

NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 涂层的腐蚀磨损行为

杨英^{1a}, 刘永康^{1a,1b}, 王芳^{1a,1b}, 李乐^{1a,1b},
陈建军², 杨贵春², 李伯荣³, 郑军^{1a,1b}

(1.安徽工业大学 a.先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室
b.材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002; 2.山西柴油机工业有限责任公司,
山西 大同 037027; 3.广东振华科技股份有限公司, 广东 肇庆 526040)

摘要: **目的** 在中碳钢表面制备金属+氮化物涂层以研究其在腐蚀、磨损耦合环境下的服役行为。**方法** 利用电弧离子镀技术在 42CrMo 钢基体表面制备 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层, 通过改变氮气流量来调控涂层中氮元素含量。采用显微硬度计以及特制的腐蚀磨损试验机, 同时结合 XRD、XPS、SEM 等各类表征技术研究涂层力学及腐蚀磨损行为。**结果** NiCoCrAlYN 涂层物相主要为 γ -Ni、 γ' -Ni₃Al、fcc-CrN 和 fcc-AlN。随着 N₂ 流量的逐步引入, 涂层中 CrN/AlN 陶瓷相含量增加, 显微硬度从 575HV_{0.05} 逐渐提升至 730HV_{0.05}, 而结合力等级从 HF 2 下降至 HF 3。NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层比 NiCoCrAlY 单层涂层具有更佳的腐蚀磨损性能, 且随着 N 含量的增加而显著提升。当 N₂ 流量为 400 mL/min 时, 涂层显示出最佳的腐蚀磨损性能。此外, 涂层的失效形式也由磨损失效逐渐转变为腐蚀失效。**结论** 由于氮化物表层的高硬度特性增强了涂层耐磨性, NiCoCrAlY-NiCoCrAlYN 界面的阻挡作用提高了涂层耐蚀性, 加之底部 NiCoCrAlY 层具有良好的韧性和延展性, 三者的综合作用导致 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层的腐蚀磨损性能优于 NiCoCrAlY 单层涂层。

关键词: NiCoCrAlY; NiCoCrAlYN; 电弧离子镀; 腐蚀磨损

中图分类号: TG147 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)02-0284-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.028

Corrosive Wear Behavior of NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN Coatings

YANG Ying^{1a}, LIU Yong-kang^{1a,1b}, WANG Fang^{1a,1b}, LI Le^{1a,1b}, CHEN Jian-jun²,
YANG Gui-chun², LI Bo-rong³, ZHENG Jun^{1a,1b}

(1. a. Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education,
b. School of Material Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China; 2. Shanxi Diesel

收稿日期: 2021-01-04; 修订日期: 2021-03-05

Received: 2021-01-04; Revised: 2021-03-05

基金项目: 安徽高校协同创新项目 (GXXT-2019-016); 安徽省重点研究与开发计划 (202004a05020038); 安徽省高等学校自然科学研究项目 (KJ2020A0264); 肇庆市西江创新创业团队项目

Fund: Supported by the University Synergy Innovation Program of Anhui Province (GXXT-2019-016); Anhui Provincial Key Research and Development Program (202004a05020038); Anhui Province University Natural Science Research Project (KJ2020A0264); Xijiang Innovative and Entrepreneurial Team Project of Zhaoqing

作者简介: 杨英 (1983—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Biography: YANG Ying (1983—), Female, Doctor, Lecturer, Research focus: material corrosion and protection.

通讯作者: 郑军 (1983—), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向为材料表面处理。

Corresponding author: ZHENG Jun (1983—), Male, Master, Professor, Research focus: material surface treatment.

引文格式: 杨英, 刘永康, 王芳, 等. NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 涂层的腐蚀磨损行为[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 284-294.

YANG Ying, LIU Yong-kang, WANG Fang, et al. The Corrosive Wear Behavior of NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN Coatings[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 284-294.

Engine Industry Co., Ltd., Datong 037027, China; 3. Guangdong Zhenhua Technology Co., Ltd., Zhaoqing 526040, China)

ABSTRACT: The work aims to fabricate metal plus nitride hard coatings on medium carbon steel substrates to study the service behaviors under the corrosive wear conditions. NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN double layer coatings were fabricated on 42CrMo steel substrates by means of arc ion plating. The nitrogen content was manipulated by varying the nitrogen gas flow. The mechanical and corrosive wear behaviors were studied with microhardness tester and tailored corrosive wear apparatus, in combination with multiple analytical techniques such as XRD, XPS and SEM. The results showed that NiCoCrAlYN coatings were mainly composed of γ -Ni, γ' -Ni₃Al, fcc-CrN and fcc-AlN ceramic phases. With the increase of N₂ flow rates, the contents of ceramic phases increased, followed by the promotion of the coating micorhardness from 575HV_{0.05} to 730HV_{0.05}, as well as the degradation of the coating adhesion from HF 2 to HF 3. Compared with the NiCoCrAlY single layer coating, the NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN double layer coatings exhibited better corrosive wear performance, which was increased with the increase of N flow rates. The coating revealed the best corrosive wear resistance when the N₂ flow rate reached 400 mL/min. Moreover, the failure model of coating also converted from wear failure to corrosion failure. The nitride surface with the virtue of high hardness improves the coating wear resistance, and NiCoCrAlY-NiCoCrAlYN interface increases the coating corrosion resistance as a result of interface barrier effect. In addition, the NiCoCrAlY bottom layer exhibits excellent toughness and malleability. Because of the three effects mentioned above, the corrosive wear resistance of NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN double layer coatings is significantly higher than that of NiCoCrAlY single layer coating.

KEY WORDS: NiCoCrAlY; NiCoCrAlYN; arc ion plating; corrosive wear

硬质涂层因其较高的硬度、良好的化学稳定性以及出色的抗磨损性能而广泛用于机械、汽车、化工、航天航空等领域^[1-2]。化肥造粒机是常见的农业生产机械,其压辊在化肥颗粒的腐蚀及磨损的双重作用下,使用寿命大大缩短,致使企业的生产效率降低、生产成本提高^[3-4]。

针对这一问题,笔者在前期研究工作中采用电弧离子镀(Arc Ion Plating, AIP)技术制备了不同元素含量、不同循环周期以及不同循环层组分的Ni-Cr-N涂层体系,系统研究了其在Al₂O₃磨球和(NH₄)₂SO₄溶液中的腐蚀磨损行为及机理^[5-7]。结果显示,因Ni具有较好的塑性和延展性,它的加入显著提升了NiCrN涂层的韧性和结合强度,Ni元素原子数分数为44.1%的涂层展现出最佳的腐蚀磨损性能。此外,随着涂层循环周期的增加,Cr-NiCrN界面数量增加,涂层强韧性及耐蚀性均得到改善,从而使其腐蚀磨损性能显著增强。在相同循环周期的情况下,Cr/NiCrN多层涂层的腐蚀磨损性能明显优于CrN/NiCrN及NiCr/NiCrN多层涂层。综上可知,通过金属+氮化物的合理匹配,结合多层结构设计,可以得到强度、韧性、耐磨性及耐蚀性等综合性能良好的涂层材料,进而展现出优异的腐蚀磨损性能。

基于上述研究工作,文中拟采用另一金属+氮化物涂层体系——NiCoCrAlY+NiCoCrAlYN,探索其作为耐腐蚀磨损涂层的应用前景。NiCoCrAlY涂层因其具有良好的粘附性、高温力学性能以及抗氧化性能,常作为高温抗氧化涂层或热障涂层体系的中间粘结层,广泛用于航空发动机关键部件^[8]。目前人们对NiCoCrAlY涂层的研究大多集中在高温抗氧化性能

和抗热腐蚀性能上^[9-11],对其常温下的耐蚀性能研究较少。刘等^[12]的研究结果表明,NiCoCrAlY涂层经500 h中性盐雾腐蚀后,表面仅出现了少量腐蚀坑,其耐蚀性能显著优于NiCr涂层。Bao等^[13]采用电弧离子镀技术在DZ125镍基合金上沉积NiCoCrAlYSiB涂层,并进行预氧化处理。结果显示,预氧化处理后的NiCoCrAlYSiB涂层由于表面形成了致密的 α -Al₂O₃氧化层,表现出比沉积态涂层更好的耐盐雾腐蚀性能。由此可见,NiCoCrAlY涂层具有良好的常温耐蚀性能。

由于Ni元素与N的亲合力较差^[14],而Cr、Al元素可与N形成CrN、AlN等陶瓷相,因此在NiCoCrAlY涂层中添加N元素,有望获得与Ni-Cr-N涂层体系相媲美的腐蚀磨损性能。关于NiCoCrAlYN涂层的相关报道甚少,且主要集中在其抗氧化性能和热腐蚀性能研究上,如Zhu等^[15-17]采用电弧离子镀技术在镍基高温合金上制备NiCrAlYSiN涂层,所用靶材为NiCrAlSiY合金靶,反应气体为Ar+N₂。研究结果表明,该涂层为Ni+CrAlYSiN纳米复合结构,主要物相为 γ -Ni、fcc-CrN和fcc-AlN。该涂层显著提高了K417镍基合金在1000℃下的循环抗氧化性能,改善了K438镍基高温合金在熔盐环境下(900℃,75%Na₂SO₄+25%NaCl,质量分数)的热腐蚀性能。目前尚未见到有关NiCoCrAlYN涂层摩擦学行为的报道。在NiCoCrAlY涂层中添加N元素,由于形成了CrN和AlN陶瓷相,理论上可提高其摩擦磨损性能。

文中拟采用电弧离子镀技术在中碳钢基体上制备NiCoCrAlY+NiCoCrAlYN双层涂层,研究N元素

含量对涂层力学性能及腐蚀磨损行为的影响规律,挖掘该涂层在腐蚀、磨损等复杂服役环境下的应用前景,以扩大 NiCoCrAlY 系涂层的使用范围。

1 实验

1.1 涂层制备

实验所用基材为中碳钢 42CrMo, 其中 C、Cr、Mo 的质量分数分别为 0.42%、0.9%、0.21%。试样尺寸为 13 mm×13 mm×3 mm。实验前采用常规金相处理方法对其进行研磨和抛光,经无水乙醇超声波清洗及去离子水漂洗后,吹干后置于真空镀膜机转架上。

采用电弧离子镀技术制备 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 涂层,设备型号为 AS700DTXBE。所选靶材为 NiCoCrAlY 靶,其化学成分见表 1,所用气体为 N₂

和 Ar,纯度均为 99.999%。设定试样架转速为 3 r/min,靶材与基片之间的距离为 200 mm。待腔内真空度低于 4×10^{-3} Pa 时,对试样进行辉光清洗,随后沉积 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 涂层。该涂层制备分为 2 个步骤,首先制备 NiCoCrAlY 打底层,所用气体为 Ar 气。然后在 NiCoCrAlY 涂层表面沉积不同 N 含量的 NiCoCrAlYN 涂层,所用气体为 Ar+N₂ 混合气体,通过节流阀控制气体总压为 1 Pa。根据不同 N₂ 流量,对样品进行编号(1[#]—4[#]),具体工艺参数见表 2。

表 1 靶材化学成分
Tab.1 Chemical compositions of the target

Target material	Co	Cr	Al	Y	Ni
NiCoCrAlY/wt.%	21	19	12	0.4	Balanced
NiCoCrAlY/at.%	18	18.5	22.5	0.2	Balanced

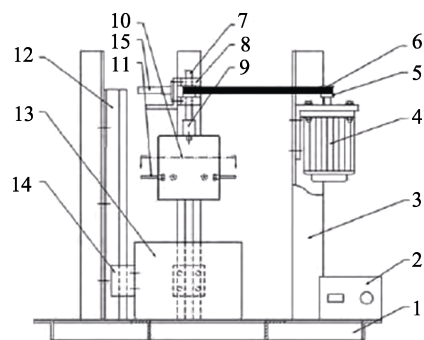
表 2 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层的沉积参数
Tab.2 Deposition parameters of NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN double layer coatings

Process parameters	Deposition temperature/℃	Total gas pressure/Pa	Bias/V	Arc current/A	Ar gas flow/(mL·min ⁻¹)	N ₂ gas flow/(mL·min ⁻¹)				Deposition time/min
Bottom layer NiCoCrAlY	420	1	-100	100	200	0				120
Upper layer NiCoCrAlYN	420	1	-80	100	200	0 (1 [#])	100 (2 [#])	250 (3 [#])	400 (4 [#])	60

1.2 涂层表征

利用 X 射线光电子能谱(XPS)对涂层化学状态进行研究,设备型号为 Thermo SCIENTIFIC ESCALAB 250Xi,所用 X 射线为单色 Al K α ,能量为 1486.6 eV。实验前先对样品进行刻蚀以去除表面氧化物干扰,时间为 5 min,刻蚀深度约为 20 nm。采用 X 射线衍射掠入射模式(入射角度为 3°)表征 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 涂层物相组成,所用仪器型号为 Bruker D8 Advance。为获得高信噪比的衍射数据,设定扫描速度为 1 (°)/min。涂层形貌分别采用 5XB-PC 型金相显微镜和扫描电子显微镜(SEM, Phenom XL)进行观察,并结合能谱仪(EDS, Phenom World)测定涂层成分。涂层结合强度采用洛氏压痕法进行定性分析,型号为莱州华银 HR-150A,压入载荷为 150 kg,每个试样测量 3 次。利用金相显微镜观察压痕形貌,同时根据涂层结合力评定标准^[18]判定结合力等级。涂层显微硬度利用 HV-1000 型维氏硬度计进行表征。采用自行研制的腐蚀磨损试验机评价涂层的腐蚀磨损性能,设备原理如图 1 所示^[5]。腐蚀介质为质量分数为 25%的(NH₄)₂SO₄溶液,磨损介质为 Φ 3 mm 的 Al₂O₃ 磨球。实验时将两者混合均匀后置于搅拌器皿中。随后将试样固定于转架上并放入搅拌器皿中进行匀速搅拌,速度为 60 r/min。每隔 2 h 后取出;采用自来水冲洗去除表面残留物后,再利用无水乙醇进行超声

波清洗,时间为 10 min,最后放入干燥箱干燥后称取质量。采用电子天平称取试样质量并据此绘制腐蚀磨损动力学曲线,所用天平精度为 0.01 mg,型号为华志 HZ-124/85S。



1—Base; 2—Governor; 3—Frame; 4—Speed adjusting motor; 5—Synchronous pulley; 6—Drive belt; 7—Rotation shaft; 8—Bearing pedestal; 9—Shaft sleeve; 10—Turntable; 11—Sample holder; 12—Guide rail; 13—Blender; 14—Slider; 15—Lead screw

图 1 腐蚀磨损试验机示意^[5]

Fig.1 Schematic diagram of the corrosive wear tester^[5]

2 结果与讨论

2.1 涂层微观结构

对不同 N₂ 流量下 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层进行表面抛光处理,其形貌和对应的 EDS 结果分

别如图 2 和表 3 所示。由图 2 可知, 4 种涂层表面无裂纹出现, 但存在数量较多的凹坑和未经离化的金属液滴, 两者均为电弧离子镀涂层的典型形貌特征^[19-20]。根据能谱点分析结果可知, 涂层中的氮含量随着氮气流量的逐渐引入而增加。值得注意的是, 涂层与靶材

存在成分偏差, 唐等^[21-22]也观察到了类似的现象。1[#]涂层中 Al 元素含量显著降低, 这与 Al 的反溅射效应^[21]以及低熔点特性^[23]有关。随着氮气流量的增加, 靶中毒效应加深, 靶材表面形成高熔点 AlN, 从而导致 Al 元素含量显著提升。

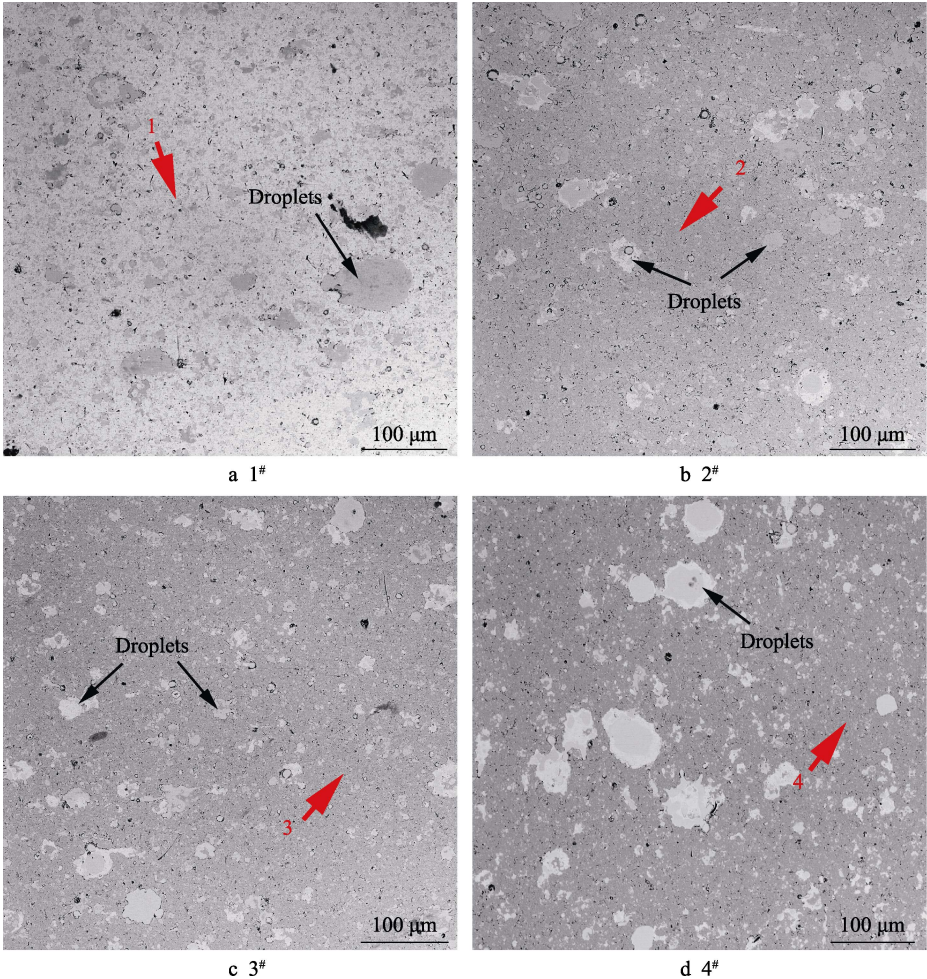


图 2 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层表面 SEM 形貌
Fig.2 SEM surface morphology of NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN double layer coatings

表 3 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层的能谱分析结果
Tab.3 EDS results of NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN double layer coatings

Position	Ni	Co	Cr	Al	Y	N
Point 1	43.7	22.7	26.2	7.2	0.2	—
Point 2	36.8	17.6	19.8	16.1	0.3	9.4
Point 3	34.9	16.4	17.2	16.9	0.3	14.3
Point 4	29.8	14.3	18.2	17.3	0.3	20.1

NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 涂层的截面 SEM 形貌如图 3 所示。可知, 4 种涂层结构较为致密, 界面结合良好。1[#]—4[#]涂层的厚度分别为 8.5、9.3、10.9、11.7 μm。由于底层 NiCoCrAlY 涂层的制备工艺相同, 厚度不同主要是由上层 NiCoCrAlYN 涂层所致。由此可见, 随着 N₂ 流量的增加, NiCoCrAlYN 涂层沉积

速率提升, 这与 Wan 等的研究规律一致^[24], 图 3e 为 4[#]涂层元素含量沿层深分布情况。结果显示, 当通入氮气时, NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 界面成分变化显著, 其中 Al、N 元素含量增加, 其他元素含量相对下降。

不同 N₂ 流量下 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 涂层的 XRD 结果如图 4 所示。由于 XRD 实验过程中采用的是掠射模式, 因此所得的衍射数据来自于涂层表层信息。NiCoCrAlY 涂层 (1[#]) 物相主要为 γ-Ni 和 γ'-Ni₃Al。在 N₂ 流量逐步引入炉腔后, 在 2θ=36.5°附近可观察到 CrN/AlN(111)衍射峰。由图 4b 可知, 随着 N₂ 流量的逐渐增加, γ'-Ni₃Al/γ-Ni 峰强比下降, 这主要是因为部分 Al 原子与 N 发生反应形成 AlN, 导致 γ'-Ni₃Al 相对含量有所降低。此外, γ-Ni 相峰位随着 N₂ 流量的增多而向右偏移。根据 Ni-Cr 二元相图理论^[25], Cr

在 Ni 中具有较大的溶解度,随着反应气体流量的增加,部分 Cr 与 N 发生反应生成 CrN,降低了 Cr 在 γ -Ni 相中的固溶度,由于 Cr 原子半径 (0.128 nm) 大于 Ni (0.125 nm),从而导致晶格常数减小,衍射峰右移。值得注意的是,涂层中并未发现 Co 单质或化合

物的衍射峰,这是因为 Co 以置换 Ni 原子的形式进入到 γ -Ni 和 γ' -Ni₃Al 晶格中,形成固溶体。由 Ni-Co 二元相图可知^[26],Co 在 Ni 中存在很大的固溶度。Zhou 等^[27]的研究结果也表明,在 Ni-Co-Al 三元体系中,Co 可以通过置换 Ni 原子的方式固溶到 γ' 相中。

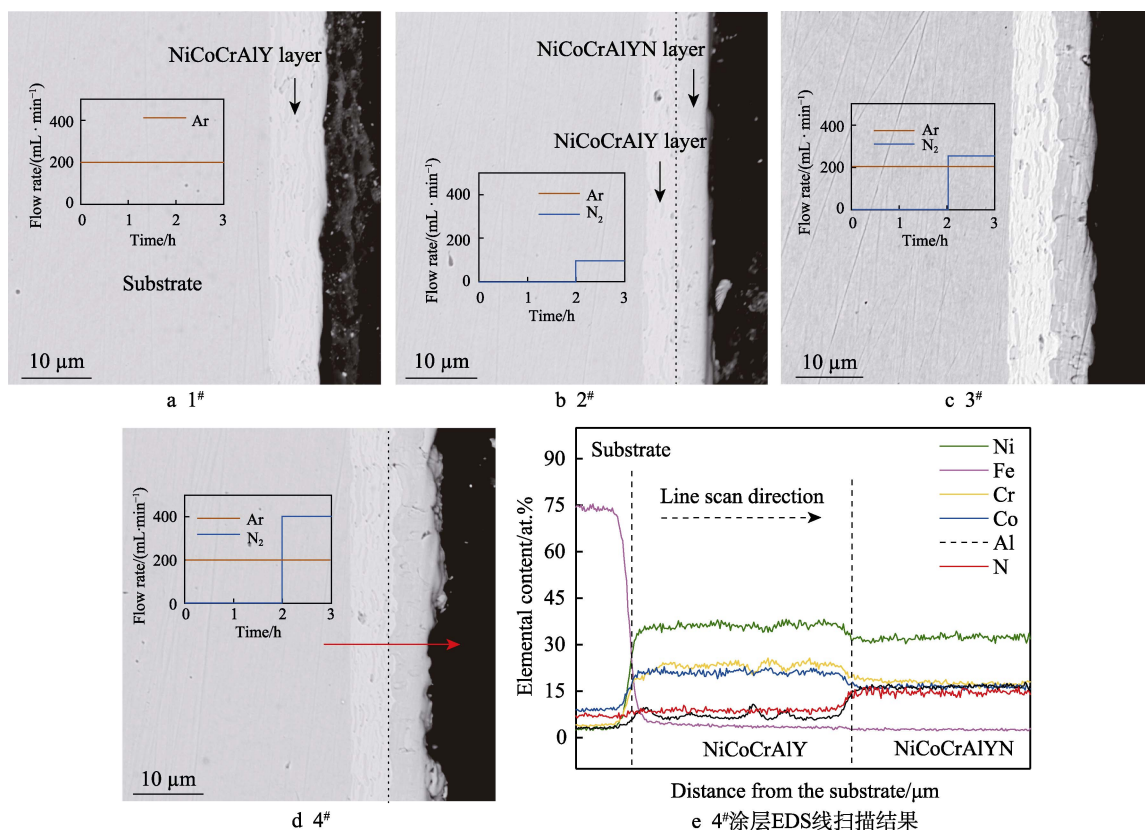


图3 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层截面 SEM 形貌及 EDS 线扫描结果

Fig.3 SEM cross-section morphology and EDS line scanning results of NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN double layer coatings: cross-section morphology of 1[#] (a); 2[#] (b); 3[#] (c); 4[#] (d); line scanning results of 4[#] (e)

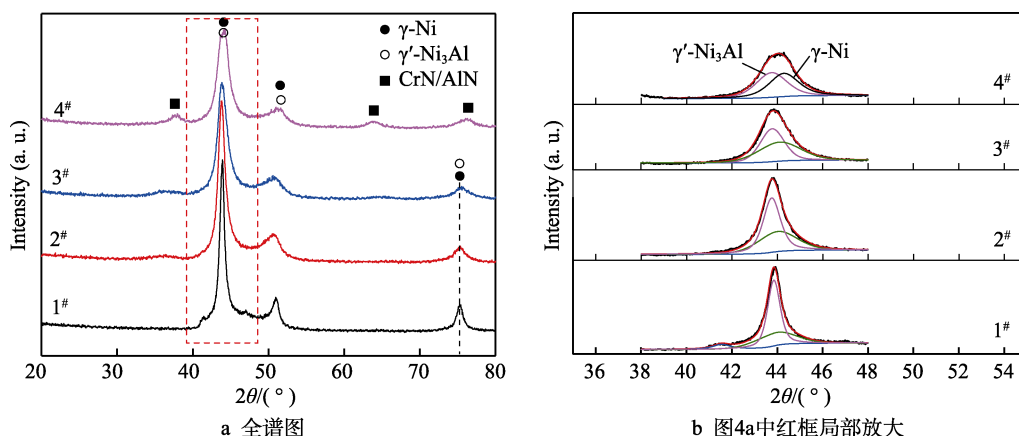


图4 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN double layer coatings: a) full spectrum; b) magnification image of red framed zone in Fig.4a

为了更精细地分析涂层物相结构,对 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 涂层进行 XPS 表征 (见图 5)。由图 5a 可知,不同 N₂ 流量下 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 涂层 Ni 2p XPS 图谱相似。由于 Ni 与 N 的亲合力较弱^[14],

且高温下易分解^[28],因此,Ni 与 N 不易形成化合物。结合能位于 853.1 eV 和 870.2 eV 这 2 个特征峰分别对应于 Ni 2p_{3/2} 和 Ni 2p_{1/2}^[29],证实了 Ni 在涂层中是以金属相而非氮化物形式存在^[30-31]。Co 的 XPS 图谱

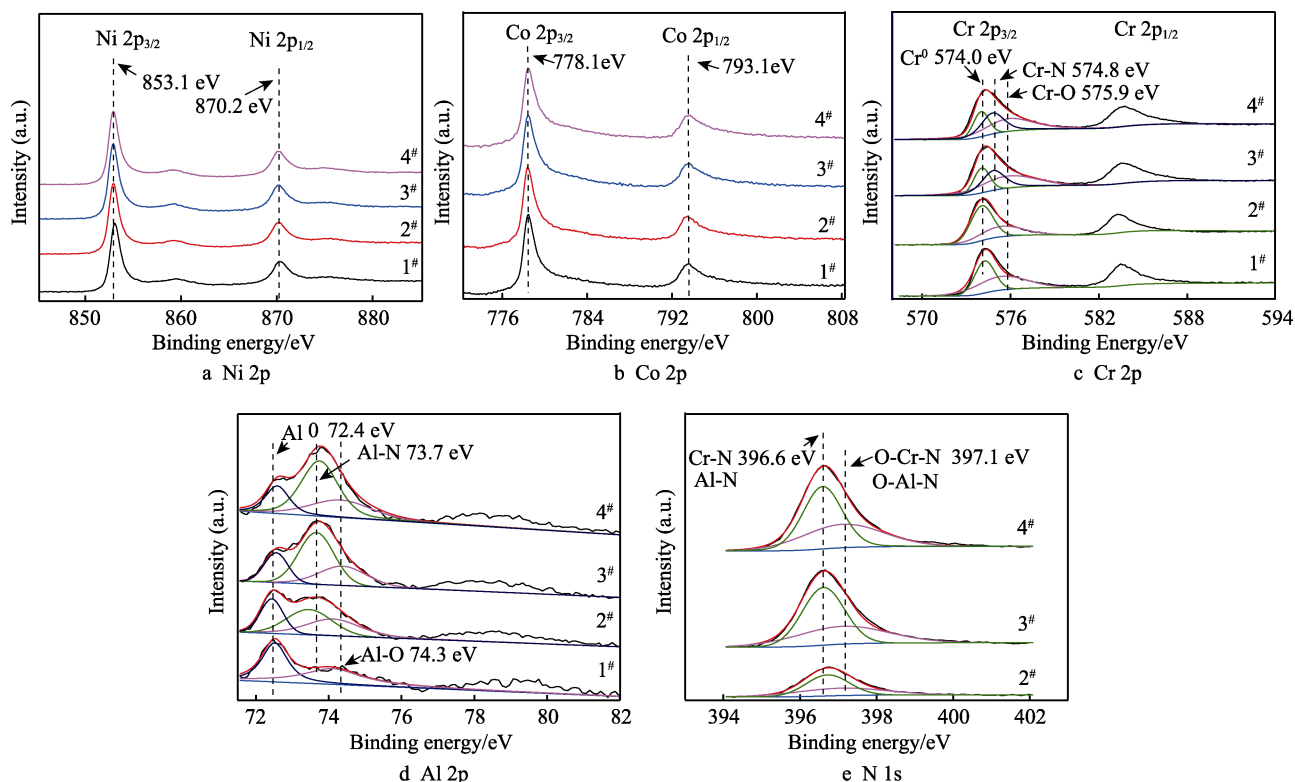


图 5 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层 XPS 图谱
Fig.5 XPS patterns of NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN double layer coatings

与 Ni 相似, 由于未形成 Co 的化合物, 因此 Co 的 XPS 结合能与单质态相近。1[#]和 2[#]涂层的 Cr 2p XPS 图谱类似, 均未检测到 Cr—N 键, 仅存在结合能位于 574.0 eV 和 575.9 eV 的两个特征峰, 基于相关文献报道结果判定该特征峰分别对应于纯金属 Cr 键和 Cr—O 键^[29]。当 N₂ 流量达到 250 mL/min 时 (3[#]), 探测出结合能为 574.8 eV 的特征峰, 对应于 Cr—N 化学键^[32], 表明涂层中存在 CrN 相; 随着 N₂ 流量的持续增加, Cr—N 特征峰面积增大, 说明涂层中 CrN 相的相对含量增多, 这与 XRD 结果相符。Al 2p XPS 如图 5d 所示。1[#]涂层的 XPS 图谱中存在结合能为 72.4 eV 和 74.3 eV 的特征峰, 分别对应于金属 Al 键和 Al—O 键。Al—O 键 (包括 Cr—O 键) 的存在是在涂层沉积过程中, 真空室内残存的微量氧气与金属原子发生反应所致。2[#]、3[#]、4[#]涂层在 73.7 eV 附近存在特征峰, 该峰对应于 Al—N 键, 且随着反应气体流量的增多, 该特征峰面积不断增加, 说明 AlN 相的相对含量逐步上升。N 1s 图谱分别于 396.6 eV 和 397.1 eV 附近呈现两个特征峰, 前者对应于 Cr—N 或 Al—N 键, 后者对应于氮氧化物^[29]。总体来说, 涂层 XPS 所示结论与 XRD 一致。

2.2 涂层力学性能

图 6 为 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层洛氏压痕形貌。1[#]和 2[#]涂层压痕周围存在较为明显的塑性变形, 裂纹以环状裂纹为主。随着 N₂ 流量的持续增

多, 裂纹形状逐渐由环状向放射状转变, 并伴有涂层剥落现象。基于 XRD 和 XPS 结果可知, 随着 N₂ 引入量的增加, 涂层中 CrN、AlN 等陶瓷相的含量逐渐提升, 涂层脆性增加, 从而导致膜-基结合强度下降。基于涂层结合力评判标准可知^[18], 1[#]和 2[#]涂层结合力为 HF 2, 而 3[#]和 4[#]涂层结合力较差, 为 HF 3。

图 7 为涂层以及基体样品的显微硬度随压入载荷的变化趋势。可知, 随着实验载荷的增大, 压痕深度持续增加, 基体硬度的影响更加凸显, 从而导致涂层样品显微硬度下降。50 g 载荷下 1[#]—4[#]样品的显微硬度分别为 575HV_{0.05}、600HV_{0.05}、650HV_{0.05} 和 730HV_{0.05}。随着 N₂ 流量的增加, 涂层中 CrN 和 AlN 等硬质相含量增多, 从而导致涂层显微硬度有所提升。

2.3 涂层腐蚀磨损性能

图 8 为试样在 Al₂O₃ 磨球与硫酸铵溶液混合介质中的腐蚀磨损曲线。结果显示, 基体的腐蚀磨损的质量远远大于涂层样品, 说明 4 种涂层样品均对基体起到了良好的保护作用。基于腐蚀磨损动力学曲线可知, NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 涂层的腐蚀磨损性能优劣程度为 4[#]≈3[#]>2[#]>1[#]。

当涂层样品腐蚀磨损 4 h 后, 其边角 SEM 形貌如图 9 所示。经 4 h 腐蚀磨损后, 涂层样品边缘均遭受了不同程度的破坏。1[#]样品发生大面积涂层剥落; 2[#]样品边缘发生明显塑性变形, 且出现大片蚀坑, 并伴随有小面积剥落。3[#]和 4[#]涂层样品边缘腐蚀磨损形

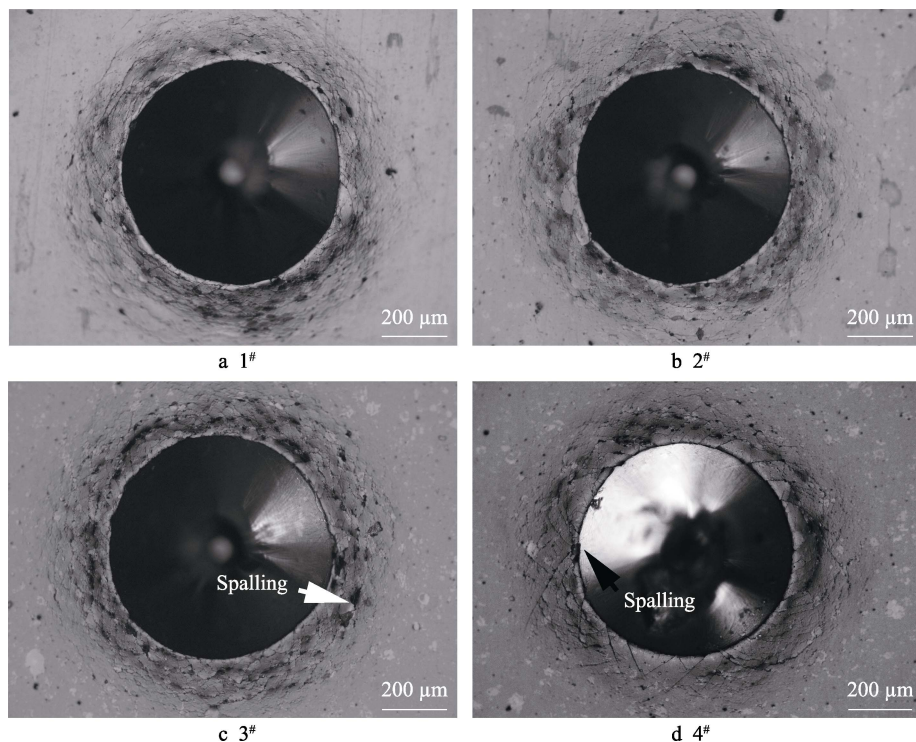


图6 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层洛氏压痕形貌

Fig.6 Photographs of Rockwell indentations of NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN double layer coatings

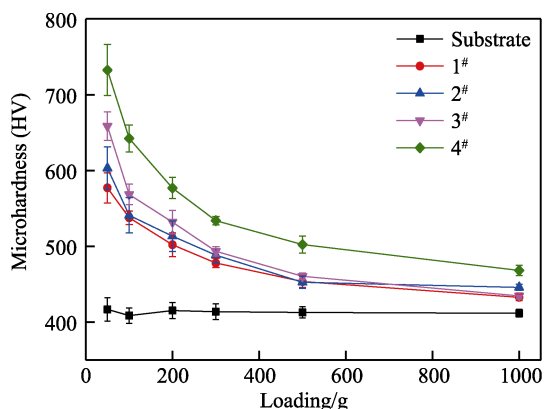


图7 不同载荷下 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层表面硬度变化规律

Fig.7 Surface microhardness of NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN double layer coatings under various testing loads

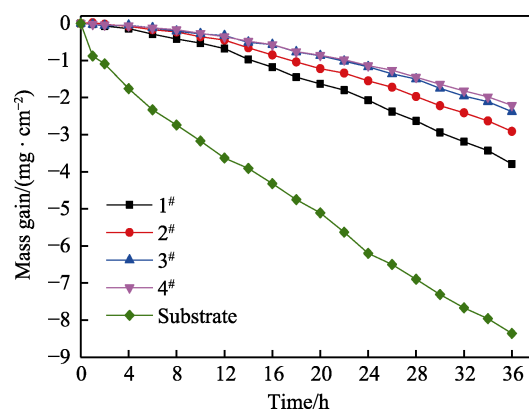


图8 基体与 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层腐蚀磨损动力学曲线

Fig.8 Corrosive wear kinetic curves of the substrate and NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN double layer coatings

貌类似,均存在少量蚀坑。总体来说,基于涂层边角的破坏情况判定其腐蚀磨损性能排序为 $4^{\#} \approx 3^{\#} > 2^{\#} > 1^{\#}$,与图8规律一致。

NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 涂层样品腐蚀磨损不同时间后的宏观形貌如图10所示。随着腐蚀磨损时间的增加,4种涂层样品正面基本完好,侧面破坏程度加剧。当腐蚀磨损时间为24 h时,1[#]和2[#]试样侧面存在较为显著的涂层剥落现象,表明该试样的失效形式以磨损为主。3[#]和4[#]涂层侧面出现蚀点,未发现明显的剥落现象,说明3[#]和4[#]涂层的失效形式以点蚀为主,这与图9结论一致。综合图8—10结果可知,NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层的腐蚀磨损性能

优于 NiCoCrAlY 单层涂层,且随着氮气流量的增加,涂层中硬质相含量增多,耐磨性增加,涂层的破坏形式由磨损失效转变为腐蚀失效。

图11为3[#]涂层腐蚀磨损8 h后的蚀坑形貌,EDS结果见表4。由图11可知,蚀坑中心位置基体已遭受严重侵蚀,从而造成涂层坍塌凹陷而形成孔洞。将图11b分为I区(临近蚀坑中心位置)和II区(蚀坑边缘位置)。I区位置2处涂层结构松散,呈絮状,且存在大量裂纹,EDS结果显示该处含有较多的基体腐蚀产物(Fe、O、S元素含量较高);位置1处表面较为平整光滑,主要含有Ni、Co、Cr、Al、Fe、O等元素,其中Fe和O含量明显低于位置2,推测该处

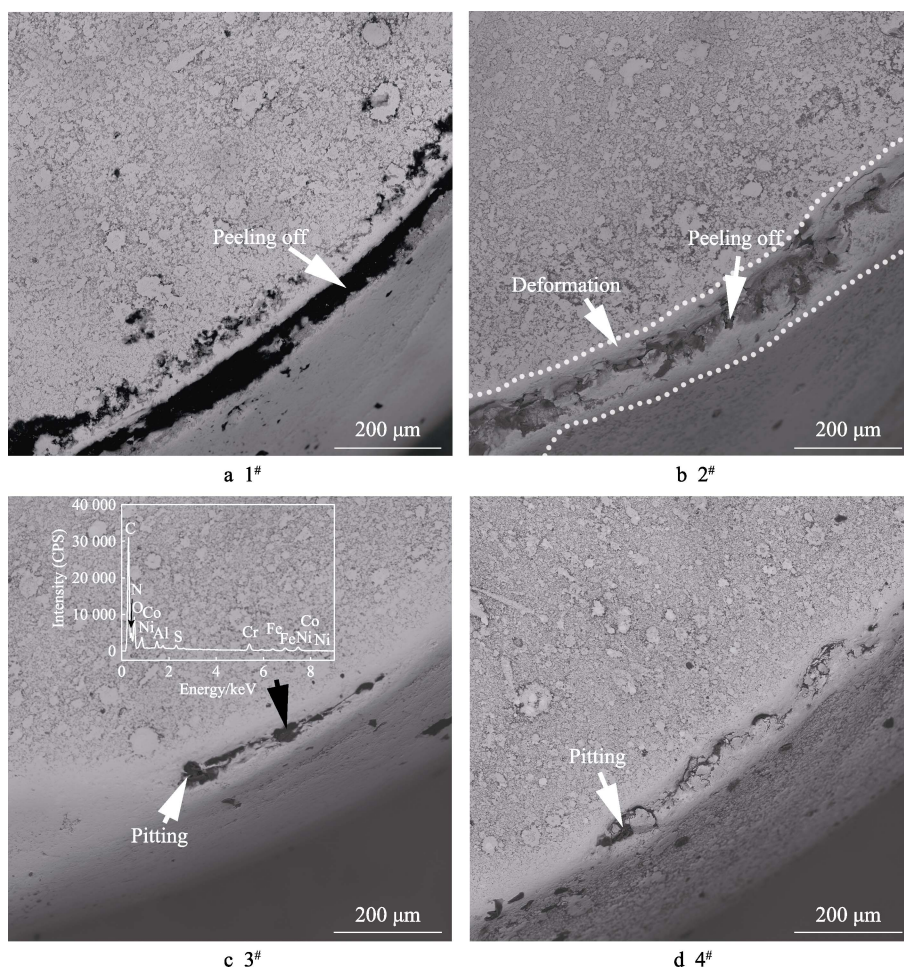


图 9 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层腐蚀磨损 4 h 后边角 SEM 形貌
Fig.9 SEM morphology of the edges and corners of NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN double layer coatings after corrosive wear test for 4 h

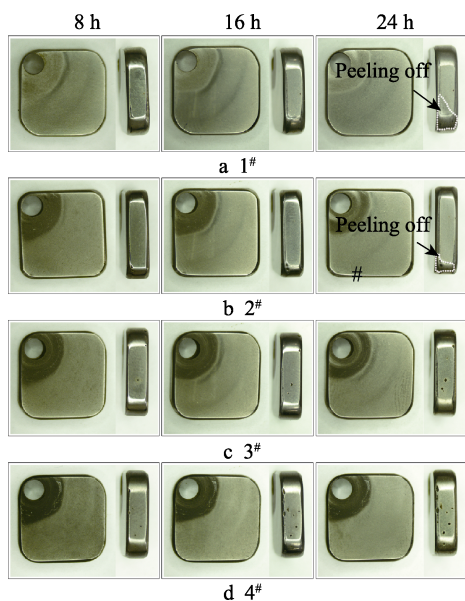
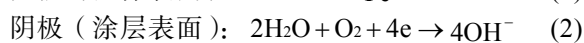
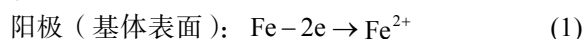


图 10 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层
腐蚀磨损不同时间后的宏观形貌
Fig.10 Macro morphology of NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN double layer coatings after corrosive wear test for different times

为 NiCoCrAlY 层。因此,底部 NiCoCrAlY 层由于韧性、延展性和耐蚀性俱佳,在腐蚀磨损过程中可有效阻碍裂纹的垂直扩展。

笔者课题组在前期研究中对 NiCrN 单层涂层的腐蚀磨损机理进行了详细阐述^[5],NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层的腐蚀磨损机理与 NiCrN 涂层有相似之处。PVD 硬质涂层在制备过程中会出现金属液滴、针孔、疏松孔洞等缺陷^[33],腐蚀介质通过这些沉积缺陷缓慢渗入涂层内部,由于 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层的腐蚀电位 ($-370 \sim -600$ mV) 高于基体 (约 -720 mV)^[34],从而构成了大阴极、小阳极腐蚀电池,导致基体因失去电子而成为阳离子并扩散至电解液中^[35],具体电化学反应如下:



基体由于持续的腐蚀介质侵蚀而形成内部孔洞,在磨损力的协同作用下,导致涂层破碎直至坍塌凹陷^[6]。与 NiCrN 单层涂层不同的是,NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层由于界面以及底部延性层的存在,展现出比单层 NiCoCrAlY 涂层更佳的腐蚀磨

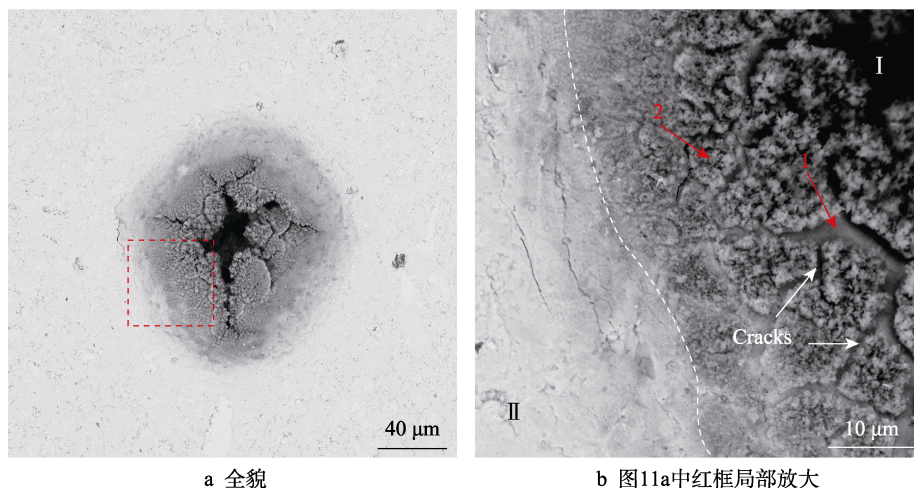


图 11 3[#]涂层腐蚀磨损 8 h 后表面 SEM 形貌

Fig.11 SEM surface morphology of 3[#] coating after corrosive wear test for 8 h:
a) full view; b) magnification image of red framed zone in Fig.11a

表 4 3[#]涂层 EDS 分析结果
Tab.4 EDS results of 3[#] coating

Position	Ni	Co	Cr	Al	Fe	O	S	at. %
1	29.8	14.2	19.6	6.6	4.7	25.0	—	
2	—	—	4.8	4.3	14.2	65.1	1.6	

损性能,其主要原因是:①上层 NiCoCrAlYN 含有较多的陶瓷相,硬度较高,耐磨性更好;② NiCoCrAlY-NiCoCrAlYN 界面的存在,延长了腐蚀介质传输路径,减缓了腐蚀介质传输速率,提高了涂层耐蚀性^[36-37];③底部 NiCoCrAlY 延性层的存在,可以使界面处的裂纹发生横向偏转或裂尖钝化,阻碍裂纹沿涂层厚度方向垂直扩展^[38-39],降低了腐蚀介质通过垂直裂纹侵蚀基体的可能性。

3 结论

通过改变 N₂ 流量制备不同 N 含量的 NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 涂层,得出如下结论。

1) NiCoCrAlYN 上层涂层物相主要由 γ -Ni、 γ' -Ni₃Al、fcc-CrN 以及 fcc-AlN 组成,且随着 N₂ 流量的递增,涂层中陶瓷相含量增加。

2) 随着 N₂ 流量的增多, NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 涂层的显微硬度提升,涂层结合强度下降。

3) 由于 NiCoCrAlYN 层具有较高的显微硬度加之 NiCoCrAlY-NiCoCrAlYN 界面对裂纹扩展和腐蚀介质传输具有双重阻碍作用,因此,与单层 NiCoCrAlY 涂层相比, NiCoCrAlY/NiCoCrAlYN 双层涂层展现出更优异的抗腐蚀磨损性能。

参考文献:

[1] FAN Qi-xiang, WANG Tie-gang, LIU Yan-mei, et al.

Microstructure and Corrosion Resistance of the AlTiN Coating Deposited by Arc Ion Plating[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2016, 29(12): 1119-1126.

[2] TKADLETZ M, SCHALK N, DANIEL R, et al. Advanced Characterization Methods for Wear Resistant Hard Coatings: A Review on Recent Progress[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 285: 31-46.

[3] 万义忠, 邢海萍. 农药造粒设备和生产工艺浅析[J]. 现代农业装备, 2014(2): 47-50.

WAN Yi-zhong, XING Hai-ping. Analysis of Pesticide Granulation Equipment and Production Process[J]. Modern Agricultural Equipment, 2014(2): 47-50.

[4] 吴威武. 对辊挤压造粒机原理及应用[J]. 氯碱工业, 2013, 49(6): 38-39.

WU Wei-wu. Principle of Double-Roll Squeezing Granulators and Their Application[J]. Chlor-Alkali Industry, 2013, 49(6): 38-39.

[5] 杨英, 李乐, 巫业栋, 等. NiCrN 涂层相成分调控及腐蚀磨损机理[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(4): 545-552.

YANG Ying, LI Le, WU Ye-dong, et al. Phase Composition Modification and Corrosive Wear Mechanism of NiCrN Coatings[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, 47(4): 545-552.

[6] 巫业栋, 杨英, 张世宏, 等. Ni 含量对 NiCrN 涂层腐蚀磨损机理的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(6): 63-72.

WU Ye-dong, YANG Ying, ZHANG Shi-hong, et al. Effects of Ni Content on Corrosive Wear Mechanism for NiCrN Coatings[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(6): 63-72.

[7] 巫业栋. 电弧离子镀 Ni-Cr-N 涂层体系设计及腐蚀磨损性能研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2020: 12.

WU Ye-dong. Design of Ni-Cr-N Coating System by Arc Ion Plating and Its Corrosion and Wear Properties[D]. Ma'an Shan: Anhui University of Technology, 2020: 12.

[8] 杨效田, 付小月, 冯力, 等. 真空扩散原位合成 NiCoCrAlY 涂层及其抗氧化性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(5): 1750-1756.

- YANG Xiao-tian, FU Xiao-yue, FENG Li, et al. NiCoCrAlY Coating of In-Situ Synthesis by Vacuum Diffusion and Its Oxidation Resistance[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(5): 1750-1756.
- [9] 朱红梅, 陈明慧, 唐忠锋, 等. Hastelloy N 合金表面激光熔覆 NiCoCrAlY 涂层在 LiF-NaF-KF 熔盐中的腐蚀行为研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(9): 2767-2774.
- ZHU Hong-mei, CHEN Ming-hui, TANG Zhong-feng, et al. Corrosion Behavior of Laser Cladding NiCoCrAlY Coating on Hastelloy N Alloy in LiF-NaF-KF Molten Salt[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 49(9): 2767-2774.
- [10] XU B Q, LUO L R, LU J, et al. Effect of Residual Stress on the Spallation of the Thermally-Grown Oxide Formed on NiCoCrAlY Coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 381: 125112.
- [11] 吕艳红, 张启富, 吴子健. 高能高速等离子喷涂 NiCoCrAlY 涂层抗燃气热腐蚀性能[J]. *表面技术*, 2016, 45(9): 126-133.
- LYU Yan-hong, ZHANG Qi-fu, WU Zi-jian. Hot Corrosion Resistance of NiCoCrAlY Coating Prepared by High Energy and High Speed Plasma Spraying[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(9): 126-133.
- [12] 刘英坤, 陈和兴, 余志明, 等. 热处理态 NiCoCrAlY 涂层的抗中性盐雾腐蚀性能[J]. *腐蚀与防护*, 2008, 29(12): 746-748.
- LIU Ying-kun, CHEN He-xing, YU Zhi-ming, et al. Neutral Salt Spray Corrosion Resistance of Heat Treated NiCoCrAlY Coating[J]. *Corrosion and Protection*, 2008, 29(12): 746-748.
- [13] BAO Z B, WANG Q M, LI W Z, et al. Corrosion Behaviour of AIP NiCoCrAlYSiB Coating in Salt Spray Tests[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50: 847-855.
- [14] KAWAMURA M, ABE Y, SASAKI K. Formation Process of Ni-N Films by Reactive Sputtering at Different Substrate Temperatures[J]. *Vacuum*, 2000, 59(2/3): 721-726.
- [15] ZHU L J, ZHU S L, WANG F H. Hot Corrosion Behaviour of a Ni+CrAlYSiN Composite Coating in Na₂SO₄-25wt.% NaCl Melt[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 268: 103-110.
- [16] ZHU L J, ZHU S L, WANG F H. Comparison of the Cyclic Oxidation Behavior of a Low Expansion Ni+CrAlYSiN Nanocomposite and a NiCrAlYSi Coating[J]. *Corrosion Science*, 2014, 80: 393-401.
- [17] ZHU L J, ZHU S L, WANG F H. Preparation and Oxidation Behaviour of Nanocrystalline Ni+CrAlYSiN Composite Coating with AlN Diffusion Barrier on Ni-Based Superalloy K417[J]. *Corrosion Science*, 2012, 60: 265-274.
- [18] 朱晓东, 米彦郁, 胡奈赛, 等. 膜基结合强度评定方法的探讨-划痕法、压入法、接触疲劳法测定的比较[J]. *中国表面工程*, 2002, 15(4): 28-31.
- ZHU Xiao-dong, MI Yan-yu, HU Nai-sai, et al. Discussion on Evaluation Methods of Adhesion Strength between Membrane and Substrate Comparison of Scratch Method, Indentation Method and Contact Fatigue Method[J]. *China Surface Engineering*, 2002, 15(4): 28-31.
- [19] 耿东森, 曾琨, 黄健, 等. 电弧离子镀 AlCrN 涂层结构和摩擦性能的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2016, 36(12): 1387-1393.
- GENG Dong-sen, ZENG Kun, HUANG Jian, et al. Microstructures and Tribological Behavior of Arc Ion Plated AlCrN Coatings[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2016, 36(12): 1387-1393.
- [20] PANJAN P, CEKADA M, PANJAN M, et al. Growth Defects in PVD Hard Coatings[J]. *Vacuum*, 2009, 84(1): 209-214.
- [21] 唐永吉. 电弧离子镀 MCrAlY 涂层的生长及其高温行为[D]. 沈阳: 中国科学院沈阳金属研究所, 2006: 41-42.
- TANG Yong-ji. Growth and High Temperature Behavior of MCrAlY Coating by Arc Ion Plating[D]. Shenyang: Shenyang Institute of Metals, Chinese Academy of Sciences, 2006: 41-42.
- [22] VETTER J, KNOTEK O, BRAND J, et al. MCrAlY Coatings Deposited by Cathodic Vacuum Arc Evaporation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1994, 68/69: 27-31.
- [23] MÜNZ W D, LEWIS D B, CREASEY S, et al. Defects in TiN and TiAlN Coatings Grown by Combined Cathodic Arc/Unbalanced Magnetron Technology[J]. *Vacuum*, 1995, 46: 323-330.
- [24] WAN X S, ZHAO S S, YANG Y, et al. Effects of Nitrogen Pressure and Pulse Bias Voltage on the Properties of Cr-N Coatings Deposited by Arc Ion Plating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204: 1800-1810.
- [25] TURCHI P E A, KAUFMAN L, LIU Z K. Modeling of Ni-Cr-Mo Based Alloys: Part I-Phase Stability[J]. *Calphad*, 2006, 30(1): 70-87.
- [26] ASADIKIYA M, DROZD V, YANG S G, et al. Enthalpies and Elastic Properties of Ni-Co Binary System by ab initio Calculations and an Energy Comparison with the CALPHAD Approach[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 23: 100905.
- [27] ZHOU Yang, NASH P, BESSA S M, et al. Phase Equilibria in the Al-Co-Ni Alloy System[J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2017, 38(5): 630-645.
- [28] LINNIK A I, PRUDNIKOV A M, SHALAEV R V, et al. Magnetic Properties and Thermal Modification of Nanostructured Films of Nickel Nitrides[J]. *Technical Physics Letters*, 2013, 39: 143-146.
- [29] LUCIU I, DUDAY D, CHOQUET P, et al. Phase Separation in NiCrN Coatings Induced by N₂ Addition in the Gas Phase: A Way to Generate Magnetic Thin Films by Reactive Sputtering of a Non-Magnetic NiCr Target [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 578-584.
- [30] KARVÁNKOVÁ P, MÄNNLING H D, EGGS C, et al. Thermal Stability of ZrN-Ni and CrN-Ni Superhard

- Nanocomposite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146/147: 280-285.
- [31] REGENT F, MUSIL J. Magnetron Sputtered Cr-Ni-N and Ti-Mo-N Films: Comparison of Mechanical Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 142/143/144: 146-151.
- [32] CHEN W L, LIN Y, ZHENG J, et al. Preparation and Characterization of CrAlN/TiAlSiN Nano-Multilayers by Cathodic Vacuum Arc[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 265: 205-211.
- [33] PANJAN P, KEK MERL D, ZUPANIČ F, et al. SEM Study of Defects in PVD Hard Coatings Using Focused ion Beam Milling[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(11): 2302-2305.
- [34] 李乐. 多弧离子镀 NiCrN 及 NiCoCrAlYN 防护涂层组织结构及性能研究[D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2018: 46-47.
- LI Le. Microstructure and Properties of NiCrN and NiCoCrAlYN Protective Coatings by Multi-Arc Ion Plating[D]. Ma'an Shan: Anhui University of Technology, 2018: 46-47.
- [35] WANG H W, STACK M M, LYON S B, et al. The Corrosion Behaviour of Macroparticle Defects in Arc Bond-Sputtered CrN/NbN Superlattice Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 126(2/3): 279-287.
- [36] ZHANG D F, QI Z B, WEI B B, et al. Anticorrosive Yet Conductive Hf/Si₃N₄ Multilayer Coatings on AZ91D Magnesium Alloy by Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 309: 12-20.
- [37] LI G, ZHANG L, CAI F, et al. Characterization and Corrosion Behaviors of TiN/TiAlN Multilayer Coatings by Ion Source Enhanced Hybrid Arc Ion Plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 366: 355-365.
- [38] 杨波波. 多弧离子镀技术制备 TiN 基纳米复合多层膜及其性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2019: 9.
- YANG Bo-bo. Preparation and Properties of TiN Based Nanocomposite Multilayers by Multi Arc Ion Plating[D]. Jinan: Shandong University, 2019: 9.
- [39] 任萍. 过渡族金属碳(氮)化物基薄膜的强韧化设计及其摩擦学性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2019: 23.
- REN Ping. Design of Strengthening-Toughening and Investigation on Tribological Properties for Transition Metal Carbides Nitrides-Base Films[D]. Changchun: Jilin University, 2019: 23.
- (上接第 283 页)
- [18] WANG Wen, WANG Dan, HAN Fu-sheng. Improvement of Corrosion Resistance of Twinning-Induced Plasticity Steel by Hot-Dipping Aluminum with Subsequent Thermal Diffusion Treatment[J]. Materials Letters, 2019, 248: 60-64.
- [19] HUILGOL P, BHAT K U, UDUPA K R. Hot-Dip Aluminizing of Low Carbon Steel in Al & Al-5wt% Cr Baths[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(11): 24702-24709.
- [20] 张建通, 杨洪广, 袁晓明. CLAM 钢表面 Fe-Al/Al₂O₃ 复合涂层与液态锂铅相容性试验研究[C]//中国核学会 2013 年学术年会论文集. 北京: 中国原子能出版社, 2013.
- ZHANG Jian-tong, YANG Hong-guang, YUAN Xiao-ming. Compatibility of Fe-Al/Al₂O₃ Composite Coating on CLAM Steel with High Temperature Liquid LiPb[C]// Proceedings of the 2013 Academic Conference of the Chinese Nuclear Society. Beijing: China Atomic Energy Press, 2013.
- [21] 吴宜灿, 黄群英, 柏云清, 等. 液态铅铋回路设计研制与材料腐蚀实验初步研究[J]. 核科学与工程, 2010, 30(3): 238-243.
- WU Yi-can, HUANG Qun-ying, BAI Yun-qing, et al. Preliminary Experimental Study on the Corrosion of Structural Steels in Liquid Lead Bismuth Loop[J]. Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering, 2010, 30(3): 238-243.
- [22] ZHU X X, YANG H G, YUAN X M, et al. Interdiffusion Behaviors of Iron Aluminide Coatings on China Low Activation Martensitic Steel[J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 455(1-3): 578-581.
- [23] HOUNGNINOU C, CHEVALIER S, LARPIN J P. Synthesis and Characterisation of Pack Cemented Aluminide Coatings on Metals[J]. Applied Surface Science, 2004, 236(1-4): 256-269.
- [24] DONG Jian, SUN Yan-hui, HE Fei-yu. Formation Mechanism of Multilayer Aluminide Coating on 316L Stainless Steel by Low-Temperature Pack Cementation[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 375: 833-838.
- [25] ZAREI F, NURANIAN H, SHIRVANI K. Characterization, Growth Kinetics and High-Temperature Oxidation Behavior of Aluminide Coating Formed on HH309 Stainless Steel by Casting and Subsequent Heat Treatment[J]. Intermetallics, 2020, 120: 106742.
- [26] SUN Yan-hui, DONG Jian, ZHAO Peng-ze, et al. Formation and Phase Transformation of Aluminide Coating Prepared by Low-Temperature Aluminizing Process[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 330: 234-240.
- [27] ZHAN Zhao-lin, LIU Zhong, LIU Jian-xiong, et al. Microstructure and High-Temperature Corrosion Behaviors of Aluminide Coatings by Low-Temperature Pack Aluminizing Process[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(12): 3874-3879.