

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20181210001

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

陈淑年^{1,2}, 廖 斌^{1,2}, 吴先映^{1,2}, 陈 琳^{1,2}, 黄 杰^{1,2}, 何光宇³

(1. 北京师范大学 核科学与技术学院, 北京 100875; 2. 北京市辐射中心, 北京 100875; 3. 空军工程大学 航空航天工程学院, 西安 710038)

摘 要: 海洋环境中长期服役的船舶、舰载机关键部件存在严重的腐蚀问题。为提高其耐腐蚀性能, 采用磁过滤真空弧(FCVA)技术制备不同 Al/Ti 含量比的亚微米级 Ti(Al)N/Ti(Al)CN/Ti(Al)C 多元复合多层膜(以下简称 TANC)。通过扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、电化学工作站和盐雾试验机表征薄膜的形貌、结构和腐蚀性能。结果表明: 在盐雾试验中腐蚀形态主要以点蚀为主, 随着膜层中 Al/Ti 含量比的增大, 耐腐蚀性提高; 电化学腐蚀试验中, 亚微米级膜层的自腐蚀电流密度可达到 10^{-7} A/cm² 数量级, 且随着膜层 Al/Ti 含量比的增大, 腐蚀电流密度从 7.73×10^{-7} 减小到 3.83×10^{-7} A/cm², 低频区阻抗值从 1.19×10^5 增大到 $4.70 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 较基底提高了 2 个数量级, 耐腐蚀性能不断提高; 盐雾腐蚀和电化学腐蚀结果一致, 高 Al 含量的 TANC 耐腐蚀性能最优。通过 FCVA 技术能实现亚微米级 TANC 涂层的强防腐效果, 该涂层具有发展成为关键部件耐海洋腐蚀涂层的潜力。

关键词: 磁过滤真空弧; 亚微米级; 多元复合多层膜; 电化学腐蚀; 盐雾腐蚀

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)03-0049-10

Corrosion Resistance of Submicron TiAlN/TiAlCN/TiAlC Composite Coatings Prepared by Filtered Cathodic Vacuum Arc

CHEN Shunian^{1,2}, LIAO Bin^{1,2}, WU Xianying^{1,2}, CHEN Lin^{1,2}, HUANG Jie^{1,2}, HE Guangyu³

(1. College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China; 3. College of Aeronautical and Astronautical Engineering, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China)

Abstract: To improve the anti-corrosion capacity of long-term service ships and aircraft in extremely harsh marine environments, a filtered cathodic vacuum arc (FCVA) method was used to prepare submicron multilayer-structured coating (TANC) with different Al/Ti contents. SEM, XRD, electrochemical and salt spray tests were selected to analyze the morphology, structure and anti-corrosion properties of the films, respectively. The results show that pitting corrosion mainly occurs on the coating surface in the salt spray test. The anticorrosion capacity of the coating was improved with the increase of Al/Ti content. The corrosion current I_{corr} of the submicron coating can reach the order of 10^{-7} A/cm², the I_{corr} decreases from 7.7291×10^{-7} to 3.8347×10^{-7} A/cm², and the impedance value in the low frequency region increased from 1.19×10^5 to $4.70 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, which is two orders of magnitude higher than the substrate. The strong anti-corrosion effect of submicron TANC coating with high Al content can be achieved by FCVA, which has the potential to develop corrosion resistant coatings.

Keywords: filtered cathodic vacuum arc (FCVA); submicron; multi-element coatings; electrochemical corrosion; salt spray corrosion

收稿日期: 2018-12-10; 修回日期: 2019-04-22

通信作者: 廖斌(1984—), 男(汉), 博士, 高级工程师; 研究方向: 材料表面改性; E-mail: liaobingz@bnu.edu.cn

引用格式: 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): 49-58.

CHEN S N, LIAO B, WU X Y, et al. Corrosion resistance of submicron TiAlN/TiAlCN/TiAlC composite coatings prepared by filtered cathodic vacuum arc[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(3): 49-58.

0 引言

船舶、海航飞机等设备长期在极其严苛的高湿、高盐海洋环境下停放和飞行,因此腐蚀问题是海洋工程安全服役面临的主要威胁。其中压气机作为燃气轮机主要耗功设备,将空气压缩后送入燃料室再与燃油进行混合燃烧,压气机工作效率是决定燃气及轮机效率的重要因素^[1]。海洋环境中压气机叶片是直接接触高压高速高盐空气的部件,腐蚀失效是叶片主要的失效形式^[2],是影响发动机的性能、寿命、可靠性及维修的重要因素。除此之外叶片还会遭受外来物(如颗粒)冲蚀损害。经过长期的研究与改进,现压气机叶片采用的材料主要为不锈钢、高强度铝合金和钛合金,但是单从改善材料和制造工艺方面提高叶片耐腐蚀性能远远不够,目前通过磁控溅射、多弧离子镀、热喷涂、化学气相沉积等技术制备防护涂层是最经济有效的表面腐蚀防护途径。

迄今,针对压气机不锈钢叶片腐蚀防护涂层研究较多,TiN、TiAlN 等综合性能优良的氮化物超硬质涂层体系是目前海洋腐蚀及抗冲蚀防护的主要研究方向。在 2007 年,刘正发、徐哲等研究磁控溅射沉积覆 TiN 层后压气机叶片耐腐蚀性能,得出结论 TiN 能够提高叶片耐腐蚀性能,但表面缺陷是涂层失效的主要原因^[3];2017 年,张明明、辛丽等采用多弧离子镀技术沉积单层 TiAlN 涂层和 Ti/TiAlN 涂层,研究其在 600 °C/NaCl-H₂O-O₂ 协同环境中的腐蚀行为,发现 Ti/TiAlN 相比单层 TiAlN 耐腐蚀性能更好,表面缺陷是涂层失效的主要原因^[4]。大量研究发现 TiN、TiAlN 等超硬质氮化物体系涂层在腐蚀防护和抗冲蚀等方面有明显的效果,但离子镀、磁控溅射等技术制备的膜层表面粗糙、不均匀、针孔缺陷和较差的膜基结合力等问题是导致防护涂层失效的主要原因^[5-6],所以提高涂层质量可以有效改善涂层的耐腐蚀性能。

2014 年,Chi-Lung Chang 等通过高功率脉冲磁控溅射沉积 90 min 制备厚度为 5 μm 的 TiN,自腐蚀电流密度可达到 10⁻⁶~10⁻⁷ 数量级^[7];2009 年程立军等通过磁控溅射制备厚度约为 4 μm 的 TiAlN 自腐蚀电流密度达到 10⁻⁷ 数量级^[6];2014 年孙智慧等通过磁控溅射制备厚度约为 800 nm 的 TiAlN 自腐蚀电流密度在 10⁻⁴ 数量

级^[8];通过沉积厚膜可提高涂层的耐腐蚀性能,Vencovsky 通过将 NiP 涂层厚度增加将近 2 倍达到 22 μm 明显提高耐腐蚀性能,腐蚀电流密度降低近 1/2,但厚度的增大明显增加内应力^[9]而使涂层脱落失效;同时超厚涂层会影响基材本身的力学性能如疲劳性,因此厚度不能无限增加。但对于亚微米级涂层而言,很难实现高效腐蚀防护。

现耐腐蚀涂层制备存在的主要问题为:①多弧离子镀等技术沉积膜层致密性差、多孔性等问题严重影响膜层抗腐蚀特性;②制备较厚涂层,不仅沉积时间偏长,而且会增大涂层自身的应力和影响基材自身的性能。目前针对在亚微米级耐腐蚀涂层方面的研究鲜有报道。

基于上述问题,在制备技术方面,采用北京师范大学自主研发的磁过滤真空弧沉积(FCVA)技术通过在阴极真空弧源沉积基础上增加磁过滤弯管器抑制大颗粒,避免膜层多孔的产生、以及致密性差等问题。同时基于该技术系统开展亚微米级耐腐蚀涂层的制备工艺研究,解决亚微米级涂层耐腐蚀性差的关键技术问题,实现海洋环境下亚微米级高耐腐蚀涂层的制备和关键应用。

1 试验方法

如图 1 为磁过滤真空弧沉积(FCVA)技术示意图^[10],主要由阴极弧源、磁过滤弯管、ECR 源、真空室、水循环系统和操作控制系统组成。

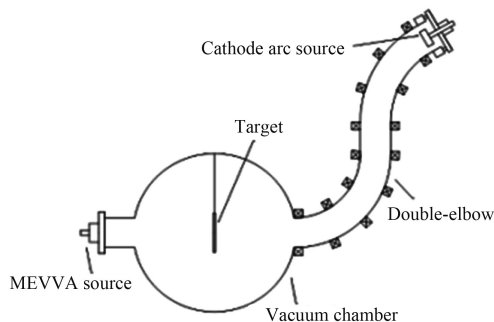


图 1 FCVA 沉积技术示意图

Fig.1 Schematic diagram of FCVA deposition technology

前期文献调研发现,通过 Al 和 C 元素同时加入到 TiN 体系形成四元涂层^[11];制备 Ti、N、C 三元复合膜层 TiN/TiCN/TiC^[12]等方法可以有效改善涂层质量,提高结合力、硬度和耐磨性等性能。掺杂新原子或者改变原子比改善涂层的显微结构,可以优化涂层性能进而提高耐腐蚀性能。实

验制备不同 Al/Ti 含量比 (原子数分数) 的 Ti、Al、C、N 四元复合多层膜, 研究其耐腐蚀特性。

试验采用 304 不锈钢作为基底, 使用双弯管 (180°) 沉积, 能够更有效的滤除大颗粒等使膜层表面更致密。沉积过程真空靶室的本底真空度为 3×10^{-3} Pa, 沉积前在-800、-600 和-400 V 的偏压下分别进行 40 s 的溅射清洗。具体的工艺参数如表 1 和 2 所示。

表 1 沉积过程的工艺参数

Table 1 Key parameters of deposition process	
Parameters	Values
Ion energy / keV	24
C ₂ H ₂ / (min·mL ⁻¹)	15
N ₂ / (min·mL ⁻¹)	17
Deposition time / min	(Ti(Al)N)6
	(Ti(Al)CN)11
	(Ti(Al)C)6
Filter coil current / A	110
Substrate bias / V	-200
Duty cycle	100%

表 2 不同样品对应的合金靶中 Al/Ti 原子数分数

Table 2 Al/Ti content ratio in the target of different sample			
TANC	Sample1	Sample2	Sample3
Target	Ti target	Al3/Ti7 target	Al7/Ti3 target
	0 : 10	3 : 7	7 : 3

调节 TiAl 合金靶中的 Al/Ti 含量比, 通过阴极弧放电产生金属等离子体沉积过渡层, 通入气体与等离子体相互作用, 改变反应气体种类沉积得到不同层系涂层。首先通入 15 min/mL 气量的 C₂H₂, 沉积得到 TiAlC 层; 然后同时通入 17 min/mL 的 N₂, 沉积得到 TiAlCN 层; 逐渐降低 C₂H₂ 气量直到为 0, 沉积得到表面的 TiAlN 层。最终沉积得到厚度约为 800 nm 的亚微米级多元复合多层膜。图 2 为多元复合多层膜的膜层分布示意图。

采用 S-4800 冷场发射扫描电镜, 观察和分析膜层腐蚀前后的形貌。用扫描电镜自配的 EMAX-350 能谱仪对涂层所含的元素种类和含量进行分析。采用 X 射线衍射仪 (XRD, X-ray diffractometer) 分析多元复合结构膜层的相结构。采用 Tosca 400 原子力显微镜 (AFM), 观察和分析膜层腐蚀

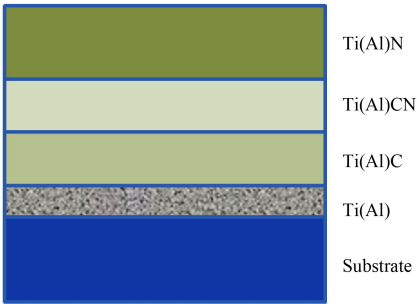


图 2 膜层分布示意图

Fig.2 Distribution diagram of the layers in the coating

后的表面形貌和粗糙度。盐雾试验采用 YWP-90 盐雾试验机, 试验试剂使用化学纯的氯化钠溶于蒸馏水, 氯化钠的质量分数为 (50±5) g/L; 溶液的 pH 值为 6.5~7.2; 盐雾箱的温度控制在 (35±2) °C; 盐雾沉降量控制范围在每 80 cm² 面积上 1~2 mL/h; 试验时间为连续喷雾 48 h, 取样时间为 72 h。电化学腐蚀试验通过 PARSTAT 2273 电化学测试仪测量膜层的动电位极化曲线和电化学阻抗谱分析膜层的耐腐蚀性能; 电解池采用三电极体系饱和甘汞电极为参比电极 (SCE), 铂电极为辅助电极, 试样为工作电极。试样表面积为 0.5 cm²。

2 结果与分析

2.1 成分分析

通过 EDS 能谱分析样品表面的原子数分数如图 3 所示, 3 个样品膜层中的 Al/Ti 原子含量比明显少于合金靶, 样品 3 TANC(Al7/Ti3 靶) 的 Al/Ti 含量比为 1.509, 样品 2(Al3/Ti7 靶) 为 0.169。这是由于 Al 原子的等离子体中高价态粒

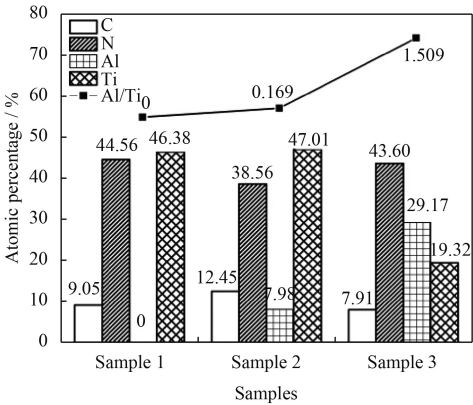


图 3 不同 Al/Ti 含量比涂层的元素原子比

Fig.3 Atomic percentage of the coatings with different Al/Ti contents

子含量少, 氮化率低与 Ti, 而且 Al 原子质量和升华能比 Ti 小容易被溅射^[13], 所以导致在膜层中的 Al 原子相对百分含量较于合金靶中明显下降。

样品 1 中的 N 元素和样品 2、3 中的 N+C 元素的原子百分比都接近 50%, 说明沉积过程中氮化反应较完全。而使用磁控溅射、离子镀技术沉积 TiAlN 时涂层表面的 N 元素原子百分比低于 50%, 氮化反应不完全^[14-15]。这是因为试验使用的 FCVA 技术通过磁过滤弯管将中性粒子、大颗粒等杂质过滤提高离子利用率, 而且通过适当调节 N₂ 的通气量改变真空室内的压强, 加大 N₂ 分子被撞击离化的几率, 使参与形成薄膜的 N 离子增加^[16]。

2.2 物相分析

从样品的 XRD 衍射图谱 (图 4) 可以看到 3 个样品的特征峰不同, 样品 1 TANC(Ti 靶) 出现了 TiN 和 TiC 两种物相, 膜层沿 TiN(111) 择优生长; 样品 2 TANC(Al₃/Ti₇ 靶) 和样品 3 (Al₇/Ti₃ 靶) 均出现 TiAlN、TiAlC 和 AlTi(CN)₃ 种物相, 在样品 2 中 TiAlN(111) 峰强减弱, 而在样品 3 中 TiAlN(111) 明显减弱宽化, TiAlC(111) 衍射峰几乎消失, AlTi(CN)(220) 明显增强, 涂层表现为 (111)+(220) 混合织构特征。

随着 Al/Ti 含量比的增加, AlTi(CN)(220) 衍射峰显著增强, 沿 (111) 择优取向明显减弱并宽化。根据 Scherrer 公式计算样品 1、2、3 晶粒尺寸。

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

依次为 45、34 和 27 nm, 晶粒尺寸明显减小。这是由于 Al 原子取代 fcc 结构的 TiN 中的部分 Ti 原子, 使 fcc 点阵发生畸变, 晶格常数降

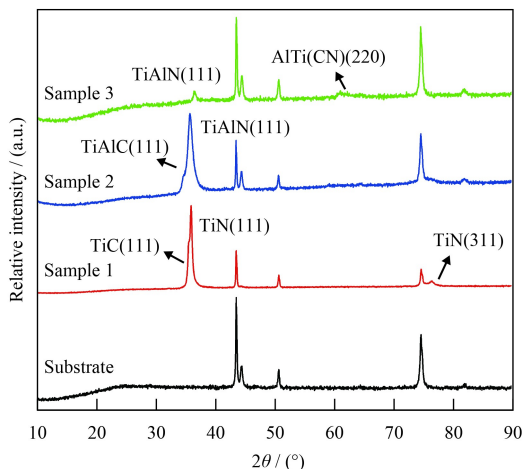


图 4 不同 Al/Ti 含量比涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the coatings with different Al/Ti content

低, 内应力随着 fcc 结构畸变程度变大而变大, 使沿 (111) 面的择优趋势减弱^[17]。同时 Al 含量的增加对膜层起到固溶强化的作用, 使置换固溶体 AlTi(CN)(220) 衍射峰显著增强, C 原子半径略大于 N, 所以在 C 原子的局部区域会造成不对称的晶格畸变, 从而改善膜层性能^[18-20]。

2.3 微观结构与截面形貌

从 3 个样品的 SEM 表面形貌图 5(a)(b)(c) 可以看出随着 Al/Ti 含量比的增大, 薄膜表面变得均匀、致密, 未出现孔洞、颗粒等结构缺陷; 样品 3 TANC (Al₇/Ti₃ 靶) 表面光滑平整, 质量最好。这与磁控溅射、离子镀等技术沉积 TiAlN 涂层时表面出现裂纹、孔洞和颗粒等缺陷的现象形成鲜明对比^[14-15], FCVA 沉积技术能有效过滤杂质, 明显提升涂层质量。

截面形貌图 6(a)(b)(c) 显示膜层为柱状晶结构, 亚微米膜层厚度约 800 nm。样品 1 TANC (Ti 靶) 膜层晶粒粗大且结构较为疏松, 呈无序生

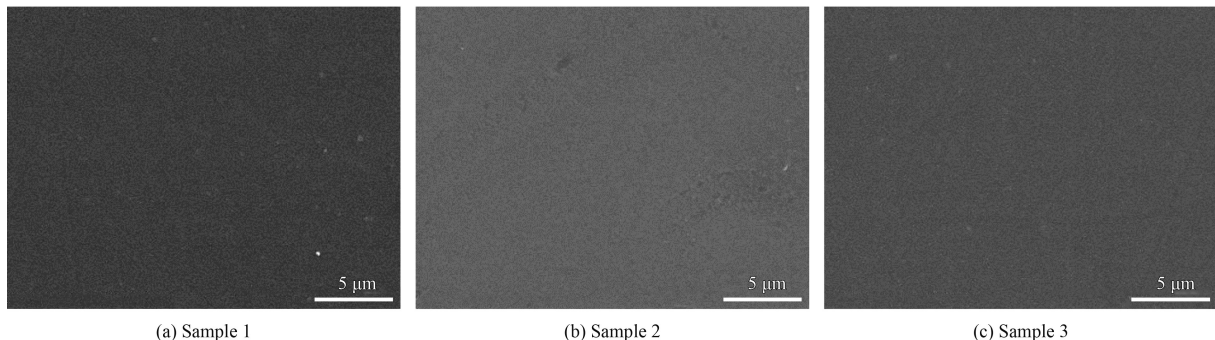


图 5 不同 Al/Ti 含量比涂层的表面形貌

Fig.5 Surface images of the coatings with different Al/Ti contents

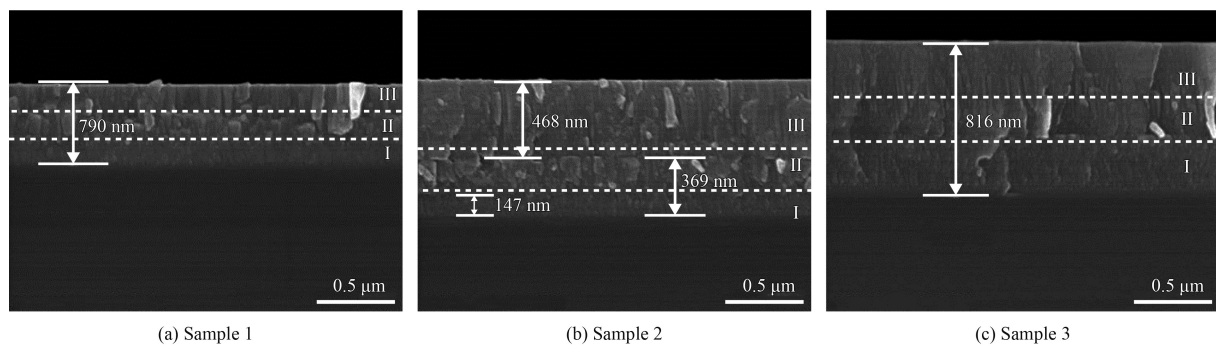


图6 不同 Al/Ti 含量比涂层的截面形貌

Fig.6 Cross section images of the coatings with different Al/Ti contents

长;随着 Al/Ti 含量比的升高,晶粒细化且结构变得致密;样品 3 TANC(Al₁₇/Ti₃ 靶)膜层柱状晶生长减弱且结构致密;因为 Al 元素替换了部分 Ti 原子造成晶格畸变和位错增加,且畸变程度会随着 Al 原子的增多更加明显使晶粒细化^[21],从而减少亚微米级多层膜的结构缺陷,改善膜层性能。这与 XRD 分析随 Al 元素的加入且 Al/Ti 含量比增加能细化晶粒,晶粒尺寸逐渐减小的结论相对应。同时 Al 含量的不断提高,起到了位错钉扎作用,阻碍了位错运动,造成位错增殖与塞积,优化亚微米级多层膜结构^[22]。

2.4 腐蚀分析

2.4.1 盐雾腐蚀分析

根据 GB T12967.3-2008 模拟大气海洋腐蚀环

境,喷雾时间设定为 48 h,取样时间为 72 h。从图 7 看到样品 1 TANC(纯 Ti 靶)在盐雾腐蚀后的表面出现了大小形状不一的小孔,可见发生了小孔腐蚀;随着 Al/Ti 含量比的增加,样品表面的腐蚀明显改善,耐腐蚀性提高,样品 3 TANC(Al₁₇/Ti₃ 靶)耐盐雾腐蚀性能最佳,表面光滑平整未出现明显腐蚀坑。

研究表明粗大的柱状晶结构之间的贯穿性孔隙和缺陷是涂层发生腐蚀的重要原因^[23-25]。结合截面形貌分析,样品 1 TANC 膜层晶粒粗大且结构较为疏松,较容易发生点蚀;样品 3 TANC(Al₁₇/Ti₃)的柱状晶生长并不明显结构致密可以有效阻挡腐蚀介质贯穿到基底。Al 原子不断加入使涂层的晶粒细化,减少甚至消除贯穿性缺陷,从而对基底起到了防腐蚀作用。

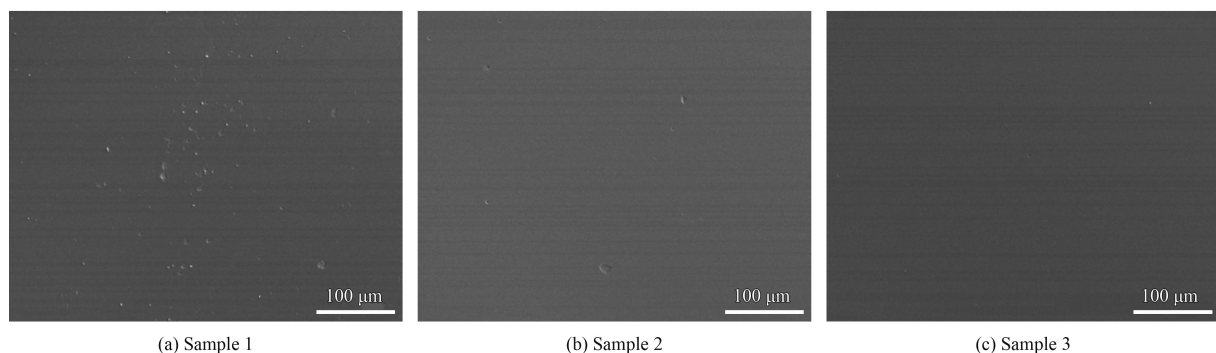


图7 不同 Al/Ti 含量比涂层的盐雾腐蚀形貌

Fig.7 Salt spray corrosion morphologies of the coatings with different Al/Ti content

2.4.2 电化学腐蚀分析

如图 8 动电位极化曲线所示,3 个样品在 3.5% NaCl 溶液中的极化过程大致相同,随着电位升高,电流密度逐渐减小,当电位升高到其自腐蚀电位后进入阳极极化,都发生了钝化,有较明显的钝化区,最终出现击穿电位。

分析极化曲线的各个数据结果,如表 3 所示,随着 Al/Ti 含量比的增加,样品耐腐蚀性能不断提高;样品 1、2、3 的自腐蚀电位在 0.1 V 左右变化,可见 Al/Ti 含量比对膜层的自腐蚀电位影响不大;自腐蚀电流密度逐渐减小,样品 1 的自腐蚀电流密度为 $7.73 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$,而样品 3 的自腐

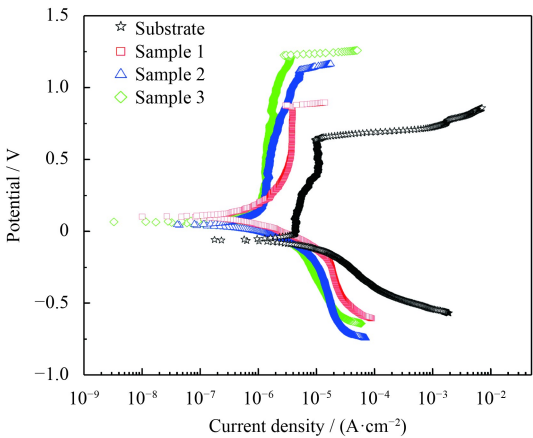


图 8 3.5% NaCl 溶液中不同 Al/Ti 含量比涂层的极化曲线
Fig.8 Polarization curves of the coatings with different Al/Ti content in 3.5% NaCl solution

蚀电流密度减小到 $3.83 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ，较样品 1 提高了 2.1 倍；维钝电流密度也在逐渐减小，样品 3 较样品 1 提高了 2.8 倍；样品 3 的腐蚀速度为 0.0045 mm/A ，较样品 1 的 0.0091 mm/A 降低了约 2 倍。同时击穿电位在不断的升高，从 0.89 V 升高到了 1.26 V ；样品 3TANC (Al7/Ti3 靶) 的耐腐蚀性最好。

潘晓龙等通过离子镀沉积的 TiAlN 涂层在经

历盐雾腐蚀后，表面出现严重的脱落和孔洞^[14]；于力等通过离子镀制备厚度为 $3 \sim 4 \text{ }\mu\text{m}$ 的 TiAlN 自腐蚀电流密度在 10^{-4} 较大数量级附近变化^[26]；Chi-Lung Chang 等采用高功率脉冲磁控溅射沉积厚度为 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 的 TiN 涂层的腐蚀电流密度为 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ 数量级^[7]；而试验通过 FCVA 制备其 1/5 左右厚度的亚微米级 TANC 复合膜自腐蚀电流密度达到 10^{-7} 数量级，表现出优异的耐腐蚀性能，可以方便实现亚微米级膜层对基底材料腐蚀防护。这主要是因为：① FCVA 技术的优势，引出的几乎为 100% 离子，无颗粒；沉积时基体表面原子获得能量高，能方便实现表面的迁移，提高膜层的致密性，几乎不存在孔洞等膜层缺陷，这是多弧离子镀和其它传统磁控技术不能实现的；② 随着 Al/Ti 含量比的增加，在电化学反应过程中首先会形成 Al 的氧化物作为钝化保护层，这是防护的第一道屏障；其次由于 Al 含量的增加细化晶粒，削弱柱状晶生长，减少了贯穿性缺陷有效阻挡了腐蚀介质，且多层复合膜体系之间相互交替生长具有一定的封孔作用，从而膜层具有更致密的组织和更好膜基结合力^[27-30]，所以涂层的本征作用是第二道屏障。

表 3 不同 Al/Ti 含量比涂层的极化数据

Table 3 Corrosion data of the coatings with different Al/Ti contents

	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	Corrosion rate/ $(\text{mm} \cdot \text{A})$	E_b/V	$I_p/(10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Sample1 (Ti target)	0.11	7.73	0.009 1	0.89	3.74
Sample2 (Al3/Ti7 target)	0.04	5.59	0.006 6	1.15	1.63
Sample3 (Al7/Ti3 target)	0.07	3.83	0.004 5	1.26	1.35

EIS 是衡量涂层耐腐蚀性的另一种有效方法，图 9 是涂层的 Nyquist 图谱，Nyquist 图由阻抗的实部和虚部组成，通过直接比较图谱中容抗弧直径的大小可以评价涂层的耐腐蚀性^[31-32]。容抗弧通常对应电极表面与溶液形成的电层反应，较大的容抗弧说明反应阻力较大^[33]，耐腐蚀性能好；从图 9 可以发现，随着 Al/Ti 含量比的增加，容抗弧直径变大，说明耐腐蚀性能提高，样品 3TANC (Al7/Ti3 靶) 的容抗弧比其他两个样品都大，耐腐蚀性能最佳。

图 10 所示涂层阻抗与频率关系图通过低频区的阻抗值来衡量涂层耐腐蚀性能，在低频区的阻抗值越大，说明涂层的耐腐蚀性能越好^[34-36]。不锈钢基底、样品 1TANC (Ti 靶) 和样品 2 (Al3/

Ti7 靶) 的阻抗值分别为 3.85×10^3 、 1.19×10^5 和 $2.84 \times 10^5 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ ；样品 3 (Al7/Ti3 靶) 阻抗值为 $4.70 \times 10^5 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}^2$ ，比基底阻抗值高了 2 个数量级，同时比样品 1、2 提高了 4 倍和 1.65 倍。这说明 Al 元素的加入且 Al/Ti 含量比的增加，明显提高了涂层的耐腐蚀性能，样品 3TANC (Al7/Ti3 靶) 的耐腐蚀性能最佳。

同时从图 11 的 Phase-Frequency 图中发现样品 2 TANC (Al3/Ti7 靶) 和样品 3 TANC (Al7/Ti3 靶) 的容抗区域出现在很宽的频率范围内，说明在这段频率范围内对应两个时间常数，即样品 2、3 对应的容抗弧是由两个圆弧叠加得到，所以其在 3.5% NaCl 溶液中包含两个闭合回路。如图 12(b) 样品 2、3 的电化学阻抗谱的等效电路图

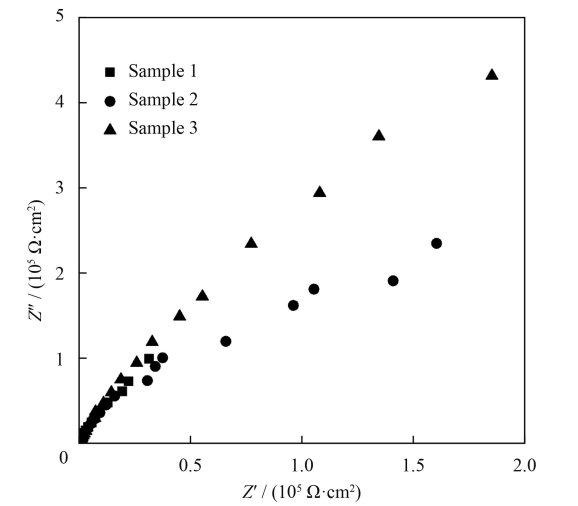


图 9 不同 Al/Ti 含量比涂层的电化学阻抗谱

Fig.9 Electrochemical impedance spectroscopy of coatings with different Al/Ti contents

所示, R_s 表示溶液电阻, 第一回路与钝化层/溶液有关, 出现在高频区; 第二回路与基底/钝化层有关, 出现在低频区, 钝化层的出现是由于 Al 元素在腐蚀反应过程中生成的氧化物钝化层。 R_{Al} 表示 Al 形成的氧化物钝化保护层电阻, R_{ct} 表示涂层/基底界面电荷转移电阻, R_{film} 表示涂层的孔隙电阻, Q_{Al} 表示溶液/钝化层的界面电容, Q_{coat} 表示溶液/涂层的界面电容, C_{dl} 表示溶液/基底的界面电容^[37]。

比较图 12(a)(b), 对于样品 1 TANC(纯 Ti 靶), 在耐腐蚀性能方面主要是多层复合结构对腐蚀介质起到机械阻挡作用; 分析样品 2、3 的腐蚀模型, 随着 Al 的加入且含量的不断提高, 在电化学反应过程中容易形成氧化物钝化层, 且配合样品 2、3 所具有的致密复合涂层对腐蚀介质的阻

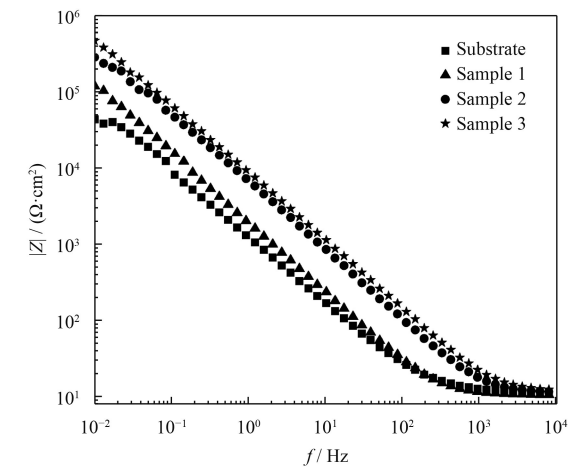


图 10 不同 Al/Ti 含量比涂层的阻抗-频率图

Fig.10 Bode plots of the coatings with different Al/Ti contents

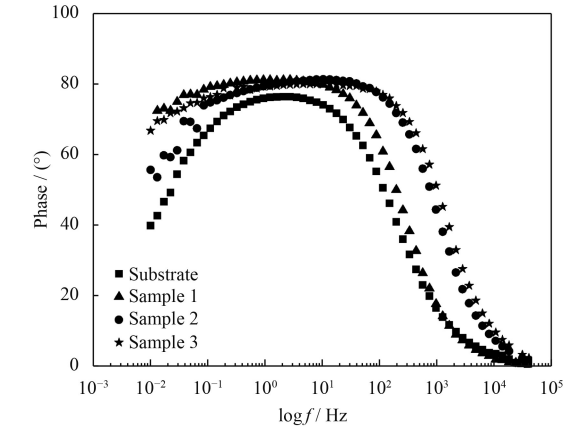


图 11 不同 Al/Ti 含量比涂层的相角-频率图

Fig.11 Bode phase angle plots of the coatings with different Al/Ti contents

挡作用, 可以明显提高涂层耐腐蚀性。这与 EIS 图谱中分析随着 Al/Ti 含量比增加容抗弧直径变大、低频区阻抗值变大的结论相对应。

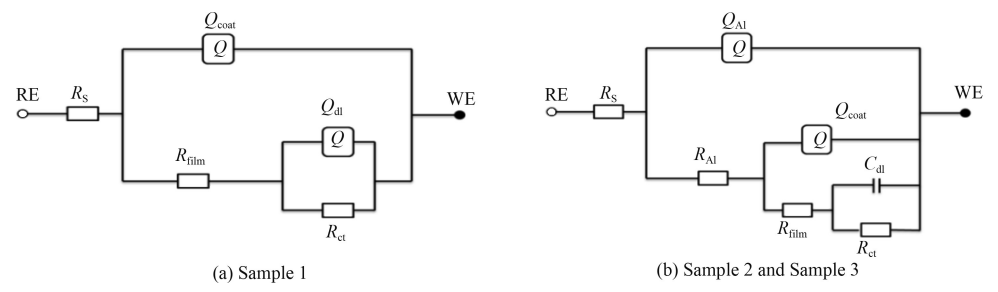


图 12 不同 Al/Ti 含量比涂层的电化学阻抗谱拟合后的等效电路图

Fig.12 Equivalent circuits after fitting electrochemical impedance spectroscopy

同时分析涂层电化学腐蚀后的 SEM 和 AFM 形貌, 如图 13(a)~(c) 所示, 样品 1 TANC (纯 Ti 靶) 表面膜层发生了小孔腐蚀, 随着 Al/Ti 含量比

的增加, 膜层腐蚀明显改善, 样品 3TANC(Al7/Ti3 靶) 薄膜表面仍光滑平整, 耐腐蚀性能最好。从图 13(d) 样品 1 的 AFM 图发现图像颜色反差明

显,表明膜层有起伏,颜色深的地方对应蚀坑,腐蚀区较粗糙;随着 Al/Ti 含量比的增加,腐蚀区逐渐平缓,样品 3 表面较平整,图像未出现明显

颜色反差。这也证实电化学腐蚀分析随 Al/Ti 含量比的增加,涂层耐腐蚀性能明显提高,样品 3 TANC (Al7/Ti3 靶) 耐腐蚀性最佳的结论。

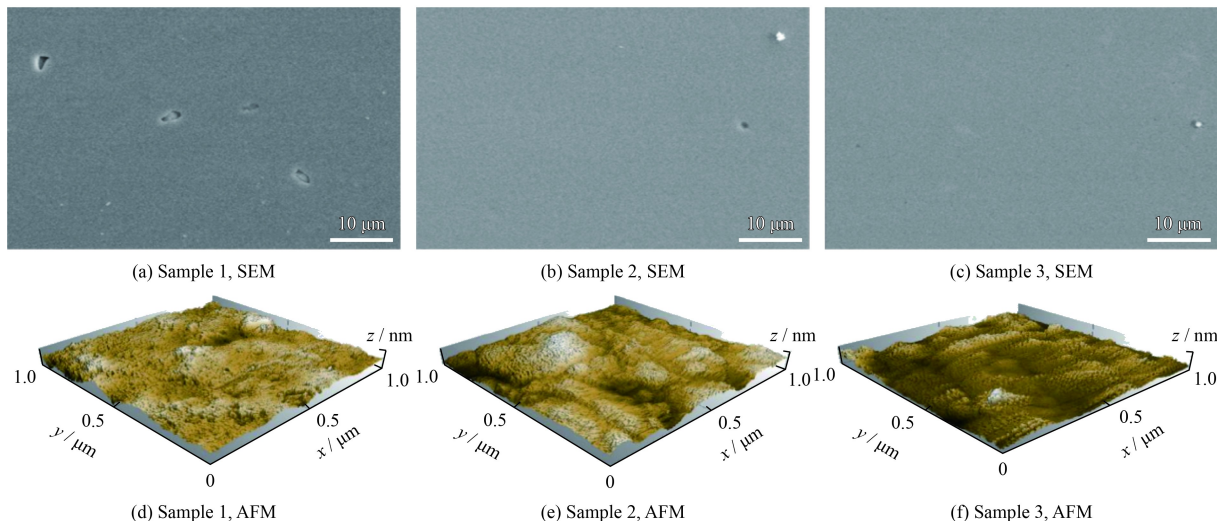


图 13 不同 Al/Ti 含量比涂层在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀后的 SEM 和 AFM 形貌

Fig.13 SEM and AFM corrosion morphologies of the coatings with different Al/Ti contents in 3.5% NaCl solution

3 结 论

(1) 通过双弯管 (180°) 磁过滤真空弧沉积技术,调节合金靶中 Al/Ti 含量比制备不同 Al/Ti 含量比的厚度约为 800 nm 的亚微米级 TANC 多元复合多层膜,分析 Al/Ti 含量比对其耐腐蚀性的影响。

(2) 结合膜层表面和截面形貌发现,通过磁过滤弯管过滤后沉积的膜层表面平滑无颗粒;随着 Al/Ti 含量比的增加,柱状晶生长减弱且结构逐渐致密,样品 3TANC(Al7/Ti3 靶)的截面形貌显示柱状晶生长减弱且结构致密,可以对腐蚀介质进行有效阻挡。同时随着 Al 含量的增加,在腐蚀过程中生成 Al 的氧化物钝化保护层,提高涂层耐腐蚀性能。

(3) 分析盐雾试验和电化学腐蚀试验发现随 Al/Ti 含量比的增加,涂层耐腐蚀性能明显提高,在 Al7/Ti3 靶条件下沉积的 TANC 涂层的耐腐蚀性最佳,且自腐蚀电流密度为 10^{-7} 数量级,达到了用高功率脉冲、磁控溅射等技术沉积厚度为 4~5 μm 的涂层的腐蚀电流密度数量级,实现了亚微米级复合涂层的强防腐效果,可以对基底材料起到有效防护作用。

参考文献

[1] 刘光宇. 船舶燃气轮机装置原理与设计[M]. 哈尔滨船舶学

院出版社, 1992: 2-9.

LIU G Y. Principle and design of marine gas turbine equipment[M]. Harbin Engineering University Press, 1992: 2-9 (in Chinese).

[2] 王国辉. 海洋环境下盐雾腐蚀对压气机性能的影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2014.

WANG G H. Study on the performance of compressor influenced by salt spray corrosion in marine environment[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2014(in Chinese).

[3] 刘正发, 徐哲, 张春梅. 某型压气机叶片防护层耐蚀性研究[J]. 热能动力工程, 2007, 22(5): 490-494.

LIU Z F, XU Z, ZHANG C M. Study on corrosion resistance of blade protection layer of a certain type of compressor[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2007, 22(5): 490-494 (in Chinese).

[4] 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): 29-35.

ZHANG M M, XIN L, DING X Y, et al. Corrosion resistance of Ti/TiAlN multilayer coating in 600 °C/NaCl-H₂O-O₂ synergistic environment[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017, 37(1): 29-35 (in Chinese).

[5] BROGREN M, HARDING GL, KARMHAG R, et al. Titanium-aluminum-nitride coatings for satellite temperature control[J]. Thin Solid Films, 2000: 268-277.

[6] 程立军, 宋庆功. 磁控溅射制备 TiAlCrN 硬质薄膜及其抗腐蚀性能[J]. 材料保护, 2009, 9: 16-18.

CHENG L J, SONG Q G. Preparation of TiAlCrN hard film

- by magnetron sputtering and its corrosion resistance[J]. *Materials Protection*, 2009, 9: 16-18 (in Chinese).
- [7] CHANG C L, SHIH S G, CHEN P H, et al. Effect of duty cycles on the deposition and characteristics of high power impulse magnetron sputtering deposited TiN thin films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 259: 232-237.
- [8] 孙智慧, 钱锋, 肖玮, 等. 占空比对磁控溅射 TiAlN 薄膜性能影响的实验研究[J]. *真空*, 2014, 51(6): 25-27.
- SUN Z H, QIAN F, XIAO W, et al. The experimental study on the influence of duty cycle on TiAlN films characteristics deposited by magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2014, 51(6): 25-27 (in Chinese).
- [9] VENCOSKY P K, SANCHEZ R, BRANCO J R T, et al. Enhancing corrosion resistance of PVD-coated tools[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1997, 599: 108-109.
- [10] 姜其立, 王浩琦, 周晗, 等. 超厚钛掺杂类金刚石多层膜的工艺研究[J]. *中国表面工程*, 2010, 23(4): 71-79.
- JIANG Q L, WANG H Q, ZHOU H, et al. Study on the technology of ultra - thick ti - doped dlc films deposited[J]. *China Surface Engineering*, 2010, 23(4): 71-79 (in Chinese).
- [11] ZHANG X H, JIANG J Q, ZENG Y Q, et al. Effect of carbon on TiAlCN coatings deposited by reactive magnetron sputtering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 203: 594-597.
- [12] RIE K T, GEBAUER A, WÖHLE J, et al. Synthesis of TiN/TiCN/TiC layer systems on steel and cermet substrates by PACVD[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1995, 74-75: 375-381.
- [13] 田民波, 刘德令. 薄膜科学与技术手册 (上)[M]. 北京机械工业出版社, 1991, 401-420.
- TIAN MB, LIU D L. *Thin Film Science and Technology Manual*[M]. Beijing: China Machine Press, 1991: 401-420.
- [14] 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): 31-34.
- PAN X L, LIU X F, WANG S P. Microstructure and properties of TiAlN coating prepared by magnetron sputtering on titanium alloy[J]. *Titanium Industry Progress*, 2013, 30(5): 31-34.
- [15] 王宝云, 严鹏, 李争显, 等. 钛合金表面电弧离子镀 TiAlN 涂层的组织与性能[J]. *表面技术*, 2017, 36(6): 33-35.
- WANG B Y, YAN P, LI Z X, et al. Microstructure and properties of the TiAlN coating on titanium alloy by arc ion plating[J]. *Surface Technology*, 2017, 36(6): 33-35 (in Chinese).
- [16] 丁剑飞, 吴先映, 李强, 等. 磁过滤阴极真空弧沉积法制备 TiAlN 薄膜的研究[J]. *真空*, 2007, 44(4): 24-28.
- DING J F, WU X Y, LI Q, et al. Preparing TiAlN thin films by filtered cathode vacuum plasma deposition (FCVPD)[J]. *Vacuum*, 2007, 44(4): 24-28 (in Chinese).
- [17] TSUTOMU I. Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method[J]. *Thin Solid Films*, 1991, 195: 99-102.
- [18] PALDEY S, DEEVI S C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al)N: a review[J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, 342(1): 58-79.
- [19] LACKNER J M, WALDHAUSER W, EBNER R, et al. Room temperature pulsed laser deposited (Ti,Al)_xN_{1-x} coatings-chemical, structural, mechanical and tribological properties[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 468(1): 125-133.
- [20] STUEBER M, ALBERS U, LEISTE H, et al. Multifunctional nanolaminated PVD coatings in the system Ti-Al-N-C by combination of metastable fcc phases and nanocomposite microstructures[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(22): 6162-6171.
- [21] KIMURA A, HASEGAWA A, HIROYUK I, et al. Effects of Al content on hardness, lattice parameter and microstructure of Ti_{1-x}Al_xN films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 438: 120-121.
- [22] 曹华伟, 张程煜, 乔生儒, 等. 物理气相沉积 TiAlN 涂层的研究进展[J]. *材料导报*, 2011, 25(11): 25-29.
- CAO H W, ZHANG C Y, QIAO S R, et al. Recent progresses in physical vapor deposited TiAlN coating[J]. *Materials Review*, 2011, 25(11): 25-29 (in Chinese).
- [23] MIKULA M, GRANCIC B, BURSICOVA V, et al. Mechanical properties of superhard TiB₂ coatings prepared by dc magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2007, 82(2): 278-281.
- [24] VALLETI K, JYOTHIRMAYI A, RAMAKRISHNA M, et al. Influence of substrate temperature and bias voltage on properties of chromium nitride thin films deposited by cylindrical cathodic arc deposition[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 2011, A29: 051515(1)-051515(7).
- [25] LIU C, BI Q, LEYLAND A, et al. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behaviour[J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(6): 1257-1273.
- [26] 于力, 郎丰群, 于志明, 等. 离子镀 Ti(Al)N 涂层的结构与耐蚀性[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1999, 11(2): 84-88.
- YU L, LANG F Q, YU Z M, et al. Structure and corrosion resistance of ion plating Ti (Al) N coatings[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 1999, 11(2): 84-88 (in Chinese).
- [27] CHEN L, YANG B, XU Y X, et al. Improved thermal stability and oxidation resistance of Al-Ti-N coating by Si addition[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 556: 369-375.

- [28] VETTER J. Vacuum arc coatings for tools: potential and application[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1995, 76: 719-724.
- [29] PANJAN P, NAVINNEK B, CEKADA M, et al. Oxidation behaviour of TiAlN coatings sputtered at low temperature[J]. *Vacuum*, 1999, 53(1): 127-131.
- [30] HØRLING A, HULMAN L, ODÉN M, et al. Thermal stability of arc evaporated high aluminum —content $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ thin films[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 2002, A20(5): 1815-1823.
- [31] LIU C, BI Q, ZIEGELE H, et al. Structure and corrosion properties of PVD Cr-N coatings[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 2002, 20(3): 772-780.
- [32] MOMT, ZHAO W J, CHEN Z F, et al. Excellent tribological and anti-corrosion performance of polyurethane composite coatings reinforced with functionalized graphene and graphene oxide nanosheets[J]. *RSC Advances*, 2015, 70(5): 56486-56497.
- [33] 王勇, 陈良源, 徐德奎, 等. 3003 和 3120 铝合金电化学和盐雾腐蚀性能实验研究[J]. *化工机械*, 2018, 45(5): 556-560.
- WANG Y, CHEN L Y, XU D K, et al. Experimental study on electrochemical corrosion and salt-spray corrosion behavior of 3003 and 3102 aluminum alloys[J]. *Chemical Machinery*, 2018, 45(5): 556-560 (in Chinese).
- [34] MASSIANI Y, MEDJABED A, CROUSIER JP, et al. Corrosion of sputtered titanium nitride films deposited on iron and stainless-steel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1991, 45(1-3): 115-120.
- [35] QIN L G, ZHAO W J, HOU H, et al. Achieving excellent anti-corrosion and tribological performance by tailoring the surface morphology and chemical composition of aluminum alloys[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(104): 60307-60315.
- [36] VACANDIO F, MASSIANI Y, GRAVIER P, et al. Improvement of the electrochemical behaviour of AlN films produced by reactive sputtering using various under-layers[J]. *Electrochim Acta*, 2001, 46(24-25): 3827-3834.
- [37] 徐相英, 王恩青, 李朋, 等. Ti 含量对非晶 Ti-B 基涂层的腐蚀及力学性能的影响[J]. *真空科学与技术学报*, 2017, 37(1): 57-64.
- XU X Y, WANG E Q, LI P, et al. Influence of Ti-content on corrosion resistance and mechanical properties of amorphous Ti-B based coatings[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2017, 37(1): 57-64 (in Chinese).