

磁控溅射制备的 Cr/CrN 和 Cr/CrN/CrAlN 涂层耐腐蚀性能对比研究

宋肖肖¹, 欧阳俊杰¹, 赵婕宇¹, 胡登科², 陈亚军¹

(1.中国民航大学 中欧航空工程师学院, 天津 300300; 2.航天精工股份有限公司, 天津 300300)

摘要: **目的** 比较 Cr/CrN/CrAlN 涂层和 Cr/CrN 交替涂层的耐腐蚀性能。**方法** 利用电化学极化曲线、阻抗谱和中性盐雾试验进行测量, 结合扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM) 表征微观形貌, 分析两种涂层耐腐蚀性能的差异。同时, 为研究涂层在服役中的损伤工况, 分析了预制划痕对 Cr/CrN/CrAlN 涂层耐腐蚀性能的影响。**结果** Cr/CrN/CrAlN 涂层的自腐蚀电流密度较 Cr/CrN 交替涂层和 TC4 基体低 2 个数量级, 腐蚀速率较小。无损伤的 Cr/CrN/CrAlN 涂层的极化电阻 R_p 为 $868.7 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 预制 1 条损伤划痕涂层的极化电阻为 $792.0 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 而带有 5 条损伤划痕涂层的极化电阻 R_p 仅为 $77.2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 减小至原始涂层的 8%。Cr/CrN/CrAlN 涂层经 288 h 连续盐雾腐蚀后增重仅为 0.1 mg/cm^2 , 远小于 CrN 涂层和 TC4 基体, 且增重速率趋于平缓。CrN 涂层在连续盐雾腐蚀 24 h 后, 腐蚀增重速率明显增加。**结论** 由于 Cr/CrN/CrAlN 涂层结构增加了微裂纹和位错运动的界面阻塞, 避免孔隙的连通, 阻碍了腐蚀介质进入基体, 因此涂层的耐腐蚀性能提高。对于表面预制划痕的 Cr/CrN/CrAlN 涂层, 首先发生涂层的局部腐蚀, 通过阴极极化加速后, 腐蚀凹坑延伸到涂层/基体界面, 加剧涂层的局部剥离。

关键词: 磁控溅射镀膜; Cr/CrN; Cr/CrN/CrAlN; 电化学实验; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)02-0272-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.02.034

Comparison of Corrosion Resistance of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN Coatings Deposited by Magnetron Sputtering

SONG Xiao-xiao¹, OUYANG Jun-jie¹, ZHAO Jie-yu¹, HU Deng-ke², CHEN Ya-jun¹

(1.Sino-European Institute of Aviation Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China;

2.Tianjin Aerospace Precision Co. Ltd, Tianjin 300300, China)

ABSTRACT: The work aims to compare the corrosion resistance performance of Cr/CrN/CrAlN coating and Cr/CrN alternating coating. Electrochemical polarization curve, impedance spectrum and neutral salt spray test were used to analyze the difference in corrosion resistance of the two coatings by characterizing the microstructure with micro-morphology of scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscopy (AFM). The effect of pre-scratching on the corrosion resistance of the coating was investigated to simulate the damage conditions of coatings during service. The self-corrosion current density of the Cr/CrN/CrAlN coating was 2 orders lower than that of the Cr/CrN alternating coating and the TC4 substrate and the corrosion

收稿日期: 2019-06-12; 修订日期: 2019-10-23

Received: 2019-06-12; Revised: 2019-10-23

作者简介: 宋肖肖 (1990—), 男, 硕士, 实验师, 主要研究方向为航空功能涂层性能研究。邮箱: xxsong@cauc.edu.cn

Biography: SONG Xiao-xiao (1991—), Male, Master, Technician, Research focus: properties of aeronautical functional coating. E-mail: xxsong@cauc.edu.cn

引文格式: 宋肖肖, 欧阳俊杰, 赵婕宇, 等. 磁控溅射制备的 Cr/CrN 和 Cr/CrN/CrAlN 涂层耐腐蚀性能对比研究[J]. 表面技术, 2020, 49(2): 272-280. SONG Xiao-xiao, OUYANG Jun-jie, ZHAO Jie-yu, et al. Comparison of corrosion resistance of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN coatings deposited by magnetron sputtering[J]. Surface technology, 2020, 49(2): 272-280.

rate was reduced. The polarization resistance R_p of the non-damaged Cr/CrN/CrAlN coating was $868.7\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, and that of coating with a scratch remained $792.0\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. However, the resistance R_p of the coating with 5 scratches was $77.2\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, which is reduced to about 8% of that in the original coating. After 288 h continuous salt spray corrosion, the weight gain per unit area of Cr/CrN/CrAlN coating was only $0.1\text{ mg}/\text{cm}^2$, which was much smaller than that of Cr/CrN alternating coating and TC4 substrate, and the weight gain curve tended to become flat. The corrosion weight gain rate of the Cr/CrN coating increased significantly after continuous salt spray corrosion for 24 h, and the slope of the weight gain curve increased obviously. The Cr/CrN/CrAlN coating increases the interface clogging of microcracks and dislocation motion, which avoids the connection of the pores and prevents corrosion medium from entering the substrate, so the corrosion resistance is improved. For Cr/CrN/CrAlN coating with pre-scratched surface, local corrosion of the coating firstly occurs. After acceleration by cathodic polarization, the corrosion pit extends to the interface of coating/substrate, which exacerbates the partial peeling of the coating.

KEY WORDS: magnetron sputtering coating; Cr/CrN; Cr/CrN/CrAlN; electrochemical experiment; corrosion resistance

随着我国在航空、航天和航海等领域的快速发展,飞行器、武器和装备及海洋平台的建设和使用向深海环境转移,对配套紧固件的综合性能提出了更严格的要求。在复杂的工作环境下,航空紧固件的腐蚀问题不仅影响使用寿命,也对飞机的安全性和稳定性都造成了负面影响。面对日益提升的使用需求以及多样的工作环境,航空紧固件 CrN 硬质涂层的耐腐蚀性能需求不能完全满足^[1-2],因此复杂工况下的紧固件硬质涂层表面防护成为研究的重点和难点^[3]。

研究表明,CrAlN 涂层在保持摩擦性能和韧性之外,Cr 元素和 Al 元素都可以形成抑制氧扩散的保护性氧化物,可运用在钛合金表面,形成耐腐蚀层^[4-5]。Duo S W 等人^[6]比较了 CrN 和 $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 涂层的腐蚀性能,发现 Al 元素的掺入使涂层的腐蚀电位向更正的电位移动。Ding X Z 等人^[7]分析了 CrAlN 和 TiAlN 两种涂层,发现两种涂层在 Cr/Al 和 Ti/Al 比例为 1:1 时,其性能最优,且在同种原子比例下,CrAlN 涂层具有比 TiAlN 涂层更加优异的耐腐蚀性能。吕艳红等人^[8]认为在非平衡反应磁控溅射技术过程中,氮气分压对于所制备 CrAlN 涂层的耐腐蚀性也有一定的影响,随着氮气流量的升高,腐蚀电位升高,耐腐蚀性增强。中国科学院金属研究所赵延春等人^[9]采用反应磁控溅射技术制备了多层涂层 $\text{Cr}_{0.58}\text{Al}_{0.42}\text{N}/\text{Cr}_{0.84}\text{Al}_{0.16}\text{N}/\text{Cr}_{0.51}\text{Al}_{0.49}\text{N}$,多层结构设计可以起到很好的高温抗氧化、高温防腐蚀等作用。

本文采用磁控溅射技术在航空用 TC4 钛合金表面制备 Cr/CrN 交替涂层和 Cr/CrN/CrAlN 复合涂层,该涂层被用作某型发动机盘类结构动平衡 TC4 联接螺栓的表面防护。首先采用电化学的方法对比研究了涂层的耐腐蚀性能,其次分析了预制划痕对 Cr/CrN/CrAlN 涂层耐腐蚀性能的影响。

1 实验

1.1 涂层制备方法

文中所用的基体材料为 Ti-6Al-4V (TC4) 合金。

设计试样尺寸为 75 mm×25 mm×0.5 mm 的片材,用于耐腐蚀性能的测试以及微观表征。基体材料的化学成分见表 1。

表 1 TC4 钛合金组分
Tab.1 Composition of TC4 titanium alloy wt. %

Al	V	Fe	C	N	H	O	Ti
5.5~6.8	3.4~4.5	0.30	0.10	0.05	0.015	0.02	Bal.

Cr/CrN 交替涂层采用纯 Cr (99.99%) 作为靶材,Cr/CrN/CrAlN 涂层采用 $\text{Cr}_{0.35}\text{Al}_{0.65}$ 合金作为靶材。涂层制备使用 PVD1012 型中频磁控溅射设备。工作气体为纯氩气 (99.99%) 和氮气 (99.99%),载物架转速选择 3 r/min。在沉积涂层前对基体进行预处理,超声清洗表面的油污和宏观附着物,以保证涂层与基体有良好的结合力。Cr/CrN/CrAlN 涂层制备工艺中,靶材到基体的距离为 140 mm,在镀膜之前,将真空室腔体内温度预热到 150 ℃,然后抽真空使腔内压强达到 10^{-3} Pa 。通入氩气刻蚀轰击 TC4 基体表面,清除氧化物及其他杂质;继续通入氩气并打开 Cr 靶,沉积 Cr 涂层;而后来回抽真空,去除氩气,稳定炉内环境。通入氮气,打开 Cr 靶,在 Cr 涂层表面沉积 CrN 涂层,进而提高膜基结合力。在 Cr/CrN/CrAlN 涂层的制备过程中,关闭 Cr 靶,开启 $\text{Cr}_{0.35}\text{Al}_{0.65}$ 合金靶,通入氮气。逐渐增大偏压,制备 6 层 CrAlN 涂层。其中离子刻蚀清洗工艺参数见表 2,Cr/CrN/CrAlN 涂层制备工艺参数如表 3 所示。涂层制备流程如图 1 所示,涂层结构示意图如图 2 所示。

表 2 离子刻蚀清洗工艺参数
Tab.2 Technological parameters of ion etching cleaning

Step	Pressure/Pa	Bias/V	Current/A	Time/min
1	0.28	40	150	15
2	0.28	80	150	15
3	0.28	150	150	15

表 3 Cr/CrN/CrAlN 涂层制备工艺参数

Tab.3 Preparation parameters of Cr/CrN/CrAlN coating process

Coating	Pressure/ Pa	Bias/V	Current/ A	Ar/(mL· min ⁻¹)	N ₂ /(mL· min ⁻¹)	Time/ min
Cr	0.05	100	120	200	0	5
CrN	2	100	120	0	600	10
CrAlN	4	40	120	0	1000	20
CrAlN	4	60	120	0	1000	20
CrAlN	4	80	120	0	1000	20
CrAlN	4	100	120	0	1000	20
CrAlN	4	120	120	0	1000	20
CrAlN	4	150	120	0	1000	20

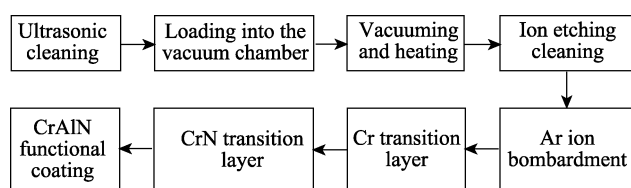


图 1 Cr/CrN/CrAlN 涂层制备流程

Fig.1 Preparation process of Cr/CrN/CrAlN coating

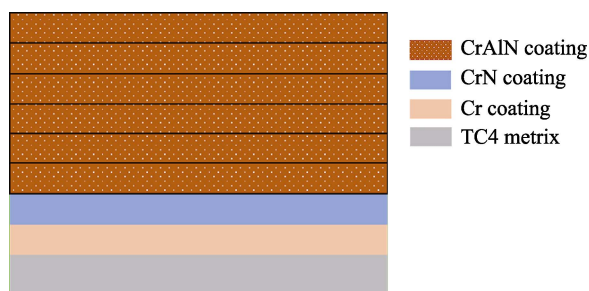


图 2 Cr/CrN/CrAlN 涂层的结构示意图

Fig.2 Scheme for structure of the Cr/CrN/CrAlN coating

1.2 微观形貌表征

使用原子力显微镜 (AFM) 扫描 Cr/CrN/CrAlN 涂层和 Cr/CrN 交替涂层, 如图 3a、b 所示。Cr/CrN/CrAlN 涂层的表面粗糙度为 109 nm, 明显小于 Cr/CrN 交替涂层的表面粗糙度 162 nm。Al 元素的加入使 Cr/CrN/CrAlN 涂层晶粒细化, 涂层表面状态提高, 表面致密, 粗糙度降低。Al 元素在空气中会生成 Al_2O_3 氧化膜, 可以填补部分溅射过程中造成的表面缺陷。相比之下, Cr/CrN 交替涂层制备时通入大量氮气, 氮气含量过高导致涂层形成微小孔洞、缺陷。

过渡金属氮化物的涂层在一般环境中都可以为基体提供防腐蚀保护。因为它们在电化学体系中保持相对较高的电位, 对化学腐蚀是惰性的^[10]。但在制备涂层过程中, 溅射工艺可能在涂层表面上形成针孔和凹坑等生长缺陷^[11]。图 4 显示了在 3.5%NaCl 溶液中, 经过动电位测试后的 Cr/CrN/CrAlN 涂层和 Cr/CrN 交替涂层表面形态。除了各种孔洞和凹坑外, 还可以在涂层表面上观察到溅射过程中形成的宏观颗粒。当涂层浸入腐蚀介质中时, 表面缺陷部位的腐蚀严重^[12]。从扫描电子显微镜 (SEM) 图像可以看出, 在生长缺陷部位发生了选择性腐蚀, 这是因为生长缺陷部位富含金属, 氮元素含量较低^[13]。与 Cr/CrN 交替涂层相比, Cr/CrN/CrAlN 涂层显示出更光滑的表面, 说明 Cr/CrN/CrAlN 涂层对侵蚀性氯离子具有更好的耐蚀能力。图 4a、b 可以看出, Cr/CrN/CrAlN 涂层的腐蚀区域小于 Cr/CrN 交替涂层的腐蚀区域, 腐蚀均发生在涂层的生长缺陷部位。由于 Cr/CrN/CrAlN 涂层在结构方面增加了位错运动的界面阻塞, 同时避免了孔隙连通, 提高了涂层的耐腐蚀性。

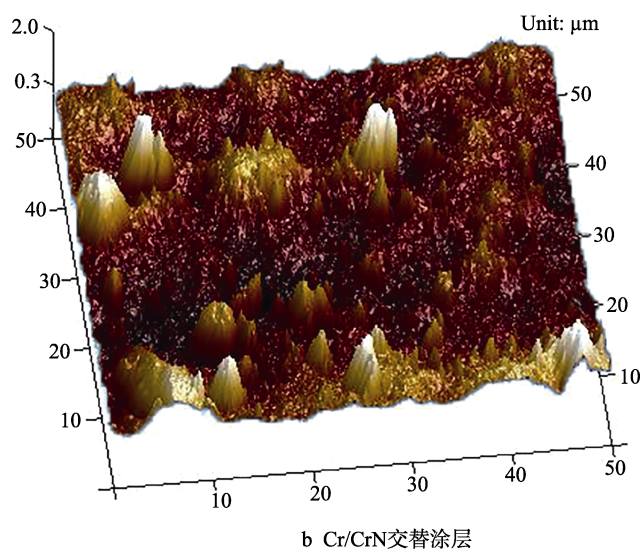
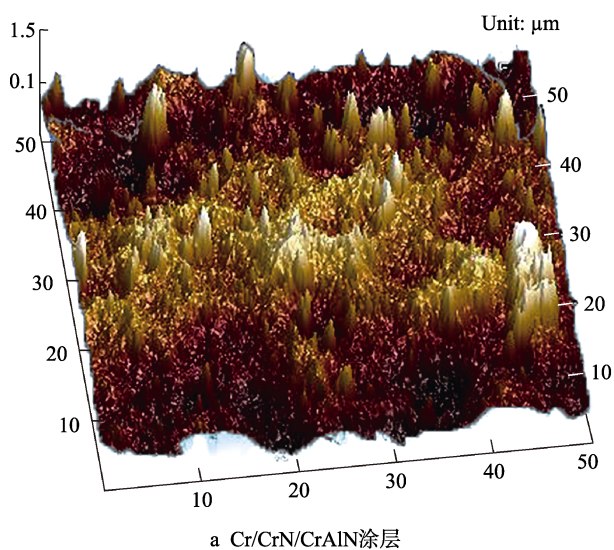


图 3 涂层原子力扫描图

Fig.3 AFM scanning image: (a) Cr/CrN/CrAlN coating; (b) Cr/CrN alternating coating

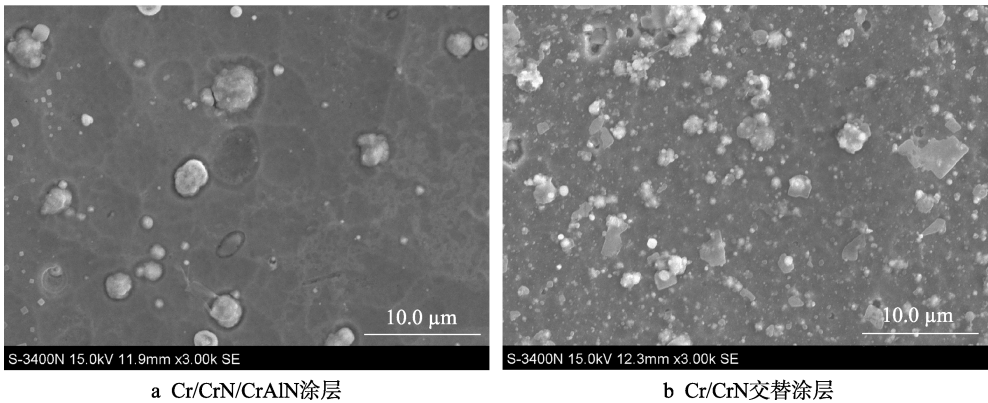


图 4 涂层电化学测试后表面形貌

Fig.4 Surface morphology of coating after electrochemical test: (a) Cr/CrN/CrAlN coating; (b) Cr/CrN alternating coating

2 结果及分析

2.1 电化学试验

2.1.1 极化曲线分析

室温条件下在 3.5%的 NaCl 溶液中开展动电位极化测试,比较 Cr/CrN 交替涂层和 Cr/CrN/CrAlN 涂层的电化学腐蚀性能。TC4 基体、Cr/CrN 交替涂层和 Cr/CrN/CrAlN 涂层的极化曲线如图 5 所示。表 4 中列出了自腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 J_{corr} 、塔菲尔斜率 β_a 和 β_c 。

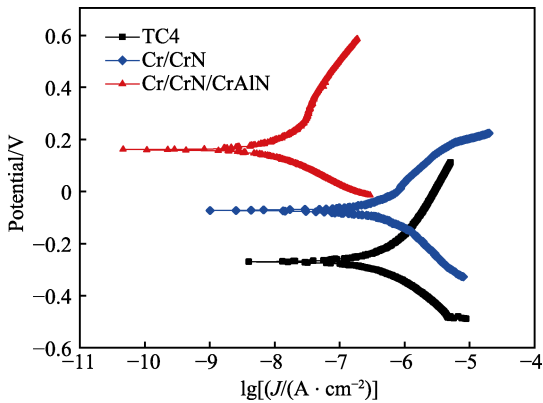


图 5 TC4 基体、Cr/CrN 交替涂层和 Cr/CrN/CrAlN 涂层极化曲线

Fig.5 Polarization curves of TC4 substrate, Cr/CrN alternating coating and Cr/CrN/CrAlN coating

表 4 TC4 基体、Cr/CrN 交替涂层和 Cr/CrN/CrAlN 涂层极化电化学参数

Tab.4 Polarization electrochemical parameters of TC4 substrate, Cr/CrN alternating coating and Cr/CrN/CrAlN coating

Sample	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	β_a/V	β_c/V
TC4	-0.267	7.310×10^{-7}	0.300	0.193
Cr/CrN	-0.072	3.160×10^{-7}	0.296	0.180
Cr/CrN/CrAlN	0.157	9.141×10^{-9}	0.220	0.114

结合磁控溅射制备涂层的工艺特点,可认为两种涂层是表面具有微孔的介电层,因此涂层对基体的保护体现在机械隔离作用。极化曲线测试中,由于涂层作为基体的阻挡层,减少了基体与腐蚀介质的接触面积,因此阳极极化过程受到阻碍。同时由图 5 和表 4 可知,两种涂层试样的自腐蚀电位相较于 TC4 基体发生了明显的正向偏移,基体、Cr/CrN 交替涂层、Cr/CrN/CrAlN 涂层的自腐蚀电位分别为-0.267、-0.072、0.157 V, Cr/CrN/CrAlN 涂层的自腐蚀电位高于 Cr/CrN 交替涂层,说明 Cr/CrN/CrAlN 涂层在中性腐蚀介质中的电化学活性较低,电极体系非活性溶解层。

根据表 4 数据, Cr/CrN/CrAlN 涂层的自腐蚀电流密度较 Cr/CrN 交替涂层和 TC4 基体下降 2 个数量级,表明 Cr/CrN/CrAlN 涂层具有更低的腐蚀反应速率,同时对比塔菲尔斜率数值可以发现, Cr/CrN/CrAlN 涂层的阴极塔菲尔斜率 β_a 和阳极塔菲尔斜率 β_c 明显小于 Cr/CrN 交替涂层和基体的 β_a 和 β_c , 也证明了 Cr/CrN/CrAlN 涂层试样的腐蚀反应更缓慢。

由于 Cr/CrN/CrAlN 交替涂层在微观结构层面可以增加对微裂纹和通孔的界面阻塞,降低孔隙的连通性,因此其自腐蚀电位最高且自腐蚀电流密度最小。综上所述,涂覆 Cr/CrN/CrAlN 涂层的基体的耐腐蚀性能得到提升。

2.1.2 阻抗谱分析

在 3.5%NaCl 溶液中进行阻抗谱测试,图 6a 为 Nyquist 曲线,图 6b 为相位角曲线,表 5 中列出了按照等效电路拟合出的不同组件的相应结果。所有 Nyquist 图都显示了具有两个时间常数的不完全电容电阻,其中包含一个小直径的电容电弧,接着是另一个较大直径的电容环^[14]。因此,电化学阻抗谱(EIS)结果表明, Cr/CrN 交替涂层和 Cr/CrN/CrAlN 涂层都存在两种不同的界面反应,分别发生在基体/涂层界面和涂层/溶液界面。

在图 6b 中,Cr/CrN/CrAlN 涂层的相角达到 76.4°,

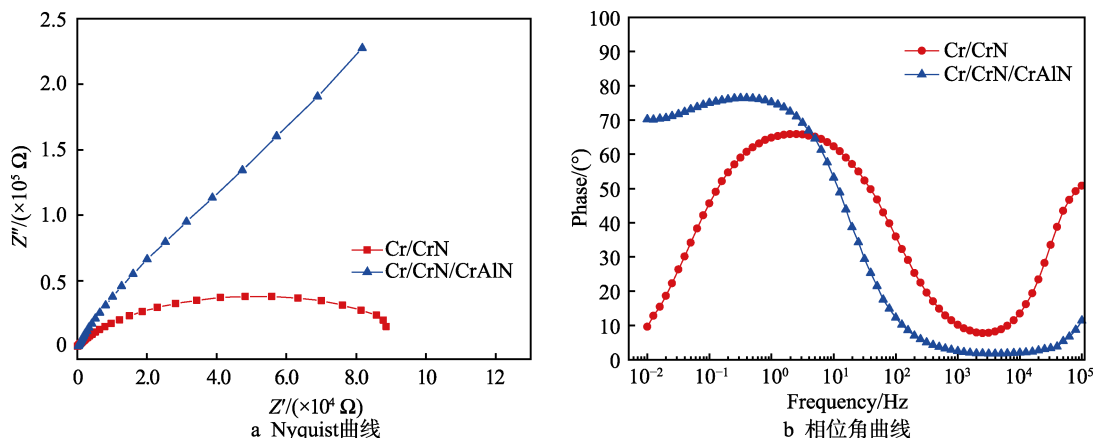


图6 Cr/CrN交替涂层和Cr/CrN/CrAlN涂层阻抗谱曲线

Fig.6 Impedance spectrum curves of Cr/CrN alternating coating and Cr/CrN/CrAlN coating:
(a) Nyquist curve; (b) phase angle curve

表5 Cr/CrN交替涂层和Cr/CrN/CrAlN涂层阻抗谱的等效电路参数

Tab.5 Equivalent circuit parameters for impedance spectrum fitting of Cr/CrN alternating coating and Cr/CrN/CrAlN coating

Coating	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$\text{CPE}_1/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	$R_{po}/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$\text{CPE}_2/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n})$	$R_{ct}/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_p/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$
Cr/CrN	23.9	1.104×10^{-5}	99.9	3.257	68.6	168.5
Cr/CrN/CrAlN	27.8	8.338×10^{-5}	527.1	6.337	341.6	868.7

Cr/CrN交替涂层的相位角为 65.9° 。这表明与Cr/CrN交替涂层相比, Al掺杂的Cr/CrN/CrAlN涂层可以作为理想电容在更大的相位范围内提供更多的保护。上述EIS结果的等效电路模型示于图7中, 通过等效电路拟合得到溶液电阻 R_s 、孔电阻 R_{po} 和电荷转移电阻 R_{ct} 的定量值。 R_s 是工作电极和参比电极之间的溶液电阻; R_{po} 与涂层的阻挡能力有关, 代表阻碍腐蚀介质渗透的能力; R_{ct} 表示腐蚀反应的电荷转移电阻。此外, CPE_1 和 CPE_2 代表涂层的非理想电容。

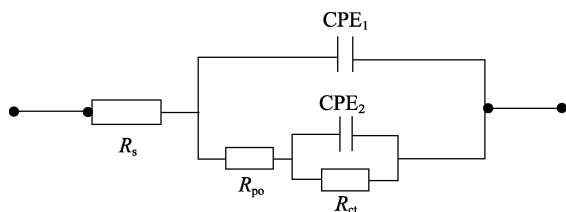


图7 用于拟合Cr/CrN交替涂层和Cr/CrN/CrAlN涂层阻抗谱的等效电路

Fig.7 Equivalent circuit for fitting impedance spectrum of Cr/CrN alternating coating and Cr/CrN/CrAlN coating

用等效电路拟合后, 不同组件的相应结果总结在表5中。实际电阻和拟合值之间的所有相对标准偏差均小于10%。Cr/CrN/CrAlN涂层的电荷转移电阻 R_{ct} 为 $341.6 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$, 远大于Cr/CrN交替涂层电荷转移电阻 R_{ct} ($68.6 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$)。 R_{ct} 越大, 表示电子的转移率越低, 具有高电阻率的AlN相会增加Cr/CrN/CrAlN涂层的电阻率, 因此Cr/CrN/CrAlN涂层的电荷转移

电阻 R_{ct} 更大。

极化电阻 R_p 是EIS结果中获得的所有电阻总和, 如方程(1)所示, 代表涂层对腐蚀溶液的总阻挡能力。Cr/CrN/CrAlN涂层的极化电阻 R_p 值为 $868.7 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 接近Cr/CrN交替涂层极化电阻 R_p 值 ($168.5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) 的5倍。Cr/CrN/CrAlN涂层表现出比Cr/CrN交替涂层更强的抗腐蚀性。

$$R_p = R_{po} + R_{ct} \quad (1)$$

硬质涂层的腐蚀性很大程度上取决于它们的微观结构。对于Cr/CrN交替涂层, 单层PVD涂层通常以柱状结构生长。柱状结构导致垂直的晶粒边界和贯穿涂层的孔隙, 为腐蚀性电解质提供向基体快速扩散的高效通道。将Al掺入CrN, 涂层结构变得更致密, 进而在柱状结构中产生不连续的晶界, 大大减少涂层缺陷或贯穿涂层的孔隙形成几率。腐蚀性电解质进入致密涂层, 必须沿曲折的路线, 因此扩散过程缓慢且困难。Al元素在涂层表面形成 Al_2O_3 氧化膜, 氧化膜钝化表面, 增加了腐蚀性介质穿过孔隙的额外阻力。Cr/CrN/CrAlN涂层的结构因其过渡的成分和更高的密度, 可有效阻止涂层与金属基体之间的生长缺陷, 与基体之间更加紧密的结合力也有助于提升其耐腐蚀性能^[15]。

2.2 预制划痕损伤对Cr/CrN/CrAlN涂层耐腐蚀性的影响

2.2.1 微观形貌表征

图8显示了带划痕的Cr/CrN/CrAlN涂层电化学测试后的表面形貌, 带有5条划痕损伤涂层表面有更

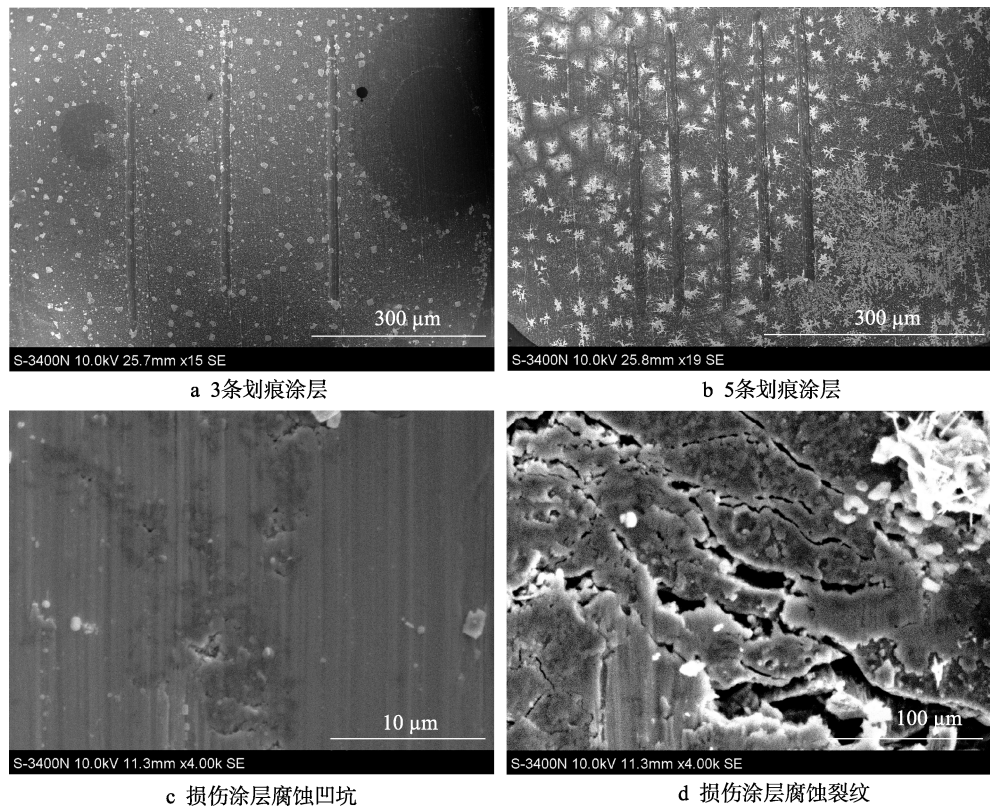


图 8 带划痕涂层电化学测试后表面形貌

Fig.8 Surface morphology of coating with scratch after electrochemical experiment:
(a) coating with 3 scratches; (b) coating with 5 scratches; (c) damaged coating with corrosion pits; (d) corrosion crack of damaged coating

多的腐蚀产物生成。极化测试后，在涂层的划痕内部观察到两种典型的局部腐蚀形貌，如图 8c、d 所示。图 8c 中存在腐蚀凹坑，此时凹坑处于生长阶段但并未穿透涂层。在凹坑下方的涂层/基体界面处没有发生明显的腐蚀，仍保持一定的耐腐蚀性。随着腐蚀加剧，图 8d 中的凹坑渗透整个涂层，扩大为裂纹并导致涂层与基体分层，涂层失效。因此在整个腐蚀过程中，先发生涂层的局部腐蚀，通过阴极极化加速后，腐蚀凹坑延伸生长到涂层/基体界面，加剧了凹坑周围涂层的局部剥离。当涂层中存在划痕损伤时，腐蚀介质更容易进入基体，腐蚀速率会大大提升。

2.2.2 极化曲线分析

室温条件下在 3.5%NaCl 溶液中进行动电位极化测试，研究预制损伤对 Cr/CrN/CrAlN 涂层电化学腐蚀性能的影响。图 9 为表面划痕数量为完好无划痕（Origin）、1 条（5 mm_1）、3 条（5 mm_3）和 5 条（5 mm_5）的 Cr/CrN/CrAlN 涂层的极化曲线。表 6 中列出了腐蚀电位 E_{corr} 、腐蚀电流密度 J_{corr} 、塔菲尔斜率 β_a 和 β_c 。

从曲线可以清楚地看出，随着损伤条数的增加，耐腐蚀性不断下降。涂层的较高耐腐蚀性归因于涂层的致密化，随划痕条数的增加， E_{corr} 负偏移。表面无

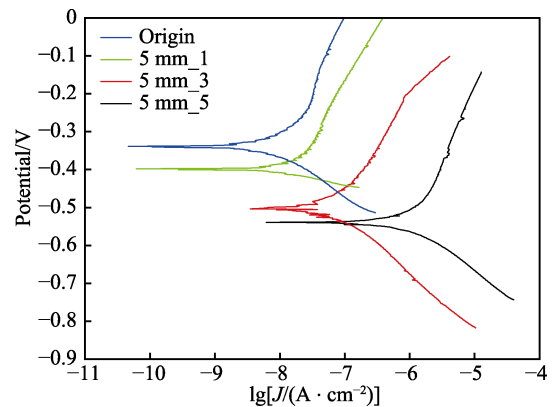


图 9 不同划痕条数的 Cr/CrN/CrAlN 涂层极化曲线

Fig.9 Polarization curves of Cr/CrN/CrAlN coating with different scratches

表 6 不同划痕条数的 Cr/CrN/CrAlN 涂层
阻抗谱等效电路参数

Tab.6 Equivalent circuit parameters of
impedance spectrum of Cr/CrN/CrAlN
coating with different scratches

Sample	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	β_a/V	β_c/V
Origin	0.157	9.141×10^{-9}	0.220	0.114
5mm_1	0.092	1.738×10^{-9}	0.300	0.121
5mm_3	0.024	0.631×10^{-7}	0.240	0.136
5mm_5	-0.045	1.672×10^{-6}	0.325	0.138

损伤的 Cr/CrN/CrAlN 涂层 (Origin) 的腐蚀电流密度明显低于表面有 1 条划痕的 Cr/CrN/CrAlN 涂层 (5 mm_1) 1 个数量级, 表面有 3 条 (5 mm_3) 和 5 条划痕 (5 mm_5) 的 Cr/CrN/CrAlN 涂层的腐蚀电流密度又分别升高了 1 个数量级。因此表面损伤的增加导致自腐蚀电流密度升高, 腐蚀速度大大提升。观察阴极塔菲尔斜率数值可以发现, 无损伤 Cr/CrN/CrAlN 涂层的阴极塔菲尔斜率 β_a 和阳极塔菲尔斜率 β_c 明显小于带有损伤试样, 腐蚀速度更慢。涂层的不完全结构导致基体材料暴露程度增大, 使试样的耐腐蚀性降低, 松散结合的缺陷和涂层之间的间隙充当溶液路径, 引发涂层和基材之间的缝隙腐蚀, 大大降低了涂层的耐腐蚀性^[16-17]。

2.2.3 电化学阻抗谱分析

利用 Cr/CrN/CrAlN 的阻抗谱如图 10 所示。结合阻抗谱等效电路模型, 模拟得到不同划痕数试样的拟合电路参数, 如表 7 所示。从表 7 中可以看出, 无划

痕的 Cr/CrN/CrAlN 涂层中, R_{ct} 和 R_{po} 都非常高, 表明涂层作为溶液和基材之间的阻挡层, 具有高耐受性并隔离腐蚀性介质与基材的接触。随着预制划痕数量的增加, 转移电荷电阻 R_{ct} 随之迅速下降, 相比于无划痕试样 (Origin), 涂层表面 1 条划痕的涂层 (5 mm_1) 仍然保持较高的 R_{ct} , 3 条划痕的涂层 (5 mm_3) 电荷转移电阻下降为无损伤试样的 20%, 5 条划痕的涂层 (5 mm_5) 下降为 11%, 耐腐蚀性大幅下降。腐蚀性介质可以通过划痕渗透到涂层中。预制划痕涂层的 R_{po} 急剧下降, 趋势与转移电荷电阻 R_{ct} 相近, 5 mm_5 试样的 R_{ct} 仅为无损伤涂层的 7.5%, 腐蚀性介质的渗透促进了涂层腐蚀, 因此导致涂层在划痕处的溶解速率增加^[18]。 R_{ct} 和 R_{po} 都是腐蚀过程中的主要阻力, 无损伤试样的 R_p 为 $868.7 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 5 mm_1 试样的 R_p 为 $792.0 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 5 mm_3 试样的 R_p 为 $166.1 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, 5 mm_5 试样的 R_p 为 $77.2 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。 R_p 大幅下降表明涂层耐腐蚀性的衰减。

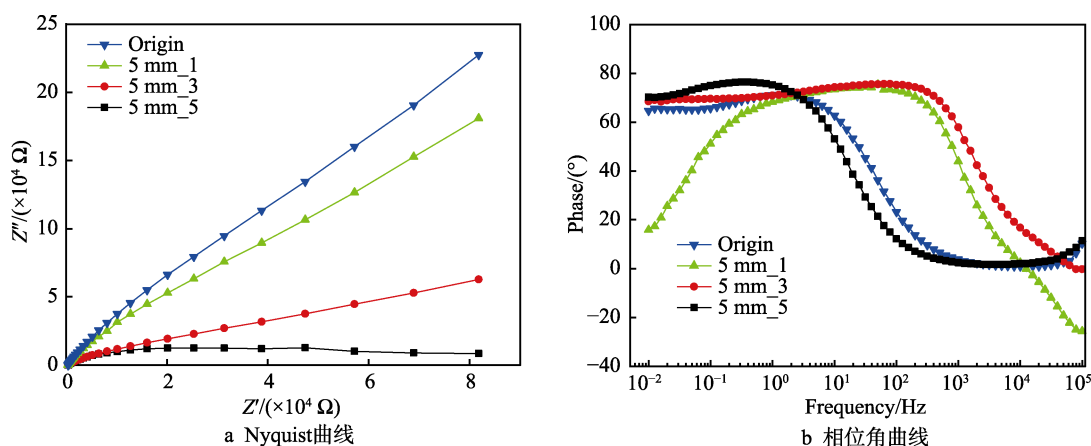


图 10 Cr/CrN/CrAlN 涂层不同划痕数量阻抗谱曲线

Fig.10 Impedance spectrum of Cr/CrN/CrAlN coating with different scratches: (a) Nyquist curve; (b) phase angle curve

表 7 Cr/CrN/CrAlN 涂层不同划痕数量阻抗谱拟合电路参数

Tab.7 Impedance spectrum fitting circuit parameters of Cr/CrN/CrAlN coating with different scratches

Coating	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$\text{CPE}_1/(\times 10^{-5} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	$R_{po}/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$\text{CPE}_2/(\times 10^{-5} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	$R_{ct}/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_p/(\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2)$
Origin	27.8	8.338	527.1	6.337	341.6	868.7
5 mm_1	26.2	8.100	3	5.800	289.7	792.0
5 mm_3	21.5	4.500	105.9	4.600	60.2	166.1
5 mm_5	21.1	1.400	39.7	2.400	38.1	77.2

2.3 盐雾腐蚀试验结果及分析

对 Cr/CrN/CrAlN 涂层、Cr/CrN 交替涂层和 TC4 基体进行中性盐雾试验测试, 得到涂层随盐雾时间增重的曲线, 如图 11 所示。增重法计算腐蚀速率为^[19-20]:

$$V = \frac{m_2 - m_1}{S \cdot t} \quad (2)$$

其中, V 为腐蚀速率, m_2 和 m_1 分别为试样腐蚀

后和腐蚀前的质量, S 为试样表面积, t 为腐蚀时间。

如图 11 所示, 加入 Al 元素后, Cr/CrN/CrAlN 涂层的耐腐蚀性得到了明显改善。经 288 h 连续盐雾腐蚀后, 单位面积增重仅为 $0.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$, 远小于 Cr/CrN 交替涂层和 TC4 基体, 且增重曲线趋于平缓。Cr/CrN 交替涂层在连续盐雾腐蚀 24 h 后, 腐蚀增重速率明显增加, 且增重曲线斜率依然增加。连续盐雾腐蚀 288 h 后, Cr/CrN/CrAlN 涂层的增重最少, 低于

TC4 基体增重的 25%, 耐腐蚀性能最好, 这与电化学测试分析的结果一致。Cr/CrN/CrAlN 涂层耐盐雾性能的提高有两个原因: 首先, Al 元素在表面形成了致密的 Al_2O_3 薄膜, 填充了表面的微孔, 阻碍了腐蚀溶液进入基体, 减缓了腐蚀反应的发生; 其次, 磁控溅射 Cr/CrN/CrAlN 涂层均匀、致密, 表现出较好的耐腐蚀性能。

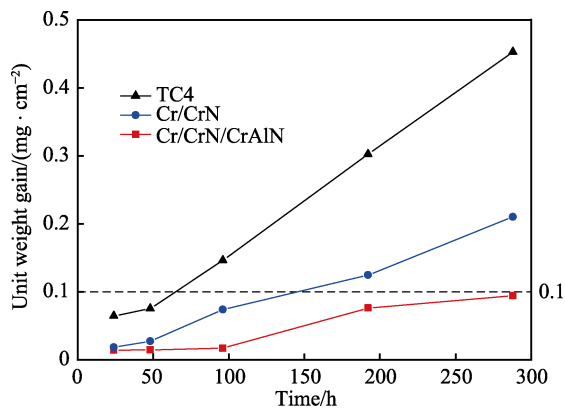


图 11 Cr/CrN/CrAlN 涂层、Cr/CrN 交替涂层和 TC4 基体盐雾增重曲线

Fig.11 Weight gain curves of Cr/CrN/CrAlN coating, Cr/CrN alternating coating and TC4 substrate in salt spray

3 结论

1) 与 TC4 基体相比, 镀有 Cr/CrN 交替和 Cr/CrN/CrAlN 涂层试样的 E_{corr} 值向正侧移动。 E_{corr} 的正偏移表明耐腐蚀性的提升, 说明 Cr/CrN/CrAlN 涂层的耐腐蚀性优于 Cr/CrN 交替涂层和基体。Cr/CrN/CrAlN 涂层试样的自腐蚀电流密度较 Cr/CrN 交替涂层和 TC4 基体低 2 个数量级, 腐蚀速度大大降低。Cr/CrN/CrAlN 涂层的阴极塔菲尔斜率 β_a 和阳极塔菲尔斜率 β_c 明显小于 Cr/CrN 交替涂层和基体, 腐蚀速度更慢。Cr/CrN/CrAlN 涂层的极化电阻 R_p 值为 $868.7 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 接近 Cr/CrN 交替涂层极化电阻 R_p 值 ($168.5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) 的 5 倍。Cr/CrN/CrAlN 涂层表现出比 Cr/CrN 交替涂层更强的耐腐蚀性能。

2) 表面预制划痕的 Cr/CrN/CrAlN 涂层, 首先发生涂层的局部腐蚀, 在通过阴极极化加速之后, 凹坑延伸生长到涂层/基体界面, 基体的腐蚀和凹坑周围局部剥离加剧。当涂层中存在较大损伤时, 腐蚀介质更容易进入基体, 腐蚀速率提升。

3) Cr/CrN/CrAlN 涂层经 288 h 连续盐雾腐蚀后单位面积增重仅为 0.1 mg/cm^2 , 远小于 Cr/CrN 交替涂层和 TC4 基体, 耐腐蚀性有了明显的提升。Al 元素在 Cr/CrN/CrAlN 涂层表面形成了致密的 Al_2O_3 薄膜, 阻碍了腐蚀溶液进入基体, 减缓了腐蚀反应的发生。

参考文献:

- [1] 刘全明, 张朝晖, 刘世锋, 等. 航空紧固件用钛合金 TC16 研究与发展[J]. 热加工工艺, 2014(4): 17-19.
LIU Quan-ming, ZHANG Zhao-hui, LIU Shi-feng, et al. Research and development of aerospace fasteners made with TC16 alloy[J]. Hot working technology, 2014(4): 17-19.
- [2] 东晓林, 时小军, 黄燕滨, 等. 螺纹紧固件腐蚀防护技术的应用现状[J]. 电镀与涂饰, 2016(9): 481-485.
DONG Xiao-lin, SHI Xiao-jun, HUANG Yan-bin, et al. Application status of corrosion protection technologies to threaded fasteners[J]. Electroplating & finishing, 2016(9): 481-485.
- [3] 曹宏涛, 李雪亭. 基于海洋环境的紧固件腐蚀防护要求及技术措施[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 105-108.
CAO Hong-tao, LI Xue-ting. Corrosion protection requirements and technical measures of fasteners based on the marine environment[J]. Surface technology, 2013, 42(1): 105-108.
- [4] DING Xing-zhao, TAN A L K, ZENG X T, et al. Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc[J]. Thin solid films, 2008, 516(16): 5716-5720.
- [5] LIU D, MA H, LI H, et al. Structure, phase transformation and corrosion resistance of CrAlN/CN_x composite multilayer films in NaCl aqueous solution[J]. Ceramics international, 2019, 45(18): 24446-24452.
- [6] ZHANG H, DUO S W, XU X M, et al. Impact of CrAlN coatings on oxidation behavior of K38G alloy at 800 °C and 900 °C[J]. Key engineering materials, 2014, 591: 168-171.
- [7] CHIM Y C, DING X Z, ZENG X T, et al. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc[J]. Thin solid films, 2009, 517(17): 4845-4849.
- [8] 吕艳红, 孔庆花, 吉利, 等. 氮气流量对中频非平衡反应磁控溅射制备 CrAlN 薄膜性能的影响[J]. 中国表面工程, 2011, 24(4): 24.
LYU Yan-hong, KONG Qing-hua, JI Li, et al. Influence of nitrogen flows on properties of CrAlN film prepared by mid-frequency unbalanced magnetron sputtering[J]. China surface engineering, 2011, 24(4): 24.
- [9] LI Tian-peng, ZHOU Yan-chun, LI Mei-shuan, et al. High temperature corrosion behavior of a multilayer CrAlN coating prepared by magnetron sputtering method on a K38G alloy[J]. Surf coat technol, 2008, 202: 1985.
- [10] CHEN J L, GUO C, CHEN J, et al. Microstructure optical and electrical properties of CrAlN film as a novel material for high temperature solar selective absorber applications[J]. Materials letters, 2014, 133(41): 71-74.
- [11] FENKER M, BALZER M, KAPPL H. Corrosion protection with hard coatings on steel: Past approaches and

- current research efforts[J]. Surface and coatings technology, 2014, 257: 182-205.
- [12] 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.
- [13] LI T, ZHOU Y, LI M, et al. High temperature corrosion behavior of a multilayer CrAlN coating prepared by magnetron sputtering method on a K38G alloy[J]. Surface and coatings technology, 2008, 202(10): 1985-1993.
- [14] CHEN M, WU D, CHEN W, et al. Structural optimisation and electrochemical behaviour of AlCrN coatings[J]. Thin solid films, 2016, 612: 400-406.
- [15] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
CAO Chu-nan. Principles of corrosion electrochemistry [M]. Third edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2008 (3): 165-165.
- [16] YU C Y, TIAN L H, WEI Y H, et al. The effect of substrate bias voltages on impact resistance of CrAlN coatings deposited by modified ion beam enhanced magnetron sputtering[J]. Applied surface science, 2009, 255(7): 4033-4038.
- [17] 李永健. 磁场增强多弧离子镀 CrAlN 薄膜制备工艺及组织性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
LI Yong-jian. Microstructure and mechanical properties of CrAlN coatings deposited by magnetic enhanced multi-arc ion plating technique[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [18] KONG J Z, HOU T J, WANG Q Z, et al. Influence of titanium or aluminum doping on the electrochemical properties of CrN coatings in artificial seawater[J]. Surface and coatings technology, 2016, 307: 118-124.
- [19] 吕艳红, 吉利, 刘流, 等. 调制周期对 CrAl/CrAlN 多层薄膜结构及耐腐蚀性能的影响[J]. 中国表面工程, 2013, 26(5): 18-23.
LYU Yan-hong, JI Li, LIU Liu, et al. Influence of modulation periodicities on structure and corrosion properties of CrAl/CrAlN multi-layer films[J]. China surface engineering, 2013, 26(5): 18-23.
- [20] 潘晓龙, 王少鹏, 李争显, 等. 电弧离子镀和磁控溅射 CrAlN 涂层的耐腐蚀性能[J]. 热加工工艺, 2013(24): 184-186.
PAN Xiao-long, WANG Shao-peng, LI Zheng-xian, et al. Corrosion resisting property of TiAlN coating prepared by arc ion plating and magnetron sputtering on titanium alloy[J]. Hot working technology, 2013(24): 184-186.

(上接第 264 页)

- [4] MORADI S, RANJBAR K. Experimental and computational failure analysis of drillstrings[J]. Engineering failure analysis, 2009, 32(16): 923-933.
- [5] 周鸽, 周媛. 热喷涂技术在石油石化行业的应用[J]. 四川有色金属, 2018, 9(3): 62-63.
ZHOU Ge, ZHOU Yuan. Application of thermal spraying technology in petroleum and petrochemical industry[J]. Sichuan nonferrous metals, 2018, 9(3): 62-63.
- [6] 龚志强, 吴子健, 吕艳红, 等. 等离子喷涂纳米 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层的研究现状和展望[J]. 热喷涂技术, 2010, 2(2): 1-6.
GONG Zhi-qiang, WU Zi-jian, LYU Yan-hong, et al. Present situation and the forecast research of nano-structured Al_2O_3 -13% TiO_2 coatings by plasma spraying[J]. Thermal spray technology, 2010, 2(2): 1-6.
- [7] ANG A, MAA S, ANG A S M, et al. Thermal spray maps: material genomics of processing technologies[J]. Journal of thermal spray technology, 2013, 22(7): 1170-1183.
- [8] LI C G, YU Z S, ZHANG Y F, et al. Microstructure evolution of laser remelted Al_2O_3 -13wt.% TiO_2 coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2013, 576: 187-194.
- [9] HE Ke, CHEN Jing-jie, WENG Wei-xiang, et al. Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed Al_2O_3 -YSZ composite coatings[J]. Vacuum, 2018, 151: 209-220.
- [10] YIN Z J, TAO S Y, ZHOU X M, et al. Particle in-flight behavior and its influence on the microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed Al_2O_3 coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(6): 1143-1148.
- [11] CTIBOR P, PÍŠ I, KOTLAN J, et al. Microstructure and properties of plasma-sprayed mixture of Cr_2O_3 and TiO_2 [J]. Journal of thermal spray technology, 2013, 7(7): 1163-1169.
- [12] WANG Q, RAMACHANDRAN C S, SMITH G M. Sliding wear behavior of air plasma sprayed Al_2O_3 coatings sealed with aluminum phosphate[J]. Tribology international, 2017, 116: 431-439.
- [13] LYU Ming-da, ZHANG Guang-jun, GENG Hui-yuan. Effect of spraying power on the microstructure and thermoelectric performance of plasma sprayed higher manganese silicide films[J]. Surface and coatings technology, 2019, 363: 152-160.
- [14] YILMAZ R, KURT A O, DEMIR A, et al. Effects of TiO_2 on the mechanical properties of the Al_2O_3 - TiO_2 plasma sprayed coating[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2): 1319-1323.
- [15] SONG E P, AHN J, LEE S, et al. Microstructure and wear resistance of nanostructured Al_2O_3 -8 wt.% TiO_2 coatings plasma-sprayed with nanopowders[J]. Surface and coatings technology, 2006, 201(34): 1309-1314.