

固态 NaCl 诱导的 TiAlN 多层涂层热腐蚀行为研究*

张 岚¹⁾ 张 博¹⁾ 廖 斌¹⁾ 陈 琳^{2)†}

(1)北京师范大学核科学与技术学院, 100875, 北京;

2)北京科学技术研究院辐射技术研究所射线束技术教育部重点实验室, 100875, 北京)

摘要 采用高功率脉冲磁控溅射(HIPIMS)技术耦合多弧离子镀技术,在钛合金和 304 不锈钢基体表面沉积高致密 TiAlN/Me 多层纳米复合膜层,通过 SEM、XRD、XPS 等方法对涂层的宏观结构进行表征,在 500 °C 高温的固态盐膜环境下,研究不同金属子层种类对涂层高温热腐蚀能力的影响规律.结果表明:TiAlN/Ti 多层涂层孔隙率低至 0.049%,以点蚀为主要腐蚀形式的涂层热腐蚀面积占比为 2.948%,分别达到 304 不锈钢和 Ti-6Al-4V 钛合金基体耐腐蚀能力的 24.046 和 23.041 倍. TiAlN/TiAl 涂层由于涂层表面缺陷和层间缺陷分布广泛,涂层腐蚀面积占比达到 67.090%. TiAlN/Ti 比 TiAlN/TiAl 多层纳米复合膜层有更优的高温热腐蚀性能.

关键词 高功率脉冲磁控溅射;多弧离子镀;TiAlN 多层涂层;固态 NaCl 诱导的高温腐蚀

中图分类号 O484.1;O484.4

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2022137

在高湿、高盐的海洋盐雾环境中,海航飞机面临着固态 NaCl 和水蒸气引起的腐蚀问题.航空发动机压气机的服役温度为 100~600 °C,高温服役环境固态盐会给金属材料如钛合金等带来更为严重的腐蚀^[1-2],这对压气机部件提出了更高的性能要求.在压气机叶片表面涂覆高致密防腐涂层,可以大幅提高其应用性能和服役寿命.

TiN 涂层是经典的防护涂层,在航空发动机中已得到应用^[3],广大学者对其性能的研究多有报道^[4-5].研究表明,TiN 涂层在高于 500 °C 的环境中会发生氧化^[6].TiAlN 涂层具有优异的抗氧化性和高温稳定性^[7],Zhang 等^[8]研究了 TiAlN 涂层在 NaCl-H₂O-O₂ 协同 450 °C 高温腐蚀环境下的腐蚀行为,认为 TiAlN 在海洋大气环境中具有可观的应用潜能.TiAlN 涂层的热膨胀系数($7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)与钛合金($10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)相近,良好的耐腐蚀性和与基体的高温协调变形行为使得 TiAlN 涂层受到广泛关注^[8-9].然而,TiAlN 陶瓷涂层的柱状晶结构及其无法完全消除的针孔等微观缺陷,导致其对腐蚀性物质的阻碍作用相对较差,这会为腐蚀介质到达金属基体提供通路,导致局部严重腐蚀.

增加涂层厚度是提高其耐腐蚀性的有效方法之一^[10].涂层厚度常受限于高残余应力等问题,少有高致密 TiAlN 涂层厚度达到 6~7 μm 甚至以上的相关报道^[11-12].Zhang 等^[10]通过多弧离子镀技术在钛合金上

沉积了厚度达 4.5 和 11.5 μm 的 TiAlN 涂层,厚涂层的耐腐蚀性能明显更优.多弧离子镀技术是一种较为成熟的离子镀技术,其镀料来源广泛,具备入射离子能量高和沉积速率快的技术特点,这些特点使得多弧离子镀技术广泛应用于表面改性、高温防护等领域.但对于此种技术方法,在沉积过程中金属液滴往往导致涂层表面粗糙度较大,且内部存在较多孔洞缺陷.这些缺陷可能为腐蚀性物质提供通道,从而影响其耐腐蚀性能.因此为进一步提高 TiAlN 涂层的耐腐蚀能力,亟需解决涂层高致密性与高厚度不能同时获得的矛盾.

为解决上述问题,新兴的高功率脉冲磁控溅射(high power impulse magnetron sputtering, HIPIMS)技术可应用于高致密 TiAlN 涂层的制备.HIPIMS 技术通过高脉冲峰值功率产生高密度、高能的等离子体,从而可以获得高致密性涂层.研究显示,多层涂层结构可以在更严苛的腐蚀条件下获得比单层 TiAlN 更优异的服役性能^[13],因此耦合技术交替沉积的方法被应用于沉积 TiAlN/Me 多层涂层.其中,通过 HIPIMS 技术沉积 TiAlN 涂层,金属子层 Ti 及 TiAl 采用离子能量更高的多弧离子镀技术进行沉积,以获得界面结合力优异致密性高的 TiAlN/Me 多层涂层.影响多层涂层性能的因素包括涂层厚度、调制比、金属子层厚度及元素选择等.本文重点研究金属子层元素的选

* 国家自然科学基金联合基金重点资助项目(U1865206)

† 通信作者:陈琳(1990—),女,副研究员.研究方向:材料表面改性. Email: lchen1209@163.com

收稿日期:2022-04-30

择对热腐蚀的影响, 主要关注金属子层中 Al 元素的添加对涂层整体形貌、结构及性能的作用规律. 本文采用 HIPIMS 耦合多弧离子镀技术, 突破超厚高致密涂层的制备难点, 研究了单质 Ti 和合金 TiAl 作为金属子层时对多层涂层的耐腐蚀性能的影响. 结合涂层腐蚀形貌和腐蚀产物, 探究了不同金属子层下高温固态 NaCl 诱导的热腐蚀机制.

1 试验材料和方法

1.1 涂层制备 首先, 对钛合金基体进行预处理: 依次使用 400、800、1500 目的砂纸对基体进行打磨, 在 15°~30°倾角范围内对打磨后的基体进行喷砂处理, 喷砂后基体粗糙度约为 0.3 μm . 将预处理后的基体在丙酮和无水乙醇中分别超声清洗 10 min. HIPIMS 选用 Ti-Al 元素比例为 33 : 67 的合金靶, 用于进行沉积 TiAlN 涂层; 采用多弧离子镀技术沉积 Ti 或 TiAl 金属层. 在钛合金基体制备过渡层, 包含 HIPIMS 沉积 TiAl 层和 TiAlN 层, 沉积时间各为 15 min. 完成过渡层的制备后, 通过多弧离子镀技术分别在 -500、-400、-300 V 负偏压下沉积 Ti 或 TiAl 金属层各 1 min, 然后使用 HIPIMS 技术沉积 TiAlN 涂层, 沉积时间为 20 min, 重复循环上述步骤 6 个周期得到交叠沉积的多层涂层. 根据金属子层的不同, 用 S1、S2 分别表示 TiAlN/Ti 和 TiAlN/TiAl 多层涂层.

控制实验温度为 300 $^{\circ}\text{C}$. 涂层沉积的本底真空为 4.0×10^{-3} Pa; 沉积 TiAlN 层时真空度为 7.3×10^{-1} Pa, 此时氩气与氮气同时通入真空腔室; 金属层沉积时, 仅通入氩气, 真空度为 6.8×10^{-1} Pa. TiAlN 涂层沉积时 N_2 气体流量为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 负偏压为 -100 V, 功率为 5 kW. 金属层在 -500、-400、-300 V 的负偏压下各沉积 1 min. 实验过程中 Ar 气的通气量一直保持为 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 详细实验参数列于表 1 中.

表 1 高功率脉冲磁控溅射技术制备不同金属层多层涂层沉积参数

涂层类型	TiAlN	Me (Me=Ti/ TiAl)
沉积功率/kW	5	-
电源弧流/A	-	60
负偏压/V	-100	-500/-400/-300
N_2 气体流量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	50	0
Ar气体流量/ $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	100	100
气压/ 10^{-1} Pa	7.3	6.8
沉积时间/min	20	3 min (不同偏压各沉积 1 min)
涂层周期数		6

1.2 表征测试方法 涂层形貌采用 Hitachi SM4800

冷场发射扫描电镜观察和分析, 使用该扫描电镜配备的 EMAX-350 能谱仪分析涂层的元素种类、截面元素分布和元素相对含量. 通过 X 射线衍射仪得到涂层的物相结构, 使用 Cu 的 K 源, 掠射角为 1°, 每扫描 1 min 步长角度变化 6°, 扫描角度的范围为 20°~90°. 元素键合分析采用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALABMK II) 进行. 涂层表面粗糙度使用 Talysurf 5P-120 表面形貌仪测量. SRIM 软件用于模拟载能离子束沉积过程入射离子与物质的相互作用.

1.3 高温盐雾测试 根据国家标准 GB/T 10125—1997 配制 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} (\pm 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1})$ 质量浓度的氯化钠溶液. 设置 TC4 钛合金与 304 不锈钢基体作为对照组进行对比试验研究. 试验先将质量分数为 5% 的 NaCl 溶液用毛刷涂覆于预热试样表面, 获得面密度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的盐膜. 设置升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 500 $^{\circ}\text{C}$ 空气环境中进行 30 min 的防护性能测试, 然后随炉冷却. 在涂层表面随机选取 5 个位点, 并分别在 500 和 50 倍的放大倍数下拍摄 SEM 图像, 用于孔隙率分析和辨别腐蚀区域面积. 盐雾腐蚀区域面积及涂层孔隙率通过 Image J 软件进行分析计算.

2 结果与分析

2.1 沉积态涂层形貌与结构 不同金属子层影响下涂层的表面、截面形貌差异明显. 如图 1 所示: S1 涂层表面平整度高, 微观颗粒数量少, TiAlN/Ti 层间界面清晰笔直; 而 S2 涂层表面呈现出颗粒状起伏, 大量的微观颗粒使得 TiAlN/TiAl 层间界面弯曲, 涂层粗糙度明显增加. 涂层表面存在微孔和大颗粒, 这是多弧离子镀技术沉积涂层的典型特点. 表 2 中的测试结果显示, 合金靶沉积的 S2 涂层的表面粗糙度 ($0.5575 \mu\text{m}$) 高于单质金属靶沉积的 S1 涂层 ($0.4088 \mu\text{m}$), 而 S1 和 S2 涂层的孔隙率分别为 0.049% 和 0.305%, 孔隙率测试使用图像分别如图 1-c、f 所示. S1 涂层与 S2 涂层的总厚度分别为 8.96 和 8.56 μm , 其中 HIPIMS 技术沉积的 TiAlN 层厚度都为 0.99 μm , 多弧离子镀技术沉积的金属 Ti 层和 TiAl 层的厚度分别为 0.37 和 0.30 μm . 涂层粗糙度、孔隙率及厚度差异均来源于不同金属子层选择的影响.

相对于 Ti 原子, Al 原子的离化率低, 且具有较小的原子质量和升华能^[14], 导致 Al 原子更容易被溅射. 多弧离子镀方法沉积涂层时, 其粒子能量可高达 100~1000 eV^[15]. 通过 SRIM 模拟 Ti、Al 载能离子 (能量区间为 100~1000 eV) 在 TiAlN 涂层中的穿透和射程分布. 研究采用均质模型探究入射离子与沉积涂层的相互作用. 图 2 表示, 在任一离子能量下 Al 离子都具

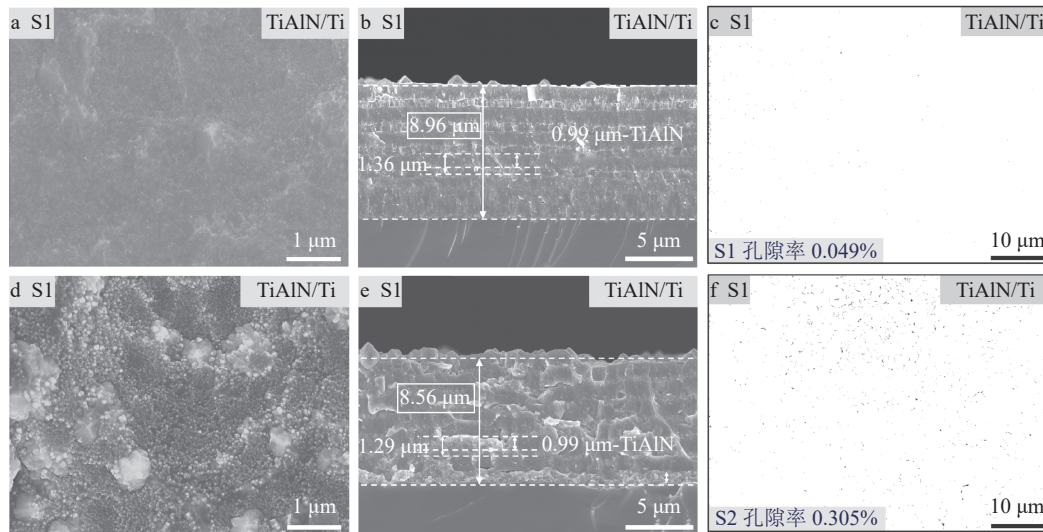


图 1 多层涂层表面、截面形貌及 Image J 软件处理过的 SEM 图像

有比 Ti 离子更高的溅射产额. 强溅射意味着可能存在更多离子发生反冲作用, 这会导致一定程度的涂层减薄. TiAl 金属层沉积时, 由于同时存在 Al 和 Ti 离子, 溅射产额的差异导致 TiAl 金属子层厚度小于仅由 Ti 离子沉积的 Ti 金属子层.

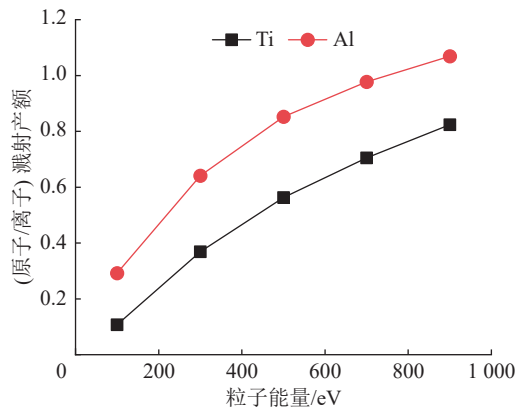


图 2 不同能量下 Ti 和 Al 入射离子在 TiAlN 涂层的溅射产额

涂层粗糙度和孔隙率受到阴极靶材在电弧放电过程中靶材蒸发的影响. 对于多弧离子镀技术, 电弧既是离子源也是蒸发源, 电弧放电过程中的高温会导致靶材局部熔化, 熔化后的液滴会伴随等离子体沉积在样品表面. 金属 Ti 和 Al 的熔点分别为 1667 和 660.4 °C, 因此相对于 Ti, 金属 Al 更容易在电弧放电过程中发生局部热金属液滴喷射现象并沉积, 这会直接导致涂层粗糙度的增大^[16], 同时产生更多的缺陷导致孔隙率的增大. 因此, 选择单质金属作为子层更有利于提高涂层表面品质.

图 3 所示为涂层的 XRD 测试结果. 所有涂层 TiN 对应的衍射峰都轻微右移, 这说明晶格间距相对减小. Al 原子通过固溶或替代 Ti 原子等方式进入

TiN 的晶格结构之中^[17], 且 Al 原子半径 (0.143 nm) 小于 Ti 原子半径 (0.146 nm), 这导致了晶格畸变的生产. 各涂层中 Al 元素主要以 AlN 和 AlTi₃N 的物相结构存在, 且 S1 涂层中还存在 Ti₂AlN 的衍射峰. 由于峰位相近的衍射峰相互叠加导致了强衍射峰的出现, 部分氮化物的衍射峰可能被遮挡, TiAlN 涂层的各元素成键随后通过 XPS 分析. 各涂层中均存在非化学计量比的 Ti_xN_y 相, 这表示磁控溅射沉积过程中发生了不完全的氮化反应^[18], 并且在沉积 Ti 或 TiAl 子层时, 真空室内存留的未完全消耗的氮气会在界面处产生非化学计量比的物相且对应的衍射峰较弱^[19-20]. 此外, S1 和 S2 涂层中均存在 Al_xTi_y 化合物相, 该物相对固态 NaCl 诱导的高温热腐蚀的影响在 2.2 节中讨论.

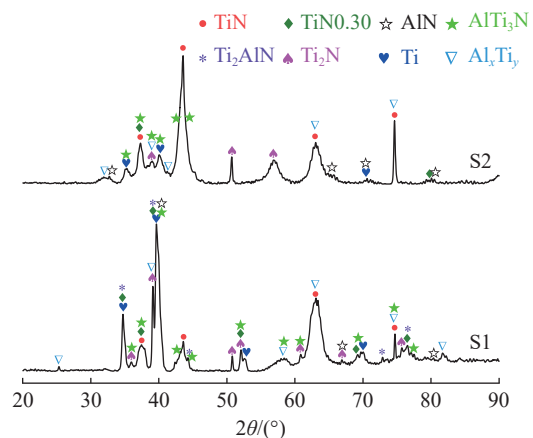


图 3 TiAlN/Me 多层涂层的 XRD 衍射图像

涂层表面的 XPS 测试结果如图 4 所示. Ti 2p 光谱中 452~460 eV 范围内低能态结合能 (binding energy, BE) 对应于 Ti 2p_{3/2} 态. BE 分别为 455、455.8、457.6 eV 的 3 个峰分别对应 Ti—Al—N 键^[6]、Ti—N—O 键和 Ti—N 键^[21]. 其中, 由于 Ti—N 键 (455.80 eV^[22]) 与 Ti—O

键(455.90 eV^[23])的峰位十分接近, 结合其他精细谱的分析结果, 认为 455.8 eV 处的峰与 Ti-N-O 键相关联. 样品中的氧气残留来源于真空室和暴露于空气中. Al 2p 光谱中, 低 BE(73.8 eV)、中等 BE(74.3 eV) 和高 BE(74.7 eV) 分别对应于 Ti-Al-N 键^[24]、Al-N 键^[25] 和 Al-O 键^[25]. S1 涂层中显示出较强的 Ti-Al-N

键, 这与 XRD 测试结果一致. N 1s 包含 BE 分别为 396.9 和 397.5 eV 的 2 个峰. 由于 Al-N(397.0 eV^[26]) 和 Ti-N(396.97 eV^[27]) 的 BE 接近, 结合其他谱峰, 该 BE 代表 Ti-Al-N、Ti-N 和 Al-N 的存在. 此外, 397.5 eV 处的峰代表 Ti-N-O 键^[28].

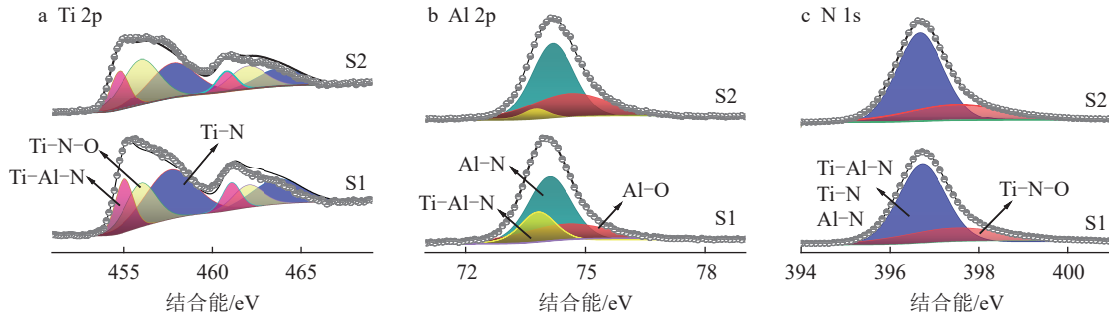


图 4 TiAlN/Me 多层涂层的 XPS 能谱

2.2 腐蚀损伤区域涂层形貌及物相分析 通过 Image J 软件计算腐蚀区域面积如图 5 所示, 304 基体与 TC4 基体的平均表面腐蚀面积分别为 70.889 % 和 67.924 % . 涂层的表面腐蚀面积与其孔隙率有关^[14, 29]. 具有低孔

隙率(0.049 %)的 S1 涂层表面出现以点蚀为主要腐蚀形式的腐蚀现象, 腐蚀区域面积占比仅为 2.948 % . 具有高孔隙率(0.305 %)的 S2 涂层表面腐蚀面积相对较大, 达到 67.090 % . S1 涂层试样显示出优良的抗腐蚀性能.

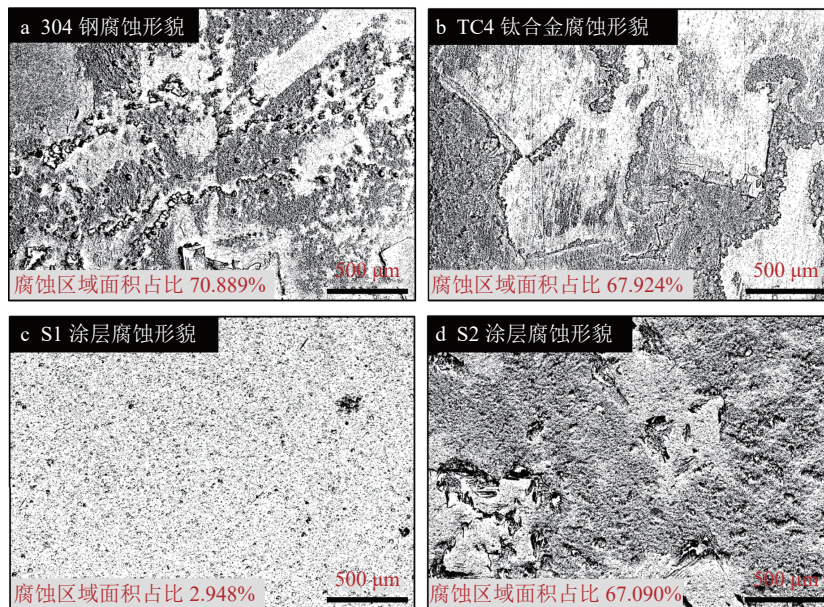


图 5 Image J 软件处理过的 SEM 图像(基体及涂层热腐蚀形貌与面积占比)

图 6 所示为涂层试样的微区腐蚀形貌图. S1 涂层腐蚀区域面积小, 相对于 304 基体和 TC4 基体分别提高了 24.046 和 23.041 倍; S2 涂层中的腐蚀坑呈鼓泡状并发生塌陷, 鼓泡现象与 NaCl 诱导的高温腐蚀过程中气体的产生有关.

图 7 所示为 S1 和 S2 涂层腐蚀损伤区域的 XRD 分析结果. 通过观察可知, 2 种涂层中都存在 Ti、Al₂O₃ 及 TiO 等物相. 部分 Al₂O₃ 及 TiO 来源于涂层中

原本存在的 Al_xTi_y 化合物, 另一部分可能来源于氮化物的分解与氧化行为. 沉积态涂层中原有的 TiN 衍射峰消失, 仅在 S1 涂层中存留较强的 Ti₂N 衍射峰, 这说明高温下涂层可能发生类似旋节线分解的行为^[30], 原有的氮化物结构被破坏重构, 部分 N 被 O 替换^[10]. TiN 层氧化并释放 N₂ 的过程如下: 2TiN + O₂(g) → 2TiO + N₂(g). S1 涂层的 XRD 测试结果中不存在钠盐的衍射峰, 结合其腐蚀区域形貌, 认为在 S1 涂层表面只发

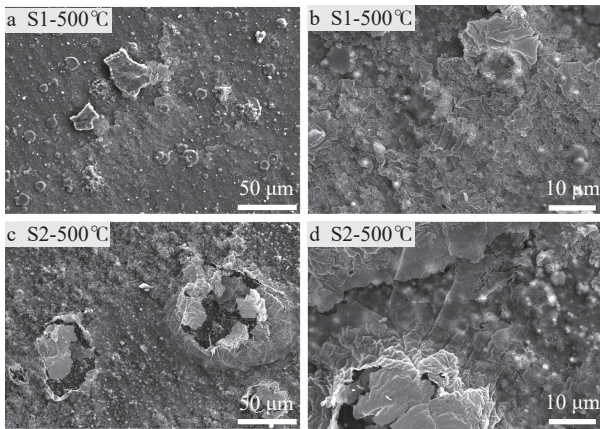


图 6 高温盐雾腐蚀试验涂层微区表面形貌

生了轻微的腐蚀行为,这得益于 S1 涂层的高致密性和低孔隙率。

图 8 所示为涂层截面形貌及微区成分分析结果。根据线扫描结果,氧化层厚度达到约 1.3 μm。面扫描结果显示 Al 元素在接近氧化层区域发生了明显的富集现象。Al 元素在高温下会形成 Al_2O_3 ,可以在一定程度上减缓腐蚀行为的发生。但由于 Al 元素与 O 结合时会发生向涂层表面扩散的行为^[31],在氧化层下方可能因元素消耗和扩散形成空隙和空腔^[31-32]。对于

S1 涂层,Al 只存在于 TiAlN 陶瓷涂层内部, TiAlN 涂层内部 Al 的富集不会导致明显的层间变化;但对于 S2 涂层, TiAl 金属子层中的 Al 趋向于向外表面扩散,这会导致在较广泛的层间区域产生涂层缺陷。

涂层因表面缺陷和 TiAlN 涂层内部的柱状晶组织存在晶粒间隙和针孔等缺陷而无法阻碍氧和其他腐蚀性物质的深入扩散。HIPIMS 技术产生的高密度、高能等离子体可加强喷丸作用和细化晶粒,结合交叠沉积的多层涂层结构,有利于得到高致密性涂层并抑制和阻碍柱状晶的生长。对于 S1 涂层,由于 Al 的富集、氧化和较小的层间变化, NaCl 等腐蚀性物质难以深入扩散;但对于 S2 涂层,由于 TiAl 金属子层中 Al 的富集和相变,广泛存在的层间缺陷可能为腐蚀性物质的扩散提供通道。在图 7 的测试结果中,明显可以观察到 NaAl_xO_y 的腐蚀产物的产生。 NaCl 易与 Ti 及 Al 的氧化物发生如下反应: $\text{NaCl} + \text{TiO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NaAl}_x\text{Ti}_y\text{O}_z + \text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{AlCl}_3(\text{g})$ 。而金属氯化物 $(\text{Me})\text{Cl}_x$ 在空气环境下是不稳定的,高温下与 O 反应会再次生成 Ti 及 Al 的氧化物同时释放 Cl_2 。由于 S2 涂层中广泛存在的表面和层间缺陷,O 及 NaCl 等易到达涂层内部并发生反应,腐蚀过程中产

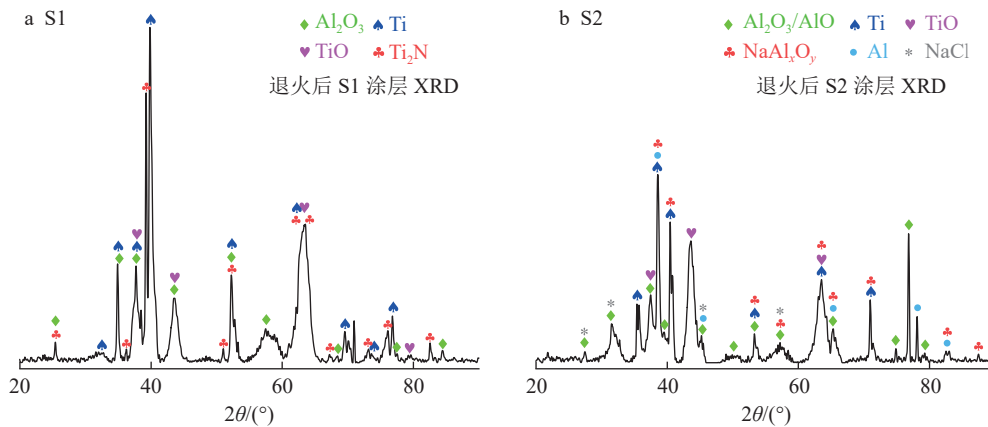


图 7 固态 NaCl 诱导高温腐蚀涂层损伤区域的 XRD 分析结果

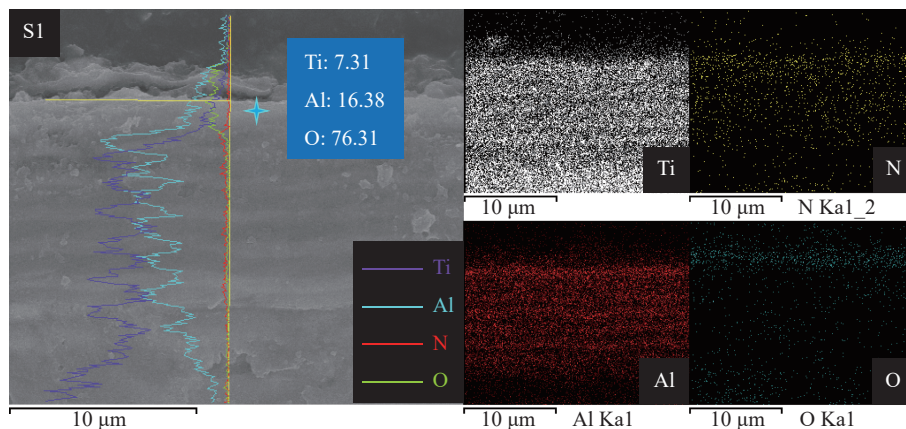


图 8 固态 NaCl 诱导高温腐蚀 S1 涂层截面的 EDS 显微分析结果

生的金属氯化物及 Cl_2 等气体产物会在层间积聚, 由此导致了鼓泡的产生. 综合上述分析, 表面缺陷和层间缺陷是影响多层涂层耐腐蚀性能的重要原因. 在固态 NaCl 诱导的空气热腐蚀环境中, TiAlN 涂层内部的 Al 会在近表面区域富集并与 O 反应发生氧化. TiAl 作为金属子层时可能导致高温下产生更广泛的层间缺陷, 气态腐蚀产物的积聚可能导致鼓泡产生, 进而引起大面积的腐蚀行为. 单质 Ti 比合金 TiAl 更适宜用于沉积耐腐蚀的多层涂层.

3 结论

本研究工作通过 HIPIMS 制备致密性高的 TiAlN 涂层, 并耦合沉积能量高的多弧离子镀技术方法沉积不同金属层, 设计了 TiAlN/Me 多层涂层结构, 在阻断柱状晶生长的同时, 获得了层间结合紧密的大厚度涂层. 本文从涂层微观结构和耐热腐蚀性能等方面研究了不同金属子层对涂层性能的影响:

1) TiAl 金属层制备时更易形成金属液滴从而产生更多缺陷, 试验得到的 TiAlN/TiAl 涂层的粗糙度和孔隙率明显高于 TiAlN/Ti 涂层. 单质靶材沉积的金属子层表面品质优于合金靶材沉积的涂层, Ti 比 TiAl 更适宜作为耐热腐蚀涂层的金属子层.

2) TiAl 作为金属子层时, 涂层表面缺陷和 Al 的层间富集, 会导致在固态 NaCl 诱导的热腐蚀过程中气体产物聚集从而产生鼓泡, 不利于耐腐蚀性能的提高. 致密性高且孔隙率低的 TiAlN/Ti 涂层的腐蚀区域面积占比仅为 2.948%, 耐腐蚀性能相对于 304 基体和 TC4 基体分别提高了 24.046 和 23.041 倍.

4 参考文献

- [1] SHINATA Y, TAKAHASHI F, HASHIURA K. NaCl-induced hot corrosion of stainless steels[J]. *Materials Science and Engineering*, 1987, 87: 399
- [2] TSHILWANE N N, VAN DER MERWE J W. Stress corrosion cracking of laser alloyed 304L stainless steel with Ru in hot chloride solution[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 347: 414
- [3] BIELAWSKI M, BERES W. FE modelling of surface stresses in erosion-resistant coatings under single particle impact[J]. *Wear*, 2007, 262(1/2): 167
- [4] BROMARK M, LARSSON M, HEDENQVIST P, et al. Wear of PVD Ti/TiN multilayer coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 90(3): 217
- [5] LEYLAND A, MATTHEWS A. Thick Ti/TiN multilayered coatings for abrasive and erosive wear resistance[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1994, 70(1): 19
- [6] RIZZO A, MIRENGHI L, MASSARO M, et al. Improved properties of TiAlN coatings through the multilayer structure[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 235: 475
- [7] ZHANG M M, CHENG Y X, XIN L, et al. Cyclic oxidation behaviour of Ti/TiAlN composite multilayer coatings deposited on titanium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2020, 166: 108476
- [8] ZHENG D Y, ZHU S L, WANG F H. The influence of TiAlN and enamel coatings on the corrosion behavior of $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alloy in the presence of solid NaCl deposit and water vapor at 450 °C[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(12): 5859
- [9] XIN L, CHEN Q, TENG Y Y, et al. Effects of silicon and multilayer structure of TiAl(Si)N coatings on the oxidation resistance of $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 228: 48
- [10] ZHANG M M, FENG Y, WANG Y, et al. Corrosion behaviors of Nitride coatings on Titanium alloy in NaCl-induced hot corrosion[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2021, 34(10): 13
- [11] SIVAGNANAM CHANDRA N P, OTSUKA Y, MUTOH Y, et al. Effect of coating thickness on fatigue behavior of TiAlN coated Ti-alloys[J]. *International Journal of Fatigue*, 2020, 140: 105767
- [12] ABDOOS M, YAMAMOTO K, BOSE B, et al. Effect of coating thickness on the tool wear performance of low stress TiAlN PVD coating during turning of compacted graphite iron (CGI)[J]. *Wear*, 2019, 422/423: 128
- [13] BEMPORAD E, SEBASTIANI M, PECCHIO C, et al. High thickness Ti/TiN multilayer thin coatings for wear resistant applications[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201(6): 2155
- [14] 陈淑年, 廖斌, 吴先映, 等. 基于磁过滤技术制备亚微米级 TiAlN/TiAlCN/TiAlC 复合涂层的耐腐蚀性能[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(3): 49
- [15] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2003
- [16] 杨鸿泰, 代明江, 李洪, 等. Al 含量对 TiAlN 涂层组织结构和性能的影响[J]. *材料导报*, 2018, 32(20): 3573
- [17] ZHANG Z Q, ZHANG L, YUAN H, et al. Tribological behaviors of super-hard TiAlN coatings deposited by filtered cathode vacuum arc deposition[J]. *Materials (Basel, Switzerland)*, 2022, 15(6): 2236
- [18] 潘晓龙, 刘啸锋, 王少鹏. TC4 钛合金表面磁控溅射 TiAlN 涂层的组织与性能[J]. *钛工业进展*, 2013, 30(5): 31
- [19] ZHANG H H, LI Z Q, MA C S, et al. The anti-sand erosion performance of TiN films fabricated by filtered cathodic vacuum arc technique at different nitrogen flow rates[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(8): 10819
- [20] ZHANG H H, LI Z Q, HE W F, et al. Damage mechanisms

- evolution of TiN/Ti multilayer films with different modulation periods in cyclic impact conditions[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 540: 148366
- [21] BADRINARAYANAN S, SINHA S, MANDALE A B. XPS studies of nitrogen ion implanted zirconium and titanium[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1989, 49(3): 303
- [22] SHUL'GA Y M, TROITSKII V N. Study of the surface of finely divided titanium nitride by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1979, 18(10): 681
- [23] FRANZEN H F, UMAÑA M X, MCCREARY J R, et al. XPS spectra of some transition metal and alkaline earth monochalcogenides[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1976, 18(4): 363
- [24] CAO X, HE W F, HE G Y, et al. Sand erosion resistance improvement and damage mechanism of TiAlN coating via the bias-graded voltage in FCVA deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 378: 125009
- [25] CHEN J T, WANG J, ZHANG F, et al. Characterization and temperature controlling property of TiAlN coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472(1/2): 91
- [26] GORDON R G, HOFFMAN D M, RIAZ U. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of aluminum nitride thin films at 200-250 °C[J]. *Journal of Materials Research*, 1991, 6(1): 5
- [27] PRIETO P, KIRBY R E. X-ray photoelectron spectroscopy study of the difference between reactively evaporated and direct sputter-deposited TiN films and their oxidation properties[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1995, 13(6): 2819
- [28] KUZNETSOV M V, ZHURAVLEV J F, ZHILYAEV V A, et al. XPS study of the nitrides, oxides and oxynitrides of titanium[J]. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1992, 58(1/2): 1
- [29] 张明明, 辛丽, 丁学勇, 等. 600 °C/NaCl-H₂O-O₂协同环境中Ti/TiAlN多层涂层的耐蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2017, 37(1): 29
- [30] POVSTUGAR I, CHOI P P, TYTKO D, et al. Interface-directed spinodal decomposition in TiAlN/CrN multilayer hard coatings studied by atom probe tomography[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(20): 7534
- [31] GRABKE H J. Oxidation of NiAl and FeAl[J]. *Intermetallics*, 1999, 7(10): 1153
- [32] ICHIMURA H, KAWANA A. High-temperature oxidation of ion-plated TiN and TiAlN films[J]. *Journal of Materials Research*, 1993, 8(5): 1093

High temperature corrosion of TiAlN multilayer coatings by solid NaCl

ZHANG Lan¹⁾ ZHANG Bo¹⁾ LIAO Bin¹⁾ CHEN Lin²⁾

(1) College of Nuclear Science and Technology,

Beijing Normal University, 100875, Beijing, China;

2) Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, Institute of Radiation Technology,

Beijing Academy of Science and Technology, 100875, Beijing, China)

Abstract Protection of mechanical parts in marine high-salt environment is a difficult issue. Coating technology is an effective means to improve corrosion resistance of key parts. HIPIMS coupled with multi-arc ion plating technology were used to deposit TiAlN/Me multilayer coatings. Effects of metal tie-layer on thermal corrosion resistance of coatings were studied. Morphology and structure of coatings were characterized by SEM, XRD and XPS. Corrosion resistance was tested in air environment through a solid salt film at 500 °C. TiAlN/Ti coatings were found to demonstrate super-low porosity and corrosion, being 24.046- and 23.041-fold more corrosion-resistant than 304-steel and Ti-6Al-4V substrate respectively. Due to widely distributed defects in TiAlN/TiAl coating, relative corrosion area accounted for 67.090 %. It is worth noting that titanium is more suitable for tie-layer within multilayer coatings than alloy TiAl, due to excellent surface roughness and low porosity. This is of vital importance to its high temperature corrosion resistance.

Keywords HIPIMS; multi-arc ion plating; TiAlN multilayer coating; high temperature corrosion induced by NaCl

【责任编辑: 刘先勤】