

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.05.004

调制周期对 CrAl/CrAlN 多层薄膜结构 及耐腐蚀性能的影响*

吕艳红^{1,2}, 吉 利¹, 刘 流³, 李红轩¹, 刘晓红¹, 陈建敏¹, 周惠娣¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 天水师范学院 生命科学与化学学院, 甘肃 天水 741001)

摘 要: 采用中频非平衡磁控溅射技术制备 CrAl/CrAlN 多层薄膜, 研究了调制周期对 CrAl/CrAlN 多层薄膜的微观结构、机械性能和耐腐蚀性能的影响。研究表明: CrAl/CrAlN 多层薄膜具有致密的层状结构。随着调制周期的增大, 薄膜应力由拉应力转变为压应力, 当调制周期为 285.7 nm 时, CrAl/CrAlN 多层薄膜的硬度出现了极大值。此外, 调制周期对薄膜的耐腐蚀性能有显著的影响。经过 96 h 盐雾 (3.5% NaCl) 试验, 调制周期为 142.8 nm 的 CrAl/CrAlN 多层薄膜依然没有发生腐蚀现象, 表明此条件下 CrAl/CrAlN 薄膜具有优异的耐腐蚀性能。

关键词: 磁控溅射; CrAl/CrAlN; 多层薄膜; 微观结构; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.44; TG174.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)05-0018-06

Influence of Modulation Periodicities on Structure and Corrosion Properties of CrAl/CrAlN Multi-layer Films

LV Yan-hong^{1,2}, JI Li¹, LIU Liu³, LI Hong-xuan¹, LIU Xiao-hong¹,
CHEN Jian-min¹, ZHOU Hui-di¹

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049; 3. College of Life-science and Chemistry, Tianshui Normal University, Tianshui 741001, Gansu)

Abstract: CrAl/CrAlN multi-layer films were deposited by mid-frequency unbalanced magnetron sputtering. The structure, mechanical features and corrosion resistance as a function of modulation periodicity of the films were also studied. The results show that all of the CrAl/CrAlN multi-layer films have denser layered structure. The internal stress of the CrAl/CrAlN multi-layer films becomes the compressive stress as the modulation periodicity increases, and the hardness of the films attains a maximum value when the modulation periodicity is 285.7 nm. Moreover, the modulation periodicity has a great effect on the corrosion resistance of the CrAl/CrAlN multi-layer films. After 96 h salt spray corrosion test (3.5% NaCl), the CrAl/CrAlN multi-layer films at the modulation periodicity of 142.8 nm are not corrosive at all, which show that the films have excellent corrosion resistance.

Key words: magnetron sputtering; CrAl/CrAlN; multi-layer films; microstructure; corrosion resistance

收稿日期: 2013-05-15; **修回日期:** 2013-09-13; **基金项目:** * 国家自然科学基金(50705093); 创新群体基金(50421502); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2007CB607601)

作者简介: 吕艳红(1987-), 女(汉), 山东济南人, 硕士生; **研究方向:** 氮化物薄膜

网络出版日期: 2013-09-25 18:21; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130925.1821.010.html>

引文格式: 吕艳红, 吉利, 刘流, 等. 调制周期对 CrAl/CrAlN 多层薄膜结构及耐腐蚀性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(5): 18-23.

0 引言

腐蚀是(金属)材料与周围环境之间发生化学或电化学作用而引起的破坏或变质。腐蚀的危害遍及所有的行业,包括冶金、化工、能源、矿山、交通、机械、航空航天、信息、农业、食品、医药、海洋开发和基础设施等,给人类带来了巨大的经济损失和社会危害^[1-2],因此对金属表面的耐腐蚀防护显得尤为必要。研究表明^[3],多层周期结构薄膜主要的结构特征就是各层材料在垂直于薄膜表面方向成周期变化的调制结构。近年来,金属/氮化物多层薄膜由于其软硬交替的特殊结构受到了越来越多的关注。由于多层结构薄膜组成材料和结构上的特点以及其各层间具有非常复杂的界面效应,使得多层结构薄膜表现出不同于组成它们的单层材料的机械性能、耐腐蚀性能等。金属/氮化物多层薄膜由于结构与缺陷的不连续生长,表现出了良好的耐腐蚀性能,因此,金属/氮化物多层薄膜作为防腐薄膜有较大的应用前景。李立等人^[4]利用射频磁控溅射的方法制备出 Cr/CrN 多层薄膜,其硬度达到了 23.8 GPa。Flores 等人^[5]利用磁控溅射技术制备了 Ti/TiN 多层薄膜,通过调节基底偏压,明显改善了 Ti/TiN 薄膜的耐腐蚀性能。

目前,对 CrAl/CrAlN 多层薄膜的研究相对

较少,其结构与性能还有待进一步深入的研究。文中采用中频非平衡磁控溅射技术制备了 CrAl/CrAlN 多层薄膜,并且研究了调制周期对 CrAl/CrAlN 多层薄膜的结构、力学性能以及耐腐蚀性能的影响。

1 试验

1.1 CrAl/CrAlN 多层薄膜的制备

试验采用北京实力源公司研制的中频磁控溅射设备制备 CrAl/CrAlN 薄膜,纯 Cr 靶(99.98%)和组装 CrAl(2.7:1)靶作为溅射材料。基底选用 AISI202 不锈钢片和 p(111) 单晶硅片两种材料,并在丙酮中超声清洗 3 次,每次清洗 15 min,清洗后迅速吹干并放入腔室。在沉积之前,将腔体内温度预热到 100 °C,并用 Ar⁺ 等离子体对基底进行轰击,清除表面的氧化物及其它污染物。然后沉积 200 nm 左右的 CrAl 层作为过渡层,以提高薄膜与基底之间的结合强度。在 CrAl/CrAlN 多层薄膜的制备过程中,设定溅射电流 25 A,脉冲偏压控制在 -100 V,沉积时间 3 h。通入 Ar、N₂ 混合气进行反应溅射沉积。Ar 流量设定为 53 mL/min,通过调节 N₂ 的通入时间,制备不同调制周期的 CrAl/CrAlN 多层薄膜。具体的制备方法如表 1 所示。

表 1 不同调制周期 CrAl/CrAlN 多层薄膜的制备参数

Table 1 Parameters of different modulation periodicities of the CrAl/CrAlN multi-layer film

Flow rate of Ar/(mL · min ⁻¹)	Flow rate of N ₂ /(mL · min ⁻¹)	Time/min	Phase
53	0	5	CrAl
53	38	5, 10, 15, 20	CrAlN
53	0	5	CrAl
53	38	5, 10, 15, 20	CrAlN
.....

1.2 薄膜表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)分析 CrAl/CrAlN 薄膜的结构,Cu K α 射线($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$)。采用 JSM-6701F 冷场发射扫描电镜(FESEM)对薄膜断面结构进行分析。薄膜的内应力通过 Stoney 公式^[6]来计算,如方程(1)所示。

$$\sigma = -\frac{1}{6} \frac{E_s}{(1-\nu_s)} \frac{h_s^2}{h_c} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

E_s 是杨氏模量, ν_s 是基底的泊松比, h_s 和 h_c 分别是基底和薄膜的厚度。 $1/R_1$ 和 $1/R_2$ 是基底和薄膜的曲率半径。

利用 Ti 950 纳米力学测试系统测试薄膜硬度,为了消除基体对薄膜硬度的影响,压入深度为薄膜厚度的 1/10,每个样品平行测试 5 次,取平均值。

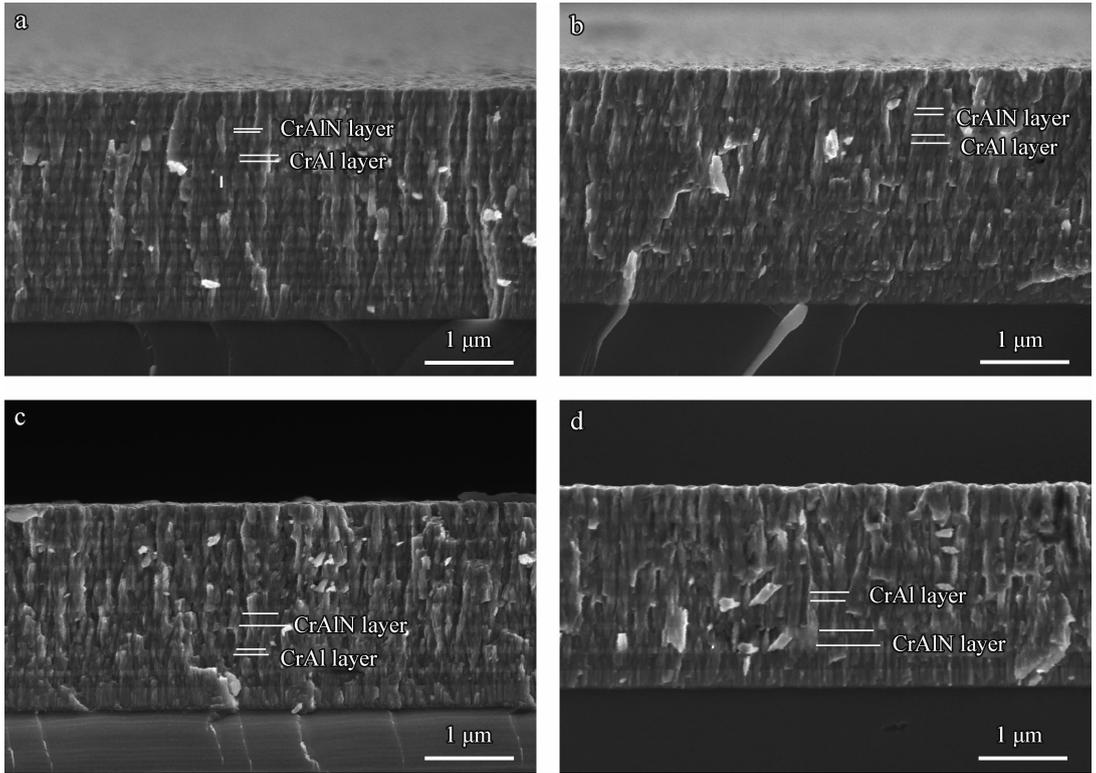
采用三电极体系测定 CrAl/CrAlN 薄膜的动

电位极化曲线,系统的核心部分是具有三电极体系的电解槽,它具有辅助电极、参比电极、工作电极3个接线部分,其中辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。腐蚀液为3.5% NaCl溶液。采用SST-9NL盐雾试验箱测定薄膜的耐腐蚀性,腐蚀液为3.5% NaCl溶液,设定试验箱温度为 $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$,饱和桶温度为 $(47 \pm 2)^\circ\text{C}$,喷雾压力为70~170 kPa。

2 结果与讨论

2.1 调制周期对 CrAl/CrAlN 多层薄膜微观结构的影响

图1给出了不同调制周期的 CrAl/CrAlN 多层薄膜的断面结构图,从图中可以看出,本试验中4组不同调制周期(用 λ 表示)的薄膜均具有致密的结构和清晰的界面。图中薄膜的断面形貌中较



(a) $\lambda=142.8\text{ nm}$ (b) $\lambda=214.2\text{ nm}$ (c) $\lambda=285.7\text{ nm}$ (d) $\lambda=321.4\text{ nm}$

图1 不同调制周期 CrAl/CrAlN 多层薄膜的断面形貌

Fig. 1 Cross section morphologies of CrAl/CrAlN multi-layers films deposited at different modulation periodicities

为光亮的部分为 CrAl 层,与之相反的黑色部分为 CrAlN 层。通过分析得知,4组 CrAl/CrAlN 多层薄膜的调制周期分别大约为 142.8、214.2、285.7 和 321.4 nm。由于薄膜沉积时间相同,而 CrAlN 层氮气通入时间不同,使得薄膜的周期数随着调制周期的厚度的增大而减小。

图2给出了不同调制周期的 CrAl/CrAlN 多层薄膜的 XRD 图谱。从图中可以看出,所有 CrAl/CrAlN 多层薄膜样品均有4个 fcc 结构的 CrN 特征峰,并且都沿 CrN (200) 晶面择优生长。随着调制周期的增大,CrAl/CrAlN 多层薄膜的择优生长晶面的 2θ 角分别为 43.92° 、

44.02° 、 44.32° 以及 43.96° 。

将所测结果与 CrN 标准卡片对比,发现 CrN (200) 面的 2θ 角向高角度偏移。一方面,说明薄膜的晶格常数变小,这是因为 Al 原子取代了部分 Cr 原子的位置,使得 CrN 晶格发生畸变,反映在衍射峰上就是衍射峰的位置向高角度偏移。另一方面,根据文献[7]可知,CrN (200) 的 2θ 角向高角度位移意味着薄膜内应力的减小;反之,薄膜内应力的增大同样会引起 2θ 角向低角度方向位移。因此 CrN (200) 面的 2θ 角随着调制周期的变化所产生的迁移可归因于薄膜应力的变化。

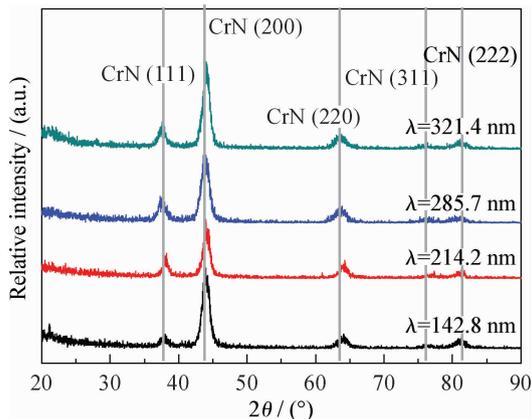


图 2 不同调制周期 CrAl/CrAlN 多层薄膜的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of CrAl/CrAlN multi-layers films deposited at different modulation periodicities

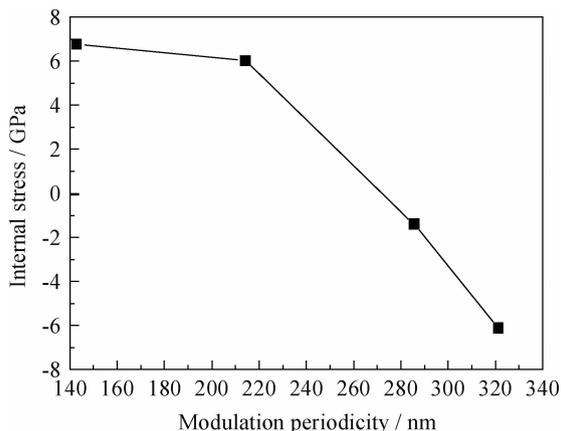


图 3 不同调制周期 CrAl/CrAlN 多层薄膜的内应力
Fig. 3 Internal stress of CrAl / CrAlN multi-layers films deposited at different modulation periodicities

2.2 调制周期对 CrAl / CrAlN 多层薄膜力学性能的影响

图 3 给出了不同调制周期下 CrAl/CrAlN 多层薄膜的内应力变化曲线。从图中可以看出,随着调制周期的增大,CrAl/CrAlN 多层薄膜的内应力可以分为两个部分:①当调制周期不大于 214.2 nm 时,薄膜呈现拉应力,并且薄膜的拉应力随着调制周期的增大而减小;②当调制周期大于 214.2 nm 时,薄膜呈现压应力,并且薄膜的压应力随着调制周期的增大而增大。这与 XRD 所测结果是一致的。研究表明^[8],调制周期对多层薄膜的内应力有显著影响。当调制周期较小时,界面的影响增大,多层薄膜中两种不同的材料为了适应彼此的生长会产生拉应力。然而随着调制周期的增大,界面效应减小,导致拉应力减小,压应力产生。同时,不同材料之间的晶格失配也是造成压应力增大的原因之一^[9]。随着调制周期的进一步增大,晶格失配对薄膜内应力的影响增大,因此,薄膜的压应力增大。此外,在试验中,由于不同调制周期的 CrAl/CrAlN 多层薄膜的周期数不同,同样造成薄膜内应力的变化。随着调制周期的减小,CrAl/CrAlN 多层薄膜的周期数增大,因此薄膜的层间界面面积增加,从而使界面能升高,导致薄膜的拉应力增大。

图 4 给出了不同调制周期下 CrAl/CrAlN 多层薄膜的硬度变化曲线。从图中可以看出,当调制周期为 285.7 nm 时,CrAl/CrAlN 多层薄膜的硬度出现了极大值。产生这种结果的原因有以下几点:一方面,多层薄膜的硬度与薄膜的内应力有

关^[10]。当调制周期不大于 214.2 nm 时,CrAl/CrAlN 多层薄膜呈现拉应力,导致薄膜的硬度较低;当调制周期大于 214.2 nm 时,薄膜呈现压应力,从而提高了薄膜的硬度。

另一方面,随着调制周期的减小,多层膜硬度比单层 CrAlN 膜的硬度略小,这是由于薄膜中较软的金属 CrAl 层的总厚度增加,在外力作用下更容易变形,从而降低了薄膜的硬度^[11]。此外,多层薄膜中不同材料的交替沉积导致薄膜生长过程相邻薄膜层之间的晶格错配,从而阻碍了位错的滑移,提高了薄膜的硬度。在试验中,虽然在调制周期为 321.4 nm 时,薄膜呈现较大的压应力,并且金属 CrAl 层的总厚度最小,但是其调制周期较大,容易造成缺陷与位错的滑移,最终导致此条件下薄膜的硬度降低。

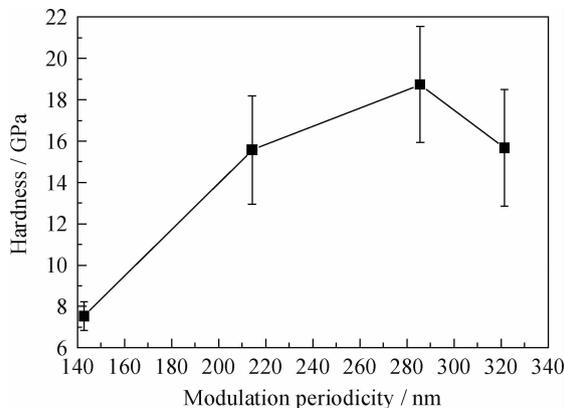


图 4 不同调制周期 CrAl/CrAlN 多层薄膜的硬度
Fig. 4 Hardness of CrAl/CrAlN multi-layers films deposited at different modulation periodicity

2.3 调制周期对 CrAl/CrAlN 多层薄膜耐腐蚀性能的影响

为了准确测量 CrAl/CrAlN 多层薄膜的腐蚀电位,先将薄膜在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1 h。图 5 给出了 CrAl/CrAlN 多层薄膜的开路电位与时间的关系。从图中可以看出,随着调制周期的增大,薄膜的开路电位降低,表明薄膜的耐腐蚀性减弱。研究表明^[5],缺陷、位错处的原子的畸变能较高,原子活动性较大,导致这些原子有较高的化学反应自由能。可见,缺陷和位错对薄膜的耐腐蚀性有着重要的影响。在试验中,随着调制周期的减小,位错与缺陷来不及长大就已经被相邻的薄膜层所阻断,因此调制周期较小的 CrAl/CrAlN 多层薄膜的结构更为致密,孔隙率降低,位错与缺陷减少,从而使薄膜的开路电位较高。

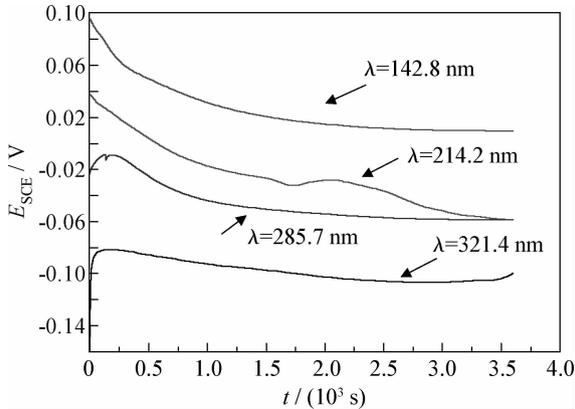


图 5 不同调制周期 CrAl/CrAlN 多层薄膜的开路电压随时间的变化曲线

Fig. 5 Open potential of CrAl/CrAlN multi-layers films deposited at different modulation periodicities as the change of time

经过在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1 h 后,测量薄膜的极化曲线。图 6 给出了 CrAl/CrAlN 多层薄膜的极化曲线。从图中可以看出,随着调制周期的减小,薄膜的腐蚀电位升高,进一步表明薄膜的耐腐蚀性增强。此外,根据图中阳极极化曲线可以看出,所有 CrAl/CrAlN 多层薄膜都有稳定的钝化区,意味着多层薄膜在腐蚀液中形成了钝化层,从而抑制了腐蚀的速度。另外,薄膜的腐蚀电流与腐蚀速度有关。研究表明^[12],对于 CrAl 层与 CrAlN 层而言,两相之间的电化学电位存在差别,产生相间腐蚀导致腐蚀电流重新分配,使缺陷处的腐蚀电流密度被大大降低,从而降低了

CrAl 层的腐蚀速率,也就导致了整个膜层体系的腐蚀速率降低。因此,如图 6 所示,当调制周期减小,周期数增大时,薄膜的腐蚀电流减小,进一步说明调制周期的减小有利于薄膜耐腐蚀性的提高。

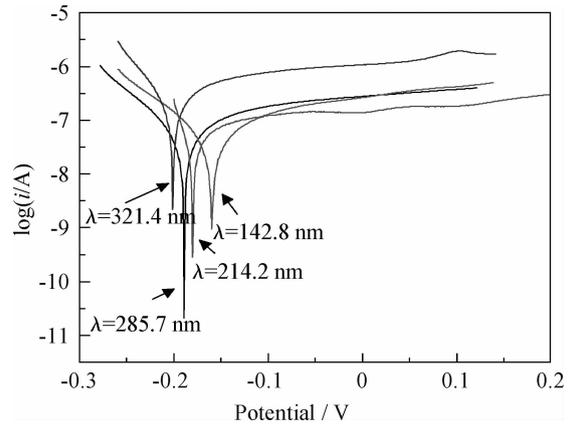
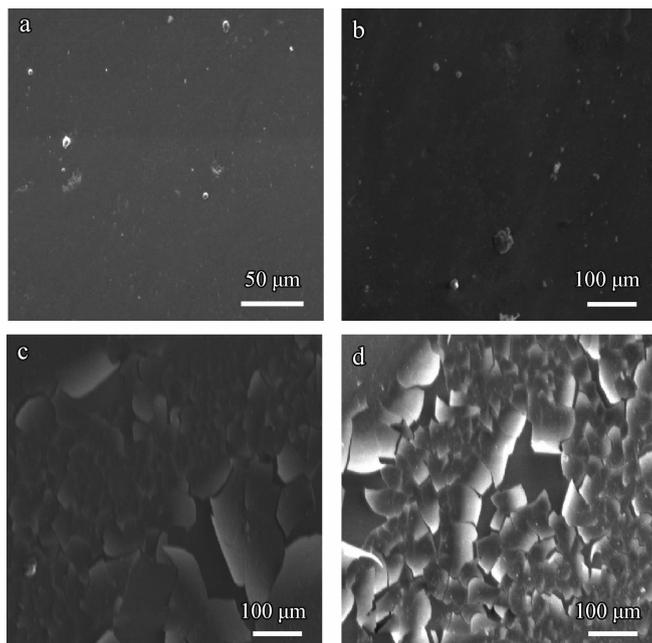


图 6 不同调制周期 CrAl/CrAlN 多层薄膜的动电位极化曲线

Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves of the open potential of CrAl/CrAlN multi-layers films deposited at different modulation periodicity

为了进一步研究 CrAl/CrAlN 多层薄膜的耐腐蚀性,将不同调制周期的 CrAl/CrAlN 多层薄膜放入盐雾箱中进行盐雾试验,时间为 96 h,以研究薄膜在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀行为。图 7 给出了经过 96 h 盐雾试验后 CrAl/CrAlN 多层薄膜的表面形貌。当调制周期为 142.8 nm 时,薄膜表面无明显的腐蚀斑,然而随着调制周期的增大,薄膜表面的腐蚀斑增大。从薄膜的腐蚀形貌同样可以看出,当调制周期为 142.8 nm 时,薄膜表面没有明显变化,没有出现明显的腐蚀坑及膜层脱落的迹象。这与调制周期较小有关。随着调制周期的增大,在同样的腐蚀条件下薄膜表面出现了膜层脱落的迹象,并且在裂纹附近的膜层已遭受到了腐蚀,出现了腐蚀坑。上文中提到,随着调制周期的增大,薄膜的缺陷增多,腐蚀溶液容易沿缺陷对膜层进行腐蚀和渗透,最后贯穿膜层。形成的腐蚀产物导致缺陷处形成闭塞区,形成闭塞原电池,这将导致自催化反应,使金属基底发生更为严重的腐蚀。因此,调制周期与 CrAl/CrAlN 多层薄膜的耐腐蚀性密切相关,调制周期越大,越不利于薄膜耐腐蚀性能的提高。



(a) $\lambda=142.8$ nm (b) $\lambda=214.2$ nm (c) $\lambda=285.7$ nm (d) $\lambda=321.4$ nm

图 7 不同调制周期 CrAl/CrAlN 多层薄膜经过 96 h 盐雾(3.5% NaCl)腐蚀后的表面形貌

Fig. 7 Surface morphologies of CrAl/CrAlN multi-layers films deposited at different modulation periodicities after 96 h (3.5% NaCl) salt spray corrosion test

3 结 论

利用中频非平衡磁控溅射法制备了 CrAl/CrAlN 多层薄膜,研究了不同调制周期对多层薄膜的力学性能与耐腐蚀性能的影响,结果表明:

(1) 调制周期对 CrAl/CrAlN 多层薄膜的力学性能有显著影响。随着调制周期的增大,层间界面效应减小,薄膜的拉应力减小,硬度增大。

(2) CrAl/CrAlN 多层薄膜的耐腐蚀性能较好。在较低的调制周期下,CrAl/CrAlN 多层薄膜的耐腐性明显增强,经过 96 h 盐雾腐蚀试验低调制周期的 CrAl/CrAlN 多层薄膜依然没有被腐蚀。

参考文献

- [1] 黎完模,宋玉苏,邓淑珍. 涂装金属的腐蚀 [M]. 长沙:国防科技大学出版社,2003.
- [2] 刘霞,陈云贵,肖素芬,等. Mg-3Sn 合金表面高导热耐腐蚀 SiC_x 涂层研究 [J]. 功能材料,2013,44(10):1480-3.
- [3] 胡敏. 磁控溅射 Ti/TiN 多层薄膜制备及其性能研究 [D]. 江西:南昌大学,2010.
- [4] 李立,刘峰,柴立全,等. 射频磁控溅射 Cr/CrN 膜微结构和力学性能研究 [J]. 中国民航学院学报,2006,24(5):56-59.
- [5] Flores M, Huerta L, Escamilla R, et al. Effect of substrate bias voltage on corrosion of TiN/Ti multilayers deposited by magnetron sputtering [J]. Applied Surface Sci-

ence, 2007, 253(17): 7192-6.

- [6] Stoney G G. The tension of metallic films deposited by electrolysis [J]. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1909, 82(553): 172-175.
- [7] Abadias G. Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(11): 2223-35.
- [8] Romero J, Esteve J, Lousa A. Period dependence of hardness and microstructure on nanometric Cr/CrN multilayers [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 188-189: 338-343.
- [9] Cunha L, Andritschky M. Residual stress, surface defects and corrosion resistance of CrN hard coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 111(2/3): 158-162.
- [10] Liu C H, Li W Z, Li H D. Structure and hardness enhancement of Fe/TiC multilayered films [J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 1995, 95(3): 323-326.
- [11] Bull S J, Jones A M. Multilayer coatings for improved performance [J]. Surface & Coatings Technology 1996, 78(1/2/3): 173-184.
- [12] 钟彬. CrN 薄膜的制备及腐蚀性能分析 [D]. 辽宁:大连理工大学,2006.

作者地址:兰州市城关区天水中路 18 号

730000

中国科学院兰州化学物理研究所

Tel: (0931) 4968 213

E-mail: lihx@licp.cas.cn