C。盐雾箱内采用 24h 连续喷雾,相对湿度设定高于 95%,溶液 pH 值调节为 6.5~7.2,腐蚀试验时间分别为 120 h、200 h。

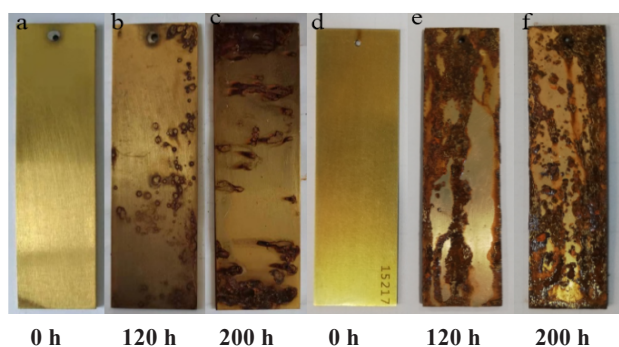
物相分析在 Philips 公司 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪上进行,工作电压、电流分别为 40 kV、40 mA,掠射角 XRD 入射角度和扫描范围分别为 1°和 10~90°。微观形貌在 HITACHI-S4800 场发射扫描电镜上进行,对 15-5PH 不锈钢和 65Mn 弹簧钢基体沉积 TiCrN 薄膜样品进行腐蚀形貌观察。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀产物物相分析

15-5PH 不锈钢和 65Mn 弹簧钢试样经过 5 wt.% NaCl 中性盐雾环境腐蚀后的宏观形貌如图 1 所示,15-5PH 不锈钢:(a) 0 h、(b) 120 h、(c) 200 h; 65Mn 弹簧钢:(d) 0 h、(e) 120 h、(f) 200 h。从图中可以看出,中性盐雾试验 120 h 后,15-5PH 试样表面部分区域出现点状锈蚀,其他区域较为光洁,未见明显腐蚀产物;65Mn 试样表面部分区域形成块状锈层,锈层之间相互连接形成带状腐蚀区。中性盐雾试验 200 h 后,15-5PH 试样表面腐蚀产物逐渐增加,点状锈蚀扩展为块状锈层,锈层厚度明显增加;65Mn 试样表面腐蚀区域进一步扩大,膜层表面变的粗糙,试样表面区域基本被腐蚀产物覆盖,部分区域腐蚀产物疏松脱落并且露出金属基底。

对金属试样表面沉积的 TiCrN 薄膜、中性盐雾试验 200h 后试样表面腐蚀产物进行 X 射线衍射分析,结果如图 2 所示,(a) TiCrN 薄膜,(b) 15-5PH 试样表面腐蚀产物,(c) 65Mn 试样表面腐蚀产物。从图 2 中可以看出,15-5PH 不锈钢和 65Mn 弹簧钢两种金属试样表面经多弧离子镀沉积的膜层由 4 种物相组成,分别为 TiN 相、Cr₂N 相、TiCrN 相和 Ti 相。



(a)-(c) 15-5PH 不锈钢

(d)-(f) 65Mn 弹簧钢

图1 在5 wt.% NaCl中性盐雾环境下腐蚀不同时间后试样表面腐蚀产物的宏观形貌

Fig.1 Macromorphology of corrosion products on the sample surface after corrosion in 5 wt.% NaCl neutral salt spray environment for different times

TiN相、 Cr_2N 相的形成主要是由于Ti、Cr靶材原子分别与反应气体 N_2 充分混合,在高温下发生化合反应生成TiN、 Cr_2N 。上述反应发生的同时,大量的Cr原子完成对TiN晶格的掺杂和置换,掺杂的结果形成了TiCrN固溶体,置换的结果形成了游离态的Ti单质。中性盐雾试验200 h后,15-5PH试样XRD谱图新增了 Fe_2O_3 相,这主要是由于试样基体在腐蚀环境下发生还原反应生成 Fe^{2+} 。随着基体腐蚀的继续进行, Fe^{2+} 被进一步氧化形成腐蚀产物 Fe_2O_3 。而65Mn试样XRD谱图中只有Fe和 Fe_2O_3 相,这主要是由于经过中性盐雾试验后,试样表面TiCrN薄膜完全脱落,试样基体表面发生氧化反应生成腐蚀产物 Fe_2O_3 。

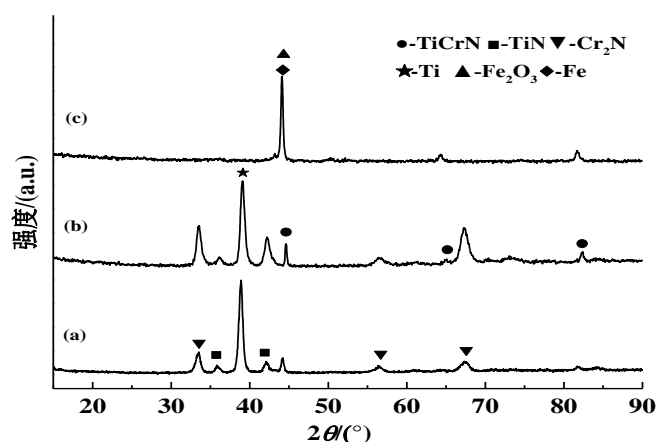


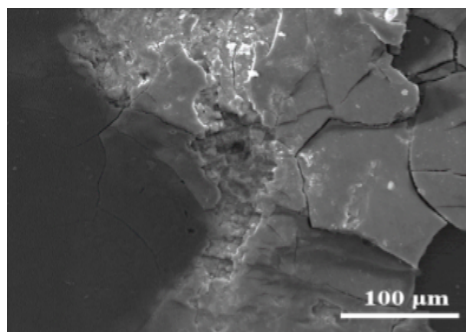
图2 金属试样表面XRD谱图

Fig.2 XRD spectra of metal sample surfaces

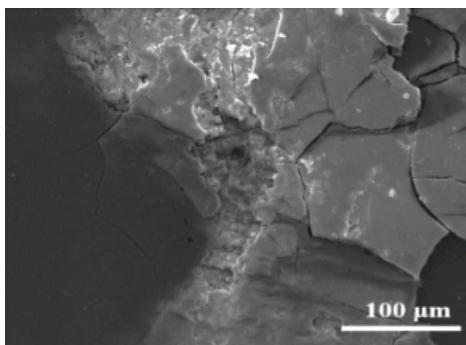
2.2 腐蚀产物形貌分析

15-5PH试样和65Mn试样经中性盐雾试验200 h后,试样表面腐蚀产物的微观形貌如图3所示。从图3中可以看出,中性盐雾试验后,15-5PH试样表面TiCrN膜层出现大量纵深裂纹,这些裂纹相互交叉,在局部形成块状凸起区域。上述现象的发生主要是由于基体在中性盐雾环境中发生腐蚀反应,随着腐蚀时间的增长,大量的腐蚀产物将基体表面TiCrN膜层顶起,形成块状区域裂纹,并导致部分区域的膜层脱落。从图3(b)中可以明显发现薄膜表面存在点状腐蚀坑,并伴随围绕腐蚀坑薄膜脱落的现象。此现象进一步说明腐蚀最早的发生形式为局部点状腐蚀,随着腐蚀时间的增长,局部点状腐蚀

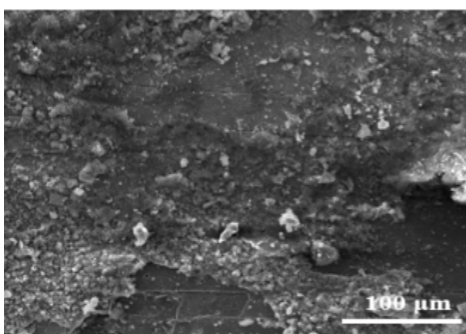
进一步转化为区域块状腐蚀,与腐蚀过程的宏观形貌一致。65Mn试样经中性盐雾试验200 h后,表面TiCrN膜层完全脱落,表面被颗粒状腐蚀产物覆盖形成腐蚀层,并有部分区域腐蚀层脱落,暴露出底层金属基体。从图3(d)中可以明显看到腐蚀层表面存在大量絮状腐蚀产物,腐蚀产物覆盖整个基体表面,说明基体已经形成均匀腐蚀。相比15-5PH试样,65Mn试样表面腐蚀情况更为严重,主要因为两种金属基体的Cr含量相差较大。当腐蚀介质与15-5PH试样基体接触时,含量较高的Cr元素在腐蚀气氛下能够被快速氧化,从而在表面生成一层致密的氧化保护膜。由于65Mn试样基体中Cr元素含量极低,从而导致65Mn试样表面腐蚀情况严重。



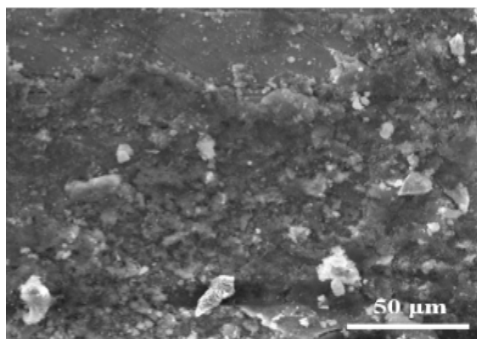
(a) 15-5PH 试样



(b) 15-5PH 试样



(c) 65Mn 试样



(d) 65Mn 试样

图 3 试样表面腐蚀产物的微观形貌

Fig.3 Micromorphology of corrosion products on sample surface

相比沉积 TiCrN 薄膜的金属基体,未沉积膜层的金属基体经短时中性盐雾腐蚀后表面腐蚀情况非常严重。这主要是由于腐蚀介质与基体直接接触后形成电解池,其电化学反应方程式为:



上述电化学反应持续进行,导致基体表面生成大量的 Fe_2O_3 腐蚀产物。而沉积 TiCrN 薄膜的金属试样表面腐蚀情况轻微,只有少数点状腐蚀坑,这是因为 TiCrN 薄膜可以将金属表面有效保护起来,中性盐雾环境中的 Cl^- 几乎不能浸润到金属基体,只能在薄膜表面局部缺陷处发生明显的吸附现象。而 Ti、Cr 的沉积抑制了膜层中 TiN 柱状晶的长大,减少膜层内部缺陷数量,延长了腐蚀介质通道,有效降低了阳极反应速度,延缓了腐蚀的发生。因此,15-5PH 不锈钢、65Mn 弹簧钢表面经多弧离子镀沉积 TiCrN 薄膜后,两种金属基体表面受到高效防护,其耐腐蚀性能得到大幅提高。

3 结语

采用多弧离子镀技术在 15-5PH 不锈钢、65Mn 弹簧钢基体表面沉积得到的 TiCrN 薄膜主要由 TiN、 Cr_2N 、TiCrN、Ti 四种物相组成。15-5PH 试样和 65Mn 试样经 5 wt.%NaCl 中性盐雾环境腐蚀后,TiCrN 膜层和金属基体的主要腐蚀形式分别为点状腐蚀和均匀腐蚀。在中性盐雾环境中,腐蚀介质通过膜层表面缺陷或晶体间隙进入基体表面,形成点状锈蚀。随着腐蚀时间的延长,阳极反应速度加快,点状锈蚀扩大至块状锈蚀并生成大量腐蚀产物。相对于金属基体,TiCrN 薄膜可以将金属表面保护起来,并且膜层中添加的 Ti 和 Cr 元素能够抑制 TiN 柱状晶的长大,使膜层整体结构致密,表面缺陷数量减少,基体耐腐蚀性得到大幅提高。

参考文献

[1] 唐见茂. 航空航天材料发展现状及前景[J]. 航天器环

境工程, 2013, 30(2): 115-121.

- [2] 谢堃, 崔迪, 王一博. 高性能航空金属材料抗磨损性能研究[J]. 中国金属通报, 2018(7): 78-79.
- [3] 赵娇娇. 金属材料的应用分析及解读[J]. 世界有色金属, 2019(4): 222-224.
- [4] 胡家齐, 梁剑雄, 曹呈祥, 等. 铸造 15-5PH 钢的拉伸性能及断口形貌[J]. 金属热处理, 2019, 44(9): 36-41.
- [5] 田亚强, 张宏军, 宋进英, 等. 成分及偏析带对 65Mn 钢热处理后组织性能的影响[J]. 热加工工艺, 2015, 44(18): 218-220.
- [6] Alyousif O M, Nishimura R. The stress corrosion cracking behavior of austenitic stainless steels in boiling magnesium chloride solutions[J]. Corrosion Science, 2007, 49(7): 3040-3051.
- [7] Deng B, Ye T, Guo D. Effects of vanadium ion implantation on microstructure, mechanical and tribological properties of TiN coatings[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(22): 9080-9086.
- [8] Wang C T, Gao N, Gee M G, et al. Processing of an ultra-fine-grained titanium by high-pressure torsion: An evaluation of the wear properties with and without a TiN coating[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2013, 17(1): 166-175.
- [9] 郭巧琴, 李建平, 郭永春, 等. 多弧离子镀(Ti,Cr)N 镀层耐蚀性研究[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(8): 6-9.
- [10] 杨红艳, 韦天国, 张瑞谦, 等. 电弧离子镀工艺参数对 Cr 涂层沉积及性能的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(12): 97-103.
- [11] 梁伟忠, 王成磊, 张可翔, 等. Cr 及 Cr-Ni 掺杂对不同偏压下 TiAlN 薄膜性能的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(2): 76-80.
- [12] 彭二宝, 马骁. 电压对刀具用 42CrMo 钢离子镀 TiAlSiN 涂层组织及耐磨性能的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(2): 93-97.
- [13] 张会霞, 冯光光. 多弧离子镀在海洋船舶装备材料上的应用[J]. 淮海工学院学报(自然科学版), 2012, 21(2): 12-14.
- [14] 戴剑锋, 史鑫, 吴贵智, 等. 多弧离子镀沉积 Ti/TiN 多层膜的力学和摩擦性能[J]. 兰州理工大学学报, 2018, 44(2): 169-172.