

# 1Cr17Ni2 压气机叶片多层膜制备及耐蚀性研究

罗军明, 章刘喜, 黄俊

(南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

**摘要:** 采用真空电弧离子镀技术在 1Cr17Ni2 不锈钢基体表面沉积 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜, 并对膜的形貌、相结构、结合力以及极化曲线和交流阻抗等电化学性能进行分析和测试。结果表明: 制备的 Ti/TiN/Zr/ZrN 膜界面清晰、结构致密、晶粒细小, 膜层厚度约为 2~3  $\mu\text{m}$ , 膜层的主要物相为 TiN 和 ZrN 两相, 以及少量的金属 Ti 和 Zr; 膜层与基体结合良好, 结合力大于 70 N, 显微硬度 ( $\text{HV}_{0.025}$ ) 高达 29 000 MPa, Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜与 1Cr17Ni2 基材相比, 具有更高的极化电位和极化电阻, 更低的腐蚀电流密度, 更大容抗弧。

**关键词:** 1Cr17Ni2; 真空电弧离子镀; Ti/TiN/Zr/ZrN; 结合力; 耐蚀性

**中图分类号:** TG174.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)02-0491-05

不锈钢因其耐腐蚀性能好、高温力学性能优而被广泛应用于制造飞机发动机压气机叶片和工业风机叶片<sup>[1]</sup>。然而, 空气中的尘埃和沙粒等在高速气流作用下将会对压气机叶片造成严重的冲蚀, 而沿海地区使用的飞机由于长期处于盐雾等腐蚀性介质中, 压气机叶片易受到腐蚀性介质的侵蚀, 造成叶片的腐蚀和冲蚀失效, 从结构及航空动力学上破坏发动机性能, 甚至导致发动机失效<sup>[2-5]</sup>。

由于不锈钢压气机叶片的冲蚀与腐蚀失效均发生在叶片表面, 若在压气机叶片表面制备抗冲蚀涂层可以有效地缓解这一问题, 而为了达到理想的防护效果, 压气机叶片的抗冲蚀涂层既要具备足够的硬度和韧性, 又要具备优良的抗冲蚀和耐腐蚀性能<sup>[6]</sup>。因此, 采用表面技术在发动机压气机叶片上沉积一种具有高硬度和高韧性良好结合的多元多层复合膜层, 从而增强压气机叶片的耐腐蚀、抗冲刷能力, 对提高发动机的使用寿命和飞行安全具有重要意义。

研究表明: ZrN 和 TiN 涂层的维氏硬度高达 20 000 MPa 以上, 涂层结构致密, 无孔隙存在, 厚度均匀一致, 其差值不超过 5%, 进一步研究还表明, ZrN 和 TiN 在 800  $^{\circ}\text{C}$  时仍可保持 60% 的室温硬度值<sup>[7-9]</sup>, 张建苏等人的研究还发现 ZrNi 和 TiN 涂层具有良好的耐冲刷性能<sup>[10]</sup>。国外对 TiN、ZrN 等超硬耐磨涂层作为压气机叶片的抗冲蚀涂层的研究表明, 该类涂层的耐磨抗冲蚀性能优异, 对发动机气动性能影响小, 是最有前景的防护涂层。

真空电弧离子镀膜技术兼有真空蒸发和真空溅射镀膜的优点(沉积速度快、均镀性好、膜的致密度高, 强度和耐磨性好, 附着力强等), 已在国内外机械、电子、光学、航空航天及轻工业部门中广泛应用, 成为世界范围的一项高新技术产业<sup>[11]</sup>。离子镀技术特别适用于沉积硬质涂层, 因而广泛用于沉积刀具、模具、耐磨零件等的超硬抗磨损涂层, 常用的涂层有 TiN、ZrN、TiAlN、TiC、TiNC、CrN、类金刚石(DLC)、TiB<sub>2</sub> 等。

本实验首次采用真空电弧离子镀技术在 1Cr17Ni2 不锈钢基体表面沉积 Ti/TiN/Zr/ZrN 多元层膜, 并对薄膜的组织、结构和性能进行研究。

## 1 实验

采用 1Cr17Ni2 不锈钢基体, 线切割成不同尺寸的试样, 超声波除蜡→超声波除油→去离子水漂洗→超声波漂洗→去离子水漂洗→脱水→烘干。实验采用的设备为国产 LD-10A 多弧离子镀膜机。在沉积多层膜前, 先在基体表面沉积一层较薄的金属过渡层, 以提高多层膜与基体之间的结合强度, 然后依次沉积 Ti、TiN、Zr、ZrN 膜层, 以金属 Ti、TiN、Zr、ZrN 4 层结构为一个周期, 重复 3 个周期, 制备多元多层软硬交替的膜层。

采用电子扫描电镜分析样品的横截面形貌和厚度, D8ADVANCE 型 X 射线衍射仪(Cu 靶, 电压为 50 kV, 电流为 100 mA, 扫描速度为 4 $^{\circ}$ /min) 测定试样

收稿日期: 2016-02-01

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAE02B01); 江西省铜钨新材料重点实验室(2011-TW-08)

作者简介: 罗军明, 男, 1968 年生, 博士, 教授, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, 电话: 0791-86453209, E-mail: ljmnmat@126.com

的相结构，HH-300 薄膜结合强度划痕试验仪进行划痕试验，划痕压头采用 Rockwell 金刚石压头（锥角 120°，曲率半径为 0.2 mm）；电化学试验在 CHI660D 电化学工作站中进行，腐蚀溶液为 3.5% NaCl 溶液，腐蚀环境为室温，分别进行开路电位、极化曲线和交流阻抗等电化学检测。

## 2 结果与分析

### 2.1 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜组织及相结构

将沉积单层和多层膜的样品沿垂直于薄膜表面的方向切断，制成金相样品，抛光以后在扫描电镜下观察。图 1 是在 Si 片上沉积单层 TiN 薄膜和 3 个周期的多层膜的截面断面形貌。从图 1a 单层 TiN 薄膜的截面形貌图可以看出，在靠近 Si 片截面处的晶粒细小，随着沉积时间增加，细小晶粒逐步减少，晶粒开始合并，最终形成粗大的柱状晶。从图 1b 多层膜截面形貌图可以清楚地看到多层膜共有多个周期，每 1 个周期的厚度根据不同的沉积时间而定，总膜厚为 2~3 μm，其中暗处为 Ti/TiN 层，亮处为 Zr/ZrN 层，多层膜在 1 个周期内层与层之间界面明晰，各层薄膜呈柱状生长方式，金属层的存在会阻碍氮化物层柱状晶的生长，从而限定晶粒的生长。多层膜与单层 TiN 膜层的截面形貌相比较可知，由于采用了多层结构，金属层的插入有效地阻断了氮化物膜层柱状晶的进一步长大，从而细化晶粒，减少穿透性针孔，提高多层膜的耐腐蚀性能。

图 2 为多层膜样品 X 射线衍射图谱，根据 X 衍射结果分析，多层膜中主要存在 ZrN 和 TiN 两相以及少量的 Zr 和 Ti 相，其中 ZrN 与 TiN 均为面心立方结构。当 2θ 角为 34°、39°、57°、68°、71° 分别对应 ZrN 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面；当 2θ 角为 37°、43°、62°、74°、78° 分别对应 TiN 膜层的 (111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面。ZrN 的晶格常数为 45.6 nm，TiN 的晶格常数为 42.4 nm。

### 2.2 多层膜的显微硬度与涂层附着力

分别对多层膜样品 Ti/TiN/Zr/ZrN 与单层 TiN 薄膜的显微硬度进行检测对比，每种样品测量 5 个数据点，结果见表 1。

由表 1 可知，单层 TiN 薄膜的显微硬度(HV<sub>0.025</sub>) 在 20 000~22 000 MPa，多层膜的显微硬度 HV<sub>0.025</sub> 为 29 000~31 000 MPa。可见，多层膜的显微硬度明显高于单层 TiN 薄膜的硬度。多层膜硬度的提高可能是由于金属层的插入，细化了膜层的晶粒所引起。一般情况下，多层结构用化学调制波长 λ 来表征，有研究表明<sup>[12]</sup>，当多层膜的调制周期 λ 在微米尺度范围内时，多层膜的硬度按照 Hall-Petch 方程随 λ 减小而增大，

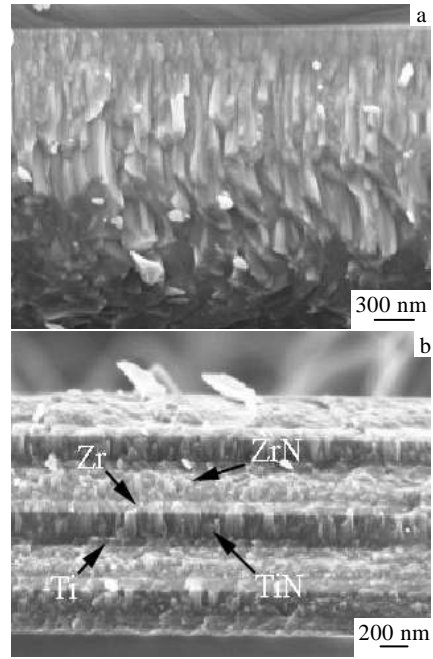


图 1 单层、多层膜的截面形貌

Fig.1 Cross section morphology of films: (a) single-layer and (b) multi-layer

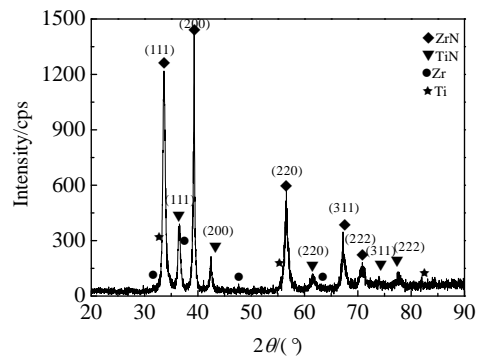


图 2 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的 XRD 图谱

Fig.2 X-ray diffraction pattern of Ti/TiN/Zr/ZrN multi-layer film

其机制为 Hall-Petch 效应。可见在一定的晶粒尺寸范围内，晶粒度越小，硬度值越高。因此，晶粒细化效应的产生是 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜硬度提高的一个重要原因。

图 3 为多层膜的划痕试验曲线，从图中噪声信号峰值变化可知，当载荷加载到约 70 N 后，随着载荷的增加，所产生的噪声大且连续，这是由多层膜与基体开始剥离所致，由此可见多层膜与基体的结合良好，结合力超过 70。Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的高结合力归因于较软 Ti、Zr 层的缓冲作用以及层间界面的扩散。

表 1 不同薄膜的显微硬度  $HV_{0.025}$

Point No.	1	2	3	4	5
Ti/TiN/Zr/ZrN film	29840	30980	30240	29340	29490
Single-layer TiN film	21350	21770	20970	21430	21620

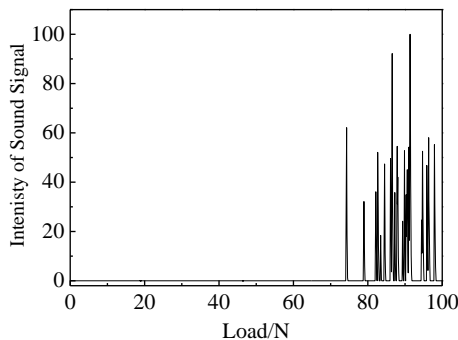


图 3 多层膜划痕试验曲线

Fig.3 Scratch test curves of multi-layer film

由于 TiN、ZrN 与基体的结合力较差, 所以 TiN、ZrN 单层膜的结合力不高, 通过增加 Ti 和 Zr 过渡层, 可以有效地提高 TiN、ZrN 层与基体的结合力; 另外, 由于 Ti、Zr 及 TiN、ZrN 层的层间扩散, 使得 Ti、Zr 及 TiN、ZrN 层的结合更加牢固。由于以上原因, 使得多层膜获得了优异的膜/基结合力。

### 2.3 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的电化学腐蚀试验

#### 2.3.1 开路电位

图 4 为 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜和基材 1Cr17Ni2 在 3.5% NaCl 溶液中的开路电位与时间的关系曲线。如图可知: Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜试样在 3.5% NaCl 溶液中的开路电位(OCP)明显高于基材 1Cr17Ni2 不锈钢, 这说明多层膜能够有效地改善基体表面的耐蚀性能。在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1200 s 以后, 多层膜的 OCP 就基本维持在 0.07 V 不变, 这表明此时多层膜表面形成的钝化膜稳定, 没有溶解。与基材 1Cr17Ni2 相比, 多层膜的钝化膜形成和修复能力更强, 发生点蚀的可能性更低。

#### 2.3.2 极化曲线

图 5 为 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜和 1Cr17Ni2 在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线图谱。由图可知: 在 3.5% NaCl 溶液中, Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的极化电位较基体 1Cr17Ni2 要正, 这表明多层膜较基体 1Cr17Ni2 更难发生电化学腐蚀。材料极化电位越高, 材料越难发生

电化学反应, 即材料耐蚀性越好。可见, Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜能够有效地改善基体的耐蚀性。

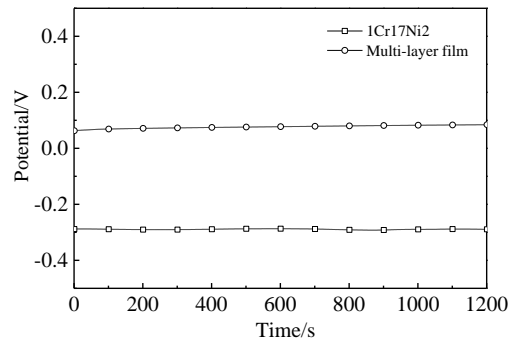


图 4 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜和基体开路电位-时间曲线

Fig.4 Open circuit potential-time curve of Ti/TiN/Zr/ZrN multi-layer film and 1Cr17Ni2

根据图 5 计算出上述 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜和 1Cr17Ni2 的自然腐蚀电位  $E_{corr}$ 、自然腐蚀电流密度  $i_{corr}$ 、极化电阻  $R_p$  和涂层的保护效率 (PE), 见表 2。由表 2 可知, Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的自然腐蚀电位  $E_{corr}$  和极化电阻  $R_p$  分别为 -0.176 V 和  $1.09 \times 10^6 \Omega/cm^2$ , 都较基材 1Cr17Ni2 的 -0.308 V 和  $1.42 \times 10^4 \Omega/cm^2$  要高, 且  $2.557 \times 10^{-8} A/cm^2$  的自然腐蚀电流密度  $i_{corr}$  也较 1Cr17Ni2 的  $2.427 \times 10^{-6} A/cm^2$  要低。

因此在电化学极化曲线测试中表现出比基体 1Cr17Ni2 更低的腐蚀电流密度和更高的极化电阻, 即腐蚀速率更慢, 且更加难以腐蚀, 这说明多层膜的耐蚀性能要优于基材 1Cr17Ni2。根据极化曲线数据, 可以计算出 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜对基材 1Cr17Ni2 的保护效率 (PE) 高达 98.69%。可见, Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜对基材 1Cr17Ni2 不锈钢具有更优秀的腐蚀防护能力。

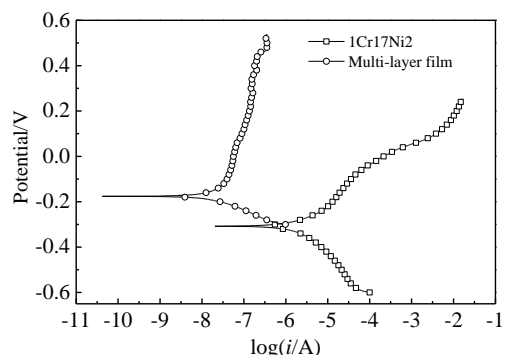


图 5 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜和基体极化曲线

Fig.5 Polarization curves of Ti/TiN/Zr/ZrN multi-layer film and 1Cr17Ni2

表 2 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜和基体的极化曲线计算结果

Table 2 Calculation results of Ti/TiN/Zr/ZrN multi-layer film and 1Cr17Ni2 polarization curves

	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/A\ cm^{-2}$	$\beta_a/V\ dec^{-1}$	$R_p/\Omega\ cm^{-2}$	PE/%
1Cr17Ni2	-0.308	$2.427 \times 10^{-6}$	0.160	$1.42 \times 10^4$	—
Ti/TiN/Zr/ZrN	-0.176	$2.557 \times 10^{-8}$	0.411	$1.09 \times 10^6$	98.69

2.3.3 交流阻抗

图 6 为 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜和 1Cr17Ni2 在 3.5% NaCl 溶液中的 Nyquist 图谱。由图 6 可见,在 3.5% NaCl 溶液中, Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜和基材 1Cr17Ni2 在高频区和低频区均呈现容抗弧特征。根据文献[13, 14]的研究结果显示,高频区容抗弧反映的是电极表面生成的氧化膜的性质。在阻抗谱中的另一个评价耐蚀性能重要指标则是容抗弧幅值,即容抗弧幅值越大,电化学反应阻抗越大,耐蚀性能越好。从图 6 中可以看出,多层膜的容抗幅值远大于基材 1Cr17Ni2,说明在 3.5% NaCl 溶液中,多层膜明显改善了基体 1Cr17Ni2 不锈钢耐蚀性能。

2.3.4 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜耐蚀性分析

从以上电化学腐蚀试验可知,无论从开路电位、极化曲线还是交流阻抗实验数据均可看出 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜耐蚀性均明显高于单层膜,其主要原因如下:首先由于 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜主要有金属层与硬质膜层交替构成,而 TiN 和 ZrN 硬质膜层在 3.5% 的 NaCl 溶液中具有优良的化学稳定性能,可以有效地阻碍 Cl<sup>-</sup>对 1Cr17Ni2 基体的侵蚀,而且 Ti 和 Zr 金属层在腐蚀介质中易形成致密的氧化膜,从而进一步改善多层膜的耐蚀性。其次,多层结构降低了膜层的内应力,得到了比单层薄膜更厚的膜层,厚度的增加延长了侵蚀性离子的传输路径,从而对基体材料起到了

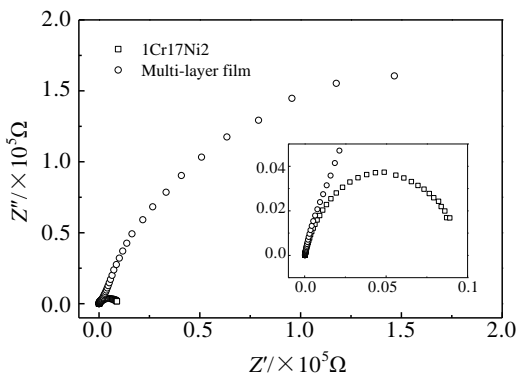


图 6 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜和基体 Nyquist 图谱

Fig.6 Nyquist curves of Ti/TiN/Zr/ZrN multi-layer film and 1Cr17Ni2

保护作用;最后是由于多层膜结构的界面增多,不同膜层的交错生长有利于隔断微孔、裂纹等缺陷,堵塞了侵蚀性离子的传输路径,从而达到保护基体材料的目的。

3 结 论

1) 采用真空电弧离子镀技术在 1Cr17Ni2 不锈钢基体上沉积了厚度为 2~3 μm 的 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜,膜层与基体结合性能良好,结合力大于 70 N,显微硬度大于 29 000 MPa。

2) 所制备的多膜层是由 Ti、TiN、Zr 和 ZrN 单层膜周期性叠加而成,层与层之间界面明晰,Ti 和 Zr 金属层的插入可以截断膜层柱状生长;XRD 检测结果表明膜层中主要物相为 TiN 和 ZrN 两相,以及少量的金属 Ti 和 Zr,其中 TiN 和 ZrN 均为面心立方结构。

3) Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的耐蚀性能明显优于基材 1Cr17Ni2,其具有更高的极化电位和极化电阻,更低的腐蚀电流密度,交流阻抗图谱显示多层膜的容抗弧较 1Cr17Ni2 更大。

参考文献 References

[1] Wu Xiaomei(吴小梅), Shang Xiaoyu(商晓宇). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2012, 32(3): 68

[2] Wei Ronghua(魏荣华), Liu Yan(刘燕). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2007, 20(3): 1

[3] Liu Daoxin(刘道新), Xi Yuntao(奚运涛), Han Dong(韩栋) et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2010, 30(4): 31

[4] Xi Yuntao(奚运涛), Liu Daoxin(刘道新), Han Dong(韩栋) et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2008, 28(6): 27

[5] Wu Xiaomei(吴小梅), Li Weiguang(李伟光), Lu Feng(陆峰). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2007, 40(10): 54

[6] Puchi-Cabrera E. *Surface and Coatings Technology*[J], 2002, 160(2): 177

[7] Ichimura H, Rodrigo A. *Surface and Coatings Technology*[J], 2000, 126(2): 152

[8] Cheng H E, Wen Y W. *Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 179(1): 103

[9] Yashar P C, Sproul W D. *Vacuum*[J], 1999, 55(3): 179

[10] Zhang Jiansu(张建苏), Liu Haiping(刘海平), Hao Shanshan

- (郝杉杉). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 1998(7): 27
- [11] Qiu Wanqi(邱万奇), Yan Ming(阎明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S1): 95
- [12] Yan Dainian(严岱年). *Surface Treatment*(表面处理) [M]. Nanjing: Southeast University Press, 1996
- [13] Meng Qingge(孟庆格), Li Jianguo(李建国), Tan Ning(谭宁). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(1): 71
- [14] Ciubotariu A C, Benea L, Lakatos-Varsanyi M *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(13): 4557

## Preparation of Multilayer Film on 1Cr17Ni2 Stainless Steel and Its Corrosion Resistance

Luo Junming, Zhang Liuxi, Huang Jun

(Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**Abstract:** A Ti/TiN/Zr/ZrN multilayer film was prepared on 1Cr17Ni2 stainless steel by vacuum arc deposition, and the morphologies, phase composition, bonding strength, polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the multilayer film were studied. The results show that the film is mainly composed of TiN and ZrN phases with some metal Ti and Zr. The multi-element interface of the Ti/TiN/Zr/ZrN multilayer film is excellent and dense with a total thickness of 2~3  $\mu\text{m}$ , and the grain size is uniform and fine. The bonding strength between the film and the substrate is higher than 70 N. The microhardness  $\text{HV}_{0.025}$  of the films is up to 29000 MPa. Compared to the uncoated 1Cr17Ni2, the multilayer film possesses higher corrosion potential, higher polarization resistance, larger capacitive reactance arc and lower corrosion current density.

**Key words:** 1Cr17Ni2; vacuum arc deposition; Ti/TiN/Zr/ZrN multilayer films; bonding strength; corrosion resistance

---

Corresponding author: Luo Junming, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-86453209, E-mail: ljmniat@126.com