

热腐蚀和盐雾腐蚀影响氮化物涂层冲蚀行为的机制

孙志平¹, 唐昌伟¹, 何光宇², 陈永楠¹, 邢亚哲¹, 郭金明³

(1. 长安大学, 陕西 西安 710064)

(2. 空军工程大学, 陕西 西安 710038)

(3. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 金属氮化物涂层是目前重点关注的航空发动机压气机抗冲蚀涂层体系。为了兼顾热物理化学环境和应力环境的影响, 进行涂层的腐蚀-冲蚀耦合行为研究十分重要。本研究对比了 TiN/Ti 涂层与 TiN/ZrN 涂层的原始状态、热腐蚀后和盐雾腐蚀后的冲蚀行为。结果表明, 对于 TiN/Ti 涂层, 在涂层的缺陷处盐雾腐蚀时形成点蚀坑, 这是发生冲蚀的薄弱环节, 盐雾腐蚀后 TiN/Ti 涂层的抗冲蚀能力及结合力低于原始涂层和热腐蚀后的涂层。对于 TiN/ZrN 涂层, 热腐蚀过程中液滴表面形成疏松的腐蚀产物和氧化物, 使其在冲蚀时更容易脱落, 热腐蚀过程中产生的层间热应力削弱了涂层的结合力。热腐蚀涂层冲蚀后呈现严重的螺旋状剥落, 热腐蚀后 TiN/ZrN 涂层的抗冲蚀能力及结合力低于原始涂层和盐雾腐蚀后涂层。

关键词: 氮化物涂层; 冲蚀; 热腐蚀; 盐雾腐蚀

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)05-1727-08

当飞机在低空飞行和降落过程中, 高速吸入进气道的砂粒、盐粒和火山灰颗粒对安装在发动机前端的压气机造成严重冲蚀, 引起压气机结构损伤和性能减退, 危及飞机的安全性和服役寿命。表面抗冲蚀防护涂层可以大幅度提高压气机叶片的性能, 是解决冲蚀损伤的最有效手段。美、俄等国家对冲蚀问题十分重视, 已将抗冲蚀涂层成功用于几十个型号的发动机^[1,2]。我国在以 TiN 为主的抗冲蚀涂层设计和制备工艺研究等方面取得了一定的成果^[3-5], 但实际应用仍然较滞后, 亟待解决抗冲蚀涂层脆性较大、表面裂纹萌生倾向增加、降低抗疲劳性能、在海洋环境可能受到严重的腐蚀破坏、给发动机带来安全隐患等几个方面的难题^[6]。抗冲蚀涂层在复杂的热物理化学环境和应力环境服役, 因而需兼备优异的力学性能和环境适应性, 研究氮化物涂层的腐蚀-冲蚀耦合行为是综合考核其性能的关键内容之一。文献中关于涂层的冲蚀研究^[7-9]及腐蚀研究^[10-12]均有大量的报道, 但是报道涂层的腐蚀-冲蚀耦合行为的文献仍较少。本实验以 TiN/Ti 涂层和 TiN/ZrN 涂层为研究对象, 将 2 类涂层分别进行直接冲蚀、盐雾腐蚀后冲蚀、热腐蚀后冲蚀, 对比分析不同状态涂层的冲蚀行为机理, 以期优化氮化物涂

层的组织结构、完善制备工艺提供理论支撑。

1 实验

选择 TiN/Ti 涂层作为第 1 种研究对象, 涂层制备时首先采用偏压(-500 V)辉光放电进行氩离子轰击清洗样品表面; 涂层中 TiN 层沉积时, N₂ 气流量为 10 mL/min, 偏压为-200 V, 靶电流为 100 A。Ti 层沉积时偏压为-200 V, 靶电流为 100 A; 并加装磁过滤系统来消除大颗粒污染。另外, ZrN 比 TiN 具有更高的硬度、更优良的耐磨性能和抗冲蚀性能, TiN/ZrN 的多层界面能够打断柱状晶的生长, 阻挡位错运动和裂纹扩展, TiN/ZrN 结构能够兼备韧性和硬度^[13,14]。因而, 真空阴极电弧沉积技术制备的 TiN/ZrN 双陶瓷层涂层作为本工作的第 2 种研究对象。涂层制备时, 首先采用偏压(-1000 V)辉光放电进行氩离子轰击清洗样品表面。通过启停 Ti 靶或 Zr 靶, 依次交替沉积 TiN 和 ZrN。涂层沉积时靶电流为 100 A, 脉冲偏压为-100 V, N₂ 压强为 1.0 Pa。涂层分别进行盐雾腐蚀和热腐蚀实验。盐雾实验采用溶液为 5%NaCl(质量分数), 温度为 35 °C, 溶液的沉降率为 1~3 mL/(80 cm²h), 交替进行 24 h 喷雾和 24 h 干燥的程序, 共计 960 h。热腐蚀腐蚀液由 5%NaCl+95%Na₂SO₄ 组成, 将腐蚀液雾化后沉

收稿日期: 2020-06-30

基金项目: 国家科技重大专项(2017-VII-0012-0107); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2019JQ-309)

作者简介: 孙志平, 女, 1983 年生, 博士, 副教授, 长安大学, 陕西 西安 710064, 电话: 029-82337340, E-mail: sunzhiping@chd.edu.cn

积在试样表面。实验温度为 300 °C，每个周期 4 h，热腐蚀总时间为 116 h。

将涂层、盐雾腐蚀后的涂层和热腐蚀后的涂层进行冲蚀实验。本研究采用的砂尘冲蚀实验设备由供气系统、供砂系统、试验舱和控制系统组成，关于设备的详细介绍参考文献[15]。为了使实验条件更接近涂层的服役环境，冲蚀所采用砂尘取自塔克拉玛干沙漠，该砂尘的粒径范围为 100~400 μm，且多数在 150 μm 左右，形状不规则。不规则尖角冲蚀颗粒与基体的接触面积比规则球形颗粒小，使得被冲蚀材料的表面承受更大的应力，应力集中会使得材料表面更容易萌生裂纹，产生较大的磨损量，更能严苛地考核涂层。对于脆性氮化物涂层，冲蚀率随冲蚀角度的增大而增大，在冲蚀角为 90 °时，冲蚀率达到最大。低角度冲蚀时冲蚀率的增幅大，是因为低角度冲蚀时材料的去除方式除了脆性断裂还有一定的微切削作用；高角度冲蚀时，材料流失主要以脆性断裂为主，砂粒的切削作用减弱，因此冲蚀率增幅减小。本工作中选取 45 °冲蚀角，供砂速率为 6.4 g/min，速度为 130 m/s。每隔一定时间将试件取出测量其质量，在测量前试件需经超声波清洗，清除试件表面砂尘。每个样品的总冲蚀时间依据实际情况而定，当观察到涂层明显损伤时，停止实验。涂层与基体的结合力是指单位面积涂层从基体上脱离需要做多少功，结合力检测采用 WS-2005 划痕仪，使用涂层破裂的临界载荷来表征结合力。金刚石压头直径 200 μm，加载速度为 100 N/min。对于不同状态的冲蚀样品，采用 OM (Zeiss Axio Scope A1) 和 SEM (Hitachi-S4800) 观察冲蚀后的微观组织，分析腐蚀对涂层冲蚀行为的影响规律。其中，2 种涂层的表面及截面微观组织分析，以及盐雾腐蚀和热腐蚀后涂层的微观形貌在前期论文中已经讨论^[16,17]。

2 结果与讨论

2.1 TiN/Ti 涂层的腐蚀-冲蚀耦合行为分析

图 1 为 TiN/Ti 涂层、热腐蚀后的 TiN/Ti 涂层及盐雾腐蚀后的 TiN/Ti 涂层冲蚀后的宏观形貌。本研究选用具有良好综合性能的压气机叶片用材钛合金为基体，除了盐雾腐蚀的 TiN/Ti 涂层的基体为 TC4 外，其余涂层的基体均为 TC11。由于冲蚀角度为 45 °，3 个涂层冲蚀的区域均为椭圆形。通常随着冲蚀角度的增加，损伤区域面积逐渐减小。当冲蚀角度为 90 °时，喷砂枪喷出的砂尘与试验件正撞，形成圆形的冲蚀区域。图 1 中将冲蚀影响的区域分为冲蚀中心区域(A 处)和冲蚀边缘区域(B 处)，两者的差别是砂粒的浓度造成的，从喷嘴喷出的冲蚀粒子流呈现与喷嘴轴线共轴的圆锥状，接近轴线处粒子的浓度最大，中心区域冲蚀越严重，离轴线越远粒子浓度越低，冲蚀程度有所减弱。对于图 1b 中的热腐蚀涂层，具有褐色斑点的热腐蚀反应层在更加远离轴线的低密度砂粒冲击作用下剥落(C 处)，这说明热腐蚀过程中形成的表层反应层疏松、不致密。随着冲蚀时间的延长，冲蚀坑的尺寸增大，而进行了最长时间冲蚀的原始涂层具有最小的中心冲蚀区，如图 1a 中 A 处所示，说明其具备优于腐蚀后涂层更佳的抗冲蚀性能。

冲蚀率可以通过冲蚀磨损的深度和质量损失 2 种方式来计算，第 1 种方法采用光学干涉轮廓仪测量涂层的磨损深度，当涂层的冲蚀深度达到涂层的厚度时，涂层失去保护作用，冲蚀磨损率(ϵ)采用冲蚀磨损深度除以冲蚀时间来计算。本研究采用质量损失测量来表征不同状态涂层的抗冲蚀性能，其计算方法如公式(1)所示，其中 Δm 是试样单次的质量损失， s 为砂粒供给率， t 为单次的冲蚀时间。

$$\epsilon = \frac{\Delta m}{st} \tag{1}$$

图 2 为 TiN/Ti 涂层、热腐蚀及盐雾腐蚀后的 TiN/Ti 涂层的冲蚀率对比，3 种涂层前期的冲蚀率均

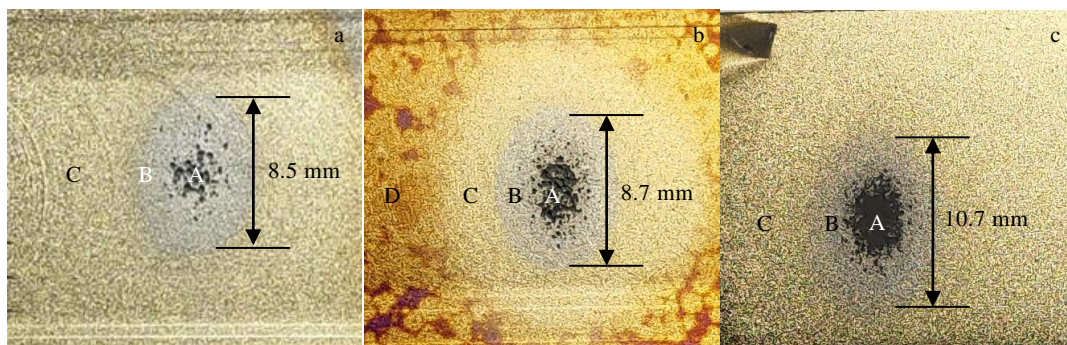


图 1 TiN/Ti 涂层冲蚀、TiN/Ti 涂层热腐蚀后、TiN/Ti 涂层盐雾腐蚀后进行冲蚀的宏观形貌

Fig.1 Macroscopic observations of TiN/Ti coating after erosion (a), hot corroded TiN/Ti coating after erosion (b) and salt spray corroded TiN/Ti coating after erosion (c)

较高，随着时间延长冲蚀率逐渐趋于稳定，TiN/Ti 涂层 1050 s 的冲蚀率为 0.020 mg/g，而盐雾腐蚀的 TiN/Ti 涂层 480 s 的冲蚀率高达 0.056 mg/g，热腐蚀的 TiN/Ti 涂层 510 s 的冲蚀率为 0.040 mg/g。影响涂层冲蚀率的因素包含沙尘的粒度、形状、速度、角度、供砂量等外在因素和涂层的微观结构、硬度、强度、韧性等内在因素^[3, 5]。

图 3 和图 4 分别为 TiN/Ti 涂层、热腐蚀后及盐雾腐蚀后的 TiN/Ti 涂层冲蚀后的低倍和高倍 SEM 形貌。经过最长时间 1050s 的冲蚀，TiN/Ti 涂层的冲蚀中心区域仍有涂层残留，盐雾腐蚀涂层的中心冲蚀区涂层完全剥落，热腐蚀涂层的中心冲蚀区情况居于前两者之间。从高倍的显微组织观察看，3 种涂层在冲蚀过程中均出现了明显的分层剥落，未腐蚀的涂层剥落边界清晰完整。根据 TiN/Ti 涂层砂粒冲蚀有限元模拟结果^[18]，在正对着砂粒冲击的区域，最上层 TiN 层的表面及背面都承受很大的拉应力，这种应力是出现环形裂纹和界面裂纹的起因，裂纹的相遇以及合并导致最上层 TiN 层的去除。随后，涂层从上到下依次分层剥落。图 4b 与图 4c 中腐蚀后的涂层出现大面积剥落，涂层不完整，涂层的分层边界模糊且参差不齐，盐雾腐蚀涂层冲蚀坑的外围存在孤立且小面积的涂层。3 种涂层冲蚀剥落后暴露的基体具有相近的特征，均为以切削去除材料的塑性冲蚀磨损。当砂粒冲蚀时，材料表面产生了犁削现象，出现“犁沟”，并在粒子两侧和前端造成材料的堆积，形成“变形唇”，持续的冲蚀过程对唇片产生挤压和冲击，使唇片变形程度增大，唇片整个剥落，这样反复进行、留下不平整的基体表面。

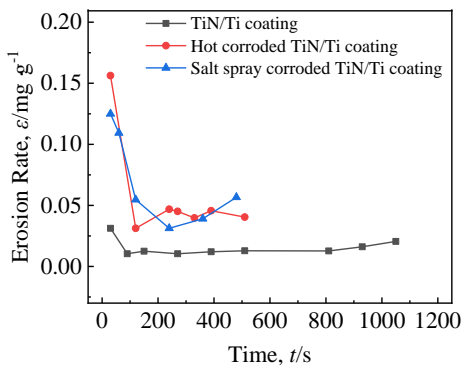


图 2 TiN/Ti 涂层、热腐蚀后 TiN/Ti 涂层及盐雾腐蚀后 TiN/Ti 涂层的冲蚀率对比

Fig.2 Comparison of erosion rates of TiN/Ti coating, after hot corroded TiN/Ti coating and salt spray corroded TiN/Ti coating

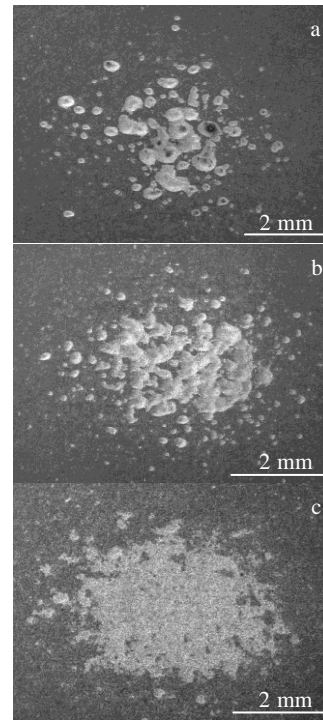


图 3 TiN/Ti 原始涂层、热腐蚀的 TiN/Ti 涂层、盐雾腐蚀的 TiN/Ti 涂层冲蚀后的低倍 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of the coatings after erosion: (a) original coating, (b) hot corroded TiN/Ti coating, and (c) salt spray corroded TiN/Ti coating

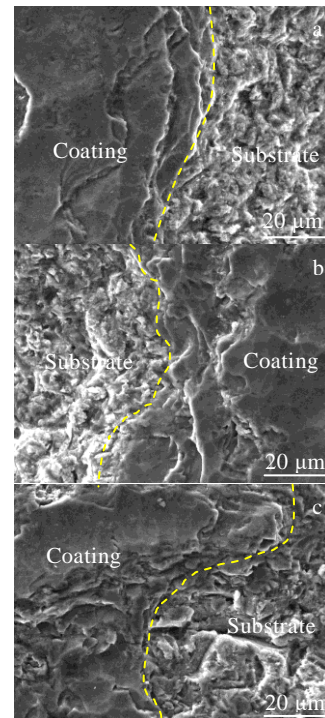


图 4 TiN/Ti 涂层、TiN/Ti 涂层热腐蚀后、TiN/Ti 涂层盐雾腐蚀后进行冲蚀的高倍 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphologies of TiN/Ti coating after erosion (a), hot corroded TiN/Ti coating after erosion (b), and salt spray corroded TiN/Ti coating after erosion (c)

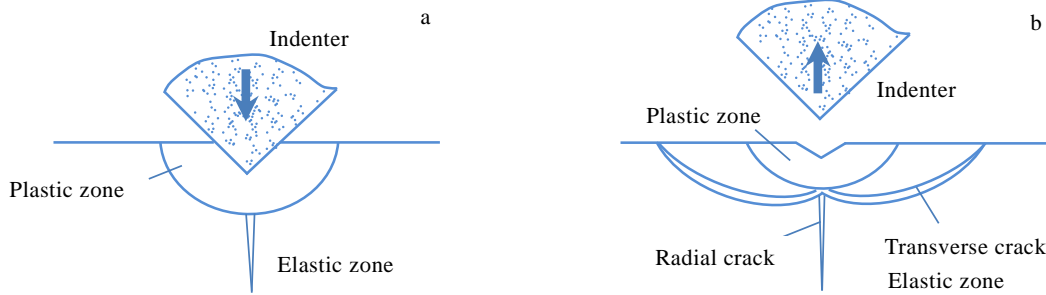


图 5 尖压头压入脆性材料时压痕裂纹形成示意图

Fig. 5 Schematic illustrating of the formation of cracks when sharp indenter was pressed into brittle material^[19]:

(a) the loading stage and (b) the unloading stage

氮化物涂层为脆性材料，冲蚀机制是以开裂形式去除材料的脆性冲蚀。吴凤芳等采用压痕断裂力学理论建立了氮化物涂层的冲蚀模型，如图 5 所示^[19,20]。砂粒冲击涂层表面时，在涂层接触区的下方形成塑性变形区。当粒子离开时，在塑性变形区下方的弹性区中造成拉应力。随着粒子冲击次数的增加，塑性区不断扩大，拉应力也随之增大，塑性区的下方出现径向开裂。当冲击产生的拉应力与涂层中的残余应力的合力超过涂层的拉伸强度时，在塑性区与弹性区的边界产生横向裂纹，最终 2 种裂纹连接交叉，导致近盘片状的涂层材料被去除。体积的去除公式可以用公式(2)表示：

$$dV = f_1 \frac{E^{5/4} U_{Kim}^{5/12}}{H^{7/6} K_{IC}} - f_1 f_2 \frac{E^{3/2}}{H^{9/4} U_{Kim}^{1/12}} \quad (2)$$

其中 f_1 和 f_2 为与冲蚀实验条件有关的参数， U_{kim} 为裂纹产生的临界动能， E 、 H 和 K_{IC} 分别为弹性模量、硬度和冲击韧性。 H/E 代表材料抗弹性应变的能力， H^3/E^2 代表材料抗塑性变形的能力，随 H^3/E^2 值增大，涂层的抗开裂能力提高。文献中常将 H/E 、 H^3/E^2 与涂层的冲蚀率进行协同分析，以表征涂层的抗冲蚀性能。相同冲蚀条件下，真空弧离子镀涂层表面的液滴和空穴等缺陷处是最先发生冲蚀的位置。对于 TiN/Ti 涂层，涂层制备时的磁过滤技术有效消除了液滴污染，不同腐蚀形式造成的缺陷则是发生冲蚀的起始点。TiN/Ti 涂层热腐蚀后，在腐蚀介质的侵蚀下涂层中出现腐蚀坑，且在涂层柱状组织的边界形成微孔及出现分层；对于热腐蚀的涂层，涂层表面与沉积盐作用形成薄的反应层，反应层的 E 、 H 、 K_{IC} 也不同于原始涂层，热腐蚀表面反应层的抗冲蚀性能在前期急剧下降。TiN/Ti 涂层盐雾腐蚀时，缺陷处的 TiN 层和 Ti 层发生电偶腐蚀，异常长大晶粒与其他致密的涂层区域发生电偶腐蚀，造成涂层中出现点蚀坑。这些腐蚀缺陷作为冲蚀坑形成的起源，随着冲蚀过程继续，冲蚀坑深

度和面积不断扩大。根据几种状态下 TiN/Ti 涂层的宏观观察和微观观察分析可知，热腐蚀后的涂层和盐雾腐蚀后的涂层的抗冲蚀性能均不及原始涂层，盐雾腐蚀后涂层的抗冲蚀性能最差，这与不同腐蚀方式对涂层的破坏程度有关。

涂层与基体的界面结合力决定涂层的综合性能、可靠性和使用寿命。影响涂层基体结合力的因素较多，如基体硬度、涂层厚度、结构和涂层本身的物理性能等。在测试结合力的划痕实验过程中，压头下方的涂层和基体受到压头的正向压应力后发生弹塑性变形，压头前端的涂层在切向摩擦力的作用下发生应力集中，而压头后部的涂层则在摩擦力的作用下受到拉应力。当涂层受到的压头应力和涂层内应力之和到达涂层失效的临界值时，涂层将破裂或剥落释放应变能。图 6 为几种状态下 TiN/Ti 涂层结合力的对比。由于局部腐蚀产物、腐蚀坑的形成、以及热腐蚀过程中的升温降温加剧了涂层中的内应力，使得腐蚀后的涂层在低临界载荷情况下破坏，结合力大幅降低，也减弱了腐蚀后涂层的抗冲蚀性能。

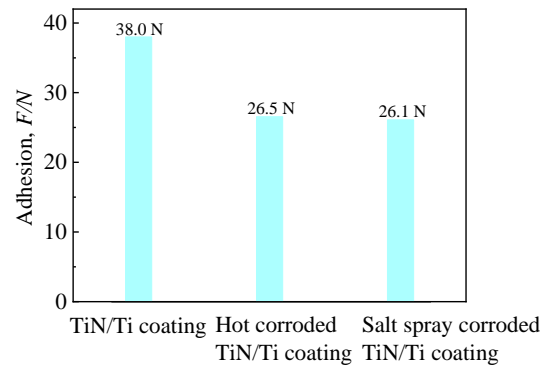


图 6 TiN/Ti 涂层、热腐蚀的 TiN/Ti 涂层及盐雾腐蚀的 TiN/Ti 涂层的结合力对比

Fig.6 Comparison of adhesion of TiN/Ti coating, hot corroded TiN/Ti coating and salt spray corroded TiN/Ti coating

综上分析，不同状态 TiN/Ti 涂层的宏观组织、微观组织、冲蚀率和涂层与基体的结合力具有一致性，热腐蚀及盐雾腐蚀均造成 TiN/Ti 涂层的抗冲蚀性能明显下降，且盐雾腐蚀对 TiN/Ti 涂层的影响更为显著。盐雾腐蚀形成点蚀坑，影响了涂层组织的均匀性、完整性和综合的力学性能。

2.2 TiN/ZrN 涂层的腐蚀-冲蚀耦合行为分析

图 7 为不同状态的 TiN/ZrN 涂层冲蚀后的宏观形貌，热腐蚀及盐雾腐蚀涂层的冲蚀时间为 1110 s，当涂层中出现明显的冲蚀坑时即停止；TiN/ZrN 涂层的冲蚀时间为 2310 s。图 8 为 3 种涂层的冲蚀率计算结果对比，在冲蚀的前期阶段，TiN/ZrN 涂层及热腐蚀 TiN/ZrN 涂层的冲蚀率较高，前期明显的质量损失与 TiN/ZrN 涂层表面的金属液滴有关。TiN/ZrN 涂层制备时未采取磁过滤技术，微小液滴从靶材表面飞溅出来沉积在涂层上，对后续的涂层沉积有遮蔽效应。在砂粒作用下液滴首先被冲击脱落、留下凹坑，周围的涂

层逐渐断裂剥离，发展成冲蚀坑。原始 TiN/ZrN 涂层在前期具有最高的冲蚀率，涂层在热腐蚀过程中部分液滴已经脱落，因而热腐蚀涂层前期的冲蚀率低于原始涂层。盐雾腐蚀涂层前期的质量损失率不同于其他 2 种状态的涂层，可能是由冲蚀过程中砂粒嵌入冲蚀坑中，引起了质量损失率的波动。冲蚀后期，3 种涂层的冲蚀率趋于稳定，而热腐蚀后的 TiN/ZrN 涂层的冲蚀率稍高于其他 2 种涂层。图 9 为 3 种涂层冲蚀后的低倍 SEM 微观形貌，每个冲蚀坑呈现倾斜的马蹄形，这与冲蚀角度为 45°有关。图 10 为 3 种涂层冲蚀坑的高倍 SEM 微观形貌，图 10a 中直接冲蚀的涂层中呈现脆性断裂的形态，并出现裂纹及液滴脱落留下的孔洞。图 10b 中热腐蚀涂层的液滴脱落留下的孔洞数量最多，这是由于热腐蚀过程中液滴表面形成疏松腐蚀产物和氧化物，造成一部分液滴在热腐蚀过程脱落、一部分液滴在冲蚀过程脱落；另外，热腐蚀的涂层表面呈现螺旋状的剥落，涂层的剥落程度明显比图 10a

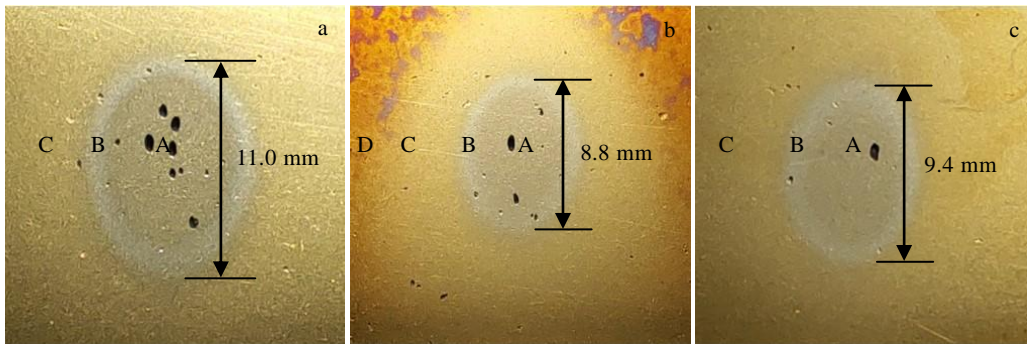


图 7 TiN/ZrN 涂层、TiN/ZrN 涂层热腐蚀后、TiN/ZrN 涂层盐雾腐蚀后进行冲蚀的宏观形貌

Fig.7 Macroscopic observations of TiN/ZrN coating after erosion (a), hot corroded TiN/ZrN coating after erosion (b) and salt spray corroded TiN/ZrN coating after erosion (c)

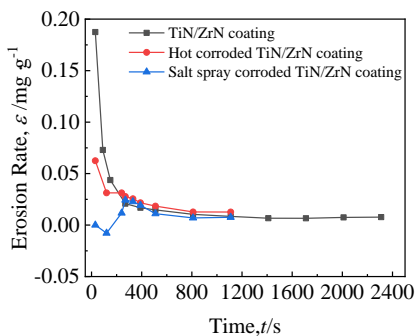


图 8 TiN/ZrN 涂层、热腐蚀后 TiN/ZrN 涂层及盐雾腐蚀后 TiN/ZrN 涂层的冲蚀率对比

Fig.8 Comparison of erosion rates of TiN/ZrN coating, hot corroded TiN/ZrN coating and salt spray corroded TiN/ZrN coating

及图 10c 中更严重。盐雾腐蚀时 TiN 层主要通过物理阻隔来抵御腐蚀性离子，其抗腐蚀性能主要取决于涂层中的缺陷的形态及数量；增加涂层的厚度及层数均能影响涂层中的缺陷。ZrN 层在盐雾腐蚀时，其表层 ZrN 中的 N 被 O 取代形成 ZrO₂ 氧化层，在腐蚀过程中表层的 ZrO₂ 为基体提供防护^[21]。对于表层为 TiN 的纳米结构 TiN/ZrN 涂层，腐蚀介质只能通过脱落液滴残留的孔洞及涂层的微孔等缺陷向基体扩散，然而由于多层结构的阻碍，大部分缺陷处未直接暴露基体，因而 TiN/ZrN 结构涂层具有较好的抗盐雾腐蚀能力。图 10c 中盐雾腐蚀后涂层的冲蚀形态介于其他 2 种涂层之间，表层的涂层呈现小面积的剥落，而涂层下部的 TiN 层与 ZrN 层交错排列，分界清晰明显。

涂层与基体的界面状态是影响抗冲蚀性能的关键

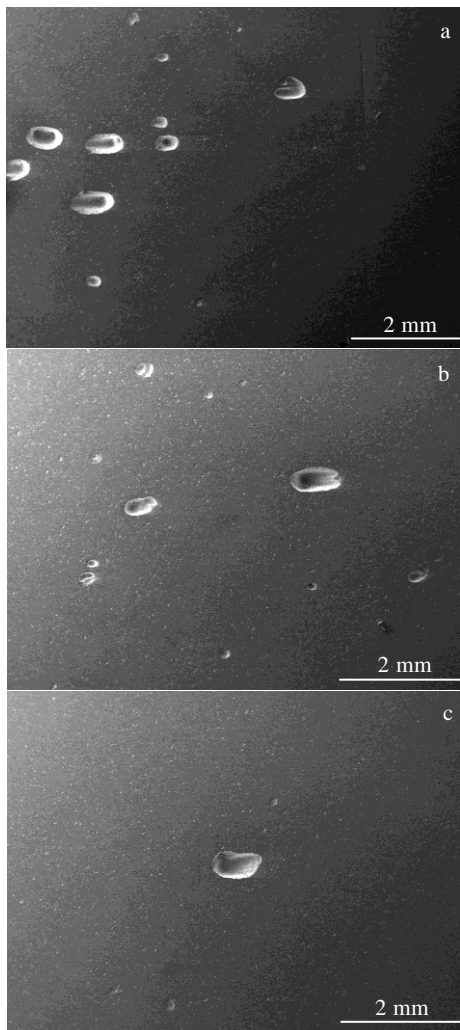


图 9 TiN/ZrN 涂层、TiN/ZrN 涂层热腐蚀后、TiN/ZrN 涂层盐雾腐蚀后进行冲蚀的低倍 SEM 形貌

Fig.9 SEM morphologies of TiN/ZrN coating after erosion (a), hot corroded TiN/ZrN coating after erosion (b), and salt spray corroded TiN/ZrN coating after erosion (c)

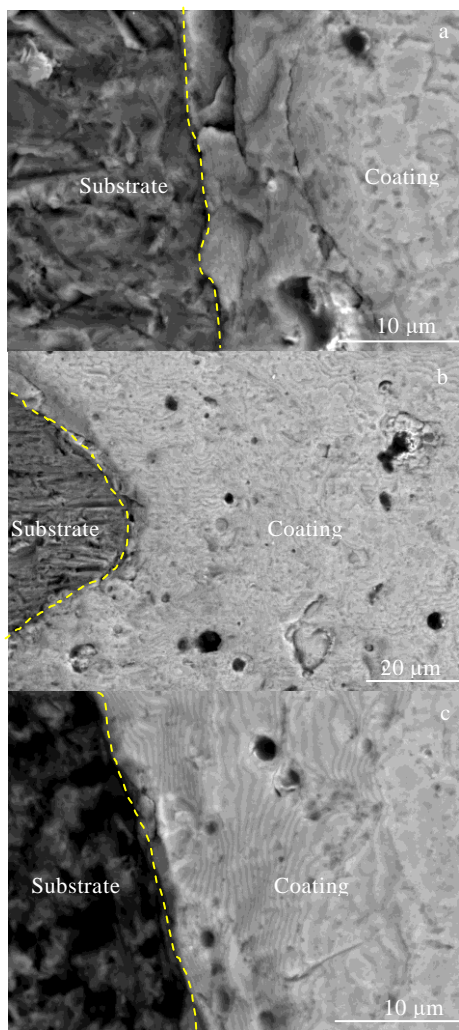


图 10 TiN/ZrN 涂层、TiN/ZrN 涂层热腐蚀后、TiN/ZrN 涂层盐雾腐蚀后进行冲蚀的高倍 SEM 形貌

Fig.10 SEM morphologies of TiN/ZrN coating after erosion (a), hot corroded TiN/ZrN coating after erosion (b), and salt spray corroded TiN/ZrN coating after erosion (c)

因素之一。涂层中的残余应力越大，界面结合力越小。图 11 为不同状态下 TiN/ZrN 涂层的结合力对比，热腐蚀涂层的结合力明显低于未腐蚀涂层及盐雾腐蚀涂层，热腐蚀涂层的结合力降低主要源自残余应力的影响。涂层内部的残余应力包括热应力和本征应力。TiN 的热膨胀系数为 $9.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、ZrN 的热膨胀系数为 $7.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，TC4 基体的热膨胀系数为 $7.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，涂层中 TiN 与 ZrN 之间、涂层与基体之间的膨胀或收缩程度不同，在涂层中产生热应力，应力通过涂层中的层界面、涂层基体界面的剪力传递^[22]。当环境温度低于涂层沉积时的温度时，热膨胀系数的差别引起的热胀失配，涂层中产生拉应力，导致沿涂层的厚度方向萌生微裂纹。当环境温度高于涂层的沉积温度时，

涂层中易产生压应力，当涂层内的压应力超过临界载荷时将产生翘曲^[22]。本征应力是涂层沉积过程中产生的应力，主要取决于涂层制备时的工艺参数。另外，平滑的界面能够减少残余应力的积聚，而界面处存在的液滴及液滴的腐蚀产物则促使残余应力达到极值点。以上皆造成了热腐蚀涂层与基体结合力的降低，对涂层的抗冲蚀性能产生不利的影响。整体而言，冲蚀率的计算结果、组织观察及结合力分析的结果具有一致性，热腐蚀及盐雾腐蚀均造成 TiN/ZrN 涂层的综合性能恶化。液滴在热腐蚀过程中表面形成的腐蚀氧化产物、多层界面在热腐蚀过程中积聚的热应力、液滴在冲蚀过程中的优先脱落等都是影响涂层抗冲蚀性能的因素。

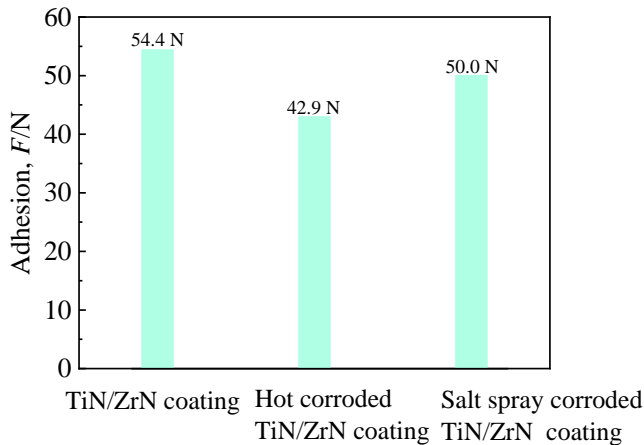


图 11 TiN/ZrN 涂层、热腐蚀后的 TiN/ZrN 涂层及盐雾腐蚀后 TiN/ZrN 涂层的结合力对比

Fig.11 Comparison of adhesion of TiN/ZrN coating, hot corroded TiN/ZrN coating and salt spray corroded TiN/ZrN coating

3 结 论

1) 砂粒冲蚀时, 涂层表面首先脱落的液滴或者由于腐蚀造成的缺陷处都是发生冲蚀的起始点。随着冲蚀过程的继续, 冲蚀坑的深度和面积不断扩大。腐蚀形式和腐蚀的程度对涂层的抗冲蚀性能及结合力有直接的影响。

2) 对于 TiN/Ti 涂层, 由于其氮化物层与金属层复合的结构, 导致抗盐雾腐蚀能力较差, 盐雾腐蚀后涂层的抗冲蚀能力及结合力低于原始涂层及热腐蚀涂层。

3) 对于 TiN/ZrN 涂层, 由于涂层表面金属液滴的影响导致热腐蚀现象严重, 而纳米结构的双陶瓷 TiN/ZrN 涂层则具有较好的抗盐雾腐蚀能力。因而, 热腐蚀后 TiN/ZrN 涂层的抗冲蚀能力及结合力低于原始涂层及盐雾腐蚀的涂层。

参考文献 References

[1] Pepi M, Squillacioti R, Pfluederer L *et al.* *Journal of Failure Analysis and Prevention*[J], 2011, 12(1): 96

[2] He Guangyu(何光宇), Li Yinghong(李应红), Chai Yan(柴艳) *et al.* *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报)[J], 2015, 36(6): 1733

[3] Wang Yanfeng(王彦峰), Li Zhengxian(李争显), Du Jihong(杜继红) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(6): 1878

[4] Wang Ming'e(王明娥), Ma Guojia(马国佳), Liu Xing(刘星)

et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(12): 3080

[5] Wang Yanfeng(王彦峰), Li Zhengxian(李争显), Wang Haonan(王浩楠) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(5): 1219

[6] Yuan Fuhe(袁福河), Zhang Guiping(张佳平), Chen Yuxian(程玉贤) *et al.* *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2016(1-2): 40

[7] Reedy M W, Eden T J, Potter J K *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 206(2-3): 464

[8] Selivanov K S, Smyslov A M, Dyblenko Y M *et al.* *Wear*[J], 2019, 418-419: 160

[9] Cao Xin, He Weifeng, Liao Bin *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 365: 214

[10] Elmkhah H, Mahboubi F, Abdollah-Zadeh A *et al.* *Materials Letters*[J], 2012, 82: 105

[11] Chen B F, Pan W L, Yu G P *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 1999, 111(1): 16

[12] Matei AA, Pencea I, Branzei M *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2015, 358: 572

[13] Lin Songsheng, Zhou Kesong, Dai Mingjiang *et al.* *Vacuum*[J], 2015, 122: 179

[14] Lin Songsheng, Zhou Kesong, Dai Mingjiang *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(2): 451

[15] Cao Xin(曹鑫), He Weifeng(何卫锋), He Guangyu(何光宇) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2016, 29(4): 60

[16] Sun Zhiping, He Guangyu, Meng Qingjie *et al.* *Chinese Journal of Aeronautics*[J], 2020, 33(6): 1824

[17] Geng Mingrui, He Guanyu, Sun Zhiping *et al.* *Coatings*[J], 2018, 8(11): 1

[18] Zhang Honghong, Li Zeqing, He Weifeng *et al.* *Surface and Coating Technology*[J], 2018, 353: 210

[19] Wu Fengfang(吴凤芳). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Jinan: Shandong University, 2011

[20] Deng Jianxin, Wu Fengfang, Lian Yunsong *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 35: 10

[21] Brown R, Alias M N. *Surface and Coatings Technology*[J], 1993, 62: 467

[22] Liu Aihua(刘爱华). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Jinan: Shandong University, 2012

Mechanism of Hot Corrosion and Salt Spray Corrosion Affecting Erosion Behavior of Nitride Coatings

Sun Zhiping¹, Tang Changwei¹, He Guangyu², Chen Yongnan¹, Xing Yazhe¹, Guo Jinming³

(1. Chang'an University, Xi'an 710064, China)

(2. Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China)

(3. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Nitride coatings have been applied and regarded as key erosion resistant coating system for aircraft compressor. In order to consider the effect of thermophysical and chemical environment as well as stress environment, it was important to study the coupling behavior of corrosion and erosion for these nitride coatings. In the present work, the erosion behaviors of original coating, the hot corroded coating and the salt spray corroded coating were compared for both TiN/Ti coating and TiN/ZrN coating. The results show that for TiN/Ti coating, the pittings caused by coating defects are weak regions to erosion. The salt spray corroded TiN/Ti coating has lower adhesion and erosion resistance than original coating and hot corroded coating. For TiN/ZrN coating, loose corrosion and oxide products form on the surface of droplets during hot corrosion, so they are easier to fall off during erosion. Moreover, the generative interlayer thermal stress in hot corrosion process weakens the adhesion between the coating and substrate. The surface of the hot corroded coating shows the most severe spiral peeling after erosion, and the hot corroded TiN/ZrN coating has lower adhesion and erosion resistance than original coating and salt spray corroded coating.

Key words: Nitride coatings; erosion; hot corrosion; salt spray corrosion

Corresponding author: Sun Zhiping, Ph. D., Associate Professor, School of Material Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, P. R. China, Tel: 0086-29-82337340, E-mail: sunzhiping@chd.edu.cn