doi: 10. 11933 / j. issn. 1007-9289. 20211107001

高功率脉冲磁控溅射技术制备纳米级 ZrO₂薄膜的高耐腐蚀性

孙 丽 蒋 琴 张志强 李 倩 廖 斌 欧阳晓平

(北京师范大学核科学与技术学院 北京 100875)

摘要: 高质量的金属氧化物薄膜在航天航空、海洋船舶等极端环境下的关键部件有着广泛的应用需求,但传统制备技术易导 致薄膜疏松多孔,产生空隙裂纹等缺陷,高功率脉冲磁控溅射技术(HiPIMS)已被证明是一种有效制备无空洞和无弧滴致密 薄膜的有效方法。通过 HiPIMS 技术在不锈钢表面制备超薄致密 ZrO₂薄膜,重点研究不同 O₂流量下耐腐蚀性能的调控规律。 通过扫描电子显微镜(SEM)、光电子能谱仪(XPS)、X 射线衍射仪(XRD)、原子力显微镜(AFM)、纳米压痕仪(Nano Test P3)、电化学设备(CS300)等对 ZrO₂薄膜的表面形貌、物相结构、力学性能、耐腐蚀性能等方面进行研究。研究结果显示, 在 O₂流量为 40 mL/min 时,ZrO₂薄膜的纳米硬度 *H* 最高为 26.38 GPa,弹性模量 *E* 为 290.9 GPa;同时,在电化学腐蚀试验 中,其自腐蚀电流密度 *I*_{corr}达到 45.802 pA/cm²,与 304L 不锈钢相比降低了 4 个数量级;电化学阻抗谱(EIS)显示,随 O₂流 量的增加,容抗弧半径、低频区阻抗值和相角均随之不断增大,进一步表明 O₂流量为 40 min/mL 制备薄膜的耐腐蚀性能最 优。通过 HiPIMS 技术能够制备出高质量的 ZrO₂薄膜,其高耐腐蚀性对基体起到了强效的防护作用,对防腐薄膜的研究和 应用具有一定参考价值。

关键词:高功率脉冲磁控溅射技术;ZrO2薄膜;耐腐蚀 中图分类号:TG156;TB114

Corrosion Resistance of ZrO₂ Coating Prepared by High Power Impulse Magnetron Sputtering

SUN Li JIANG Qin ZHANG Zhiqiang LI Qian LIAO Bin OUYANG Xiaoping (College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract: Corrosion-resistant metal oxide films are widely used in the key parts of aerospace, ocean ships and other extreme environments, but the traditional preparation technology deposits films easily with voids and cracks, and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) has proven to be an effective method of depositing dense films without voids and cracks. Ultra-thin ZrO₂ films are prepared on stainless steel by HiPIMS. The law of variation for corrosion resistance of the films following the O₂ flow rate is studied with scanning electron microscope (SEM), photoelectron spectrometer (XPS), X-ray diffractometer (XRD), atomic force microscope (AFM), nano-indenter (Nano Test P3) and electrochemical equipment (CS300). The results reveals that when the O₂ flow rate is 40 mL / min, the nano-hardness *H* and the elastic modulus *E* achieve to the highest value of 26.38 GPa and 290.9 GPa respectively. Meanwhile, the film prepared under 40 mL / min O₂ flow rate exhibits excellent corrosion resistance. The self-corrosion current density I_{corr} is 45.802 pA / cm², four orders of magnitude lower than that of 304L stainless steel. The EIS spectrum shows that the radius of capacitive reactance arc, the impedance value of low frequency region and the phase angle increase continuously with the increase of O₂ flow. The strong corrosion-resistant metal oxide films can be achieved by HiPIMS, which plays an important role on protecting the stainless steel.

Keywords: high power impulse magnetron sputtering technology; ZrO₂ coatings; corrosion resistance

0 前言

奥氏体不锈钢良好的耐蚀性、延展性和低成本 等优势,使其成为各行业理想合金材料的首选。其 中,304L 不锈钢(ASS) 在核工业、海洋工程等领 域应用广泛。但其抗局部腐蚀能力较弱,尤其是含 有氯离子的盐类大量存在时,氯离子的富集破坏不 锈钢表面的钝化膜,导致设备腐蚀失效,造成严重 的经济损失和安全威胁。氧化物陶瓷由于具备优异 的化学稳定性和耐腐蚀性能,广泛应用于金属材料 的防护涂层。其中,氧化锆(ZrO₂)陶瓷材料具有较 高的力学性能、化学惰性、耐磨性、耐腐蚀性^[1];热 膨胀系数 (10.3×10⁻⁶/K) 与不锈钢材料 $(19.6 \times 10^{-6} / \text{K})$ 接近, 使得 ZrO₂薄膜既能提高不锈 钢基体的耐磨损性和抗腐蚀性能,还能有效避免薄 膜因多次热循环而脱落。同时导热系数较低,对合 金的附着力较强^[2],因而可以用作热障薄膜,如涡 轮发动机叶片和热交换机等工件表面。

但传统制备技术易出现薄膜疏松多孔、空隙裂 纹多等缺点, 高功率脉冲磁控溅射技术 (High power impulse magnetron sputtering, HiPIMS)已被证明是 一种有效制备无空洞和无弧滴致密薄膜的有效方 法。HiPIMS 是一种基于磁控溅射技术而发展的新型 等离子体物理气相沉积方法 (PVD), 具备高靶材离 化率和高等离子体密度,能够有效制备出表面均匀 致密的膜层。相比溶胶-凝胶法(Sol-gel)、多弧离 子镀(MAIP)和直流反应磁控溅射(DC magnetron sputtering, DCMS)等技术, HiPIMS 技术所制备薄 膜的孔隙率明显降低,疏松多孔、裂纹多等缺陷明 显减少。DCMS 是较早发展起来的磁控溅射技术, 但该技术存在严重的靶中毒问题,使得等离子体放 电不稳定,甚至出现放电中断的现象。随后,射频 磁控溅射技术(Radio-frequency magnetron sputtering, RF)的发展,能够直接溅射一定种类的绝缘靶材, 在一定程度上缓解了靶中毒问题,减少了靶材打弧 问题,使得镀膜过程更加稳定。但它存在电源昂贵、 功率低、沉积速率慢等缺点。因而,自1999年以来, KOUZNETSOV 等^[3]提出了 HiPIMS 技术,通过对靶 材施加高功率脉冲,使得靶材离化率高达 70%^[4], 弥补了靶中毒、功率低等缺点,这种设计可以降低 薄膜表面粗糙度,提高沉积密度和改善结晶度。 HiPIMS 在制备介电材料和绝缘材料时有明显的优 势,能制备出结构和性能优良的氧化物薄膜。 SØNDERBY 等^[5]利用 HiPIMS 在 Si(100)衬底和

NiO-YSZ 燃料电池阳极沉积 YSZ 薄膜,研究发现在 衬底偏压为-25 至-50 V时,能够制备出无空洞和裂 纹的非柱状晶薄膜。VLČEK 等^[6]利用脉冲反应气 流控制的 HiPIMS 技术低温高速沉积得到致密的、 化学计量比、光学性能良好的 ZrO₂ 薄膜,其硬度 高达 16 GPa,折射率为 2.19。LIU 等^[7]利用 HiPIMS 技术沉积得到 Ti 掺杂的 ZrO₂ 薄膜,研究发现掺 杂适量的 Ti,可以提高薄膜内四方相的含量,同 时 Ti 掺杂的 ZrO₂ MIM 电容器具有较强的抗疲劳 性能和较短的极化响应时间。但是目前利用 HiPIMS 技术制备 ZrO₂ 薄膜的研究还较少,而 O₂ 流量等参数在薄膜制备过程中起重要作用,因而 使用 HiPIMS 技术制备均匀致密的 ZrO₂薄膜具有 一定的研究价值。

本文主要工作是基于 HiPIMS 技术快速制备 不同 O₂流量下的单层 ZrO₂薄膜,通过不断优化 试验参数,获得超薄致密的单层 ZrO₂薄膜,增强 薄膜的力学性能和抗腐蚀性能,有效解决多元复 合涂层界面结合强度低、界面增多导致的耐腐蚀 性能下降等问题,消除薄膜表面空洞、裂纹等缺 陷,获得较低的薄膜孔隙率,实现超薄涂层高耐 腐蚀性的功能。同时,利用动电位扫描曲线和电 化学阻抗谱(EIS)系统研究 O 含量在膜层腐蚀过 程中作用规律。

1 试验准备

1.1 样品制备

本试验利用高功率脉冲磁控溅射设备,在不锈 钢表面进行薄膜沉积。选用 304L 不锈钢作基片 (20 mm×20 mm×5 mm),在基片放入真空腔室之 前,先将其放入装有无水乙醇的烧杯中,进行超声 清洗。选用纯度为 99.99%的 Zr 金属靶作为溅射靶 材,将清洗后的基片放置于真空室中,距靶面 12 cm 处。为减小基片表面杂质的干扰,增大薄膜与基片 的结合力,对腔室内的基片进行刻蚀。在腔室的压 力下降至 5 MPa、温度稳定在 200 ℃时, 打开气体 离子源对基片进行刻蚀,分别设置 Ar (纯度 99.99%) 气流速为 100 mL / min (sccm), 偏压为-60 V, 功 率为3kW,刻蚀时长为15min。刻蚀结束后,关闭 气体离子源,保持偏压为-60 V,设置靶功率为 5kW。为增强薄膜与基体的界面结合强度,在基片 表面沉积纯金属 Zr 作过渡层,沉积时长为 3~ 5 min。将 O₂ (纯度 99.99%) 以 16~40 mL/min 的流 速沿腔体侧壁通入, 气体粒子加速撞击锆靶, 溅射

出 Zr 等离子体, Zr 等离子体与 O 等离子体碰撞反应, 沉积到基片生成 ZrO₂ 薄膜。通过改变 O₂ 的流量, 研究 ZrO₂ 薄膜结构成分的差异及性能的变化。 具体试验参数如表 1 所示。

表1 ZrO2薄膜的沉积参数

Table 1Deposition parameters of the ZrO2 coatings

Samples	C1	C2	C3
Oxygen flow / (mL / min)	16	32	40
Argon flow / (mL / min)		100	
Target power / kW		5	
Frequency / kHz		1	
Pulse width / μ s		30	
Temperature / °C		200	
Substrate bias / V		-60	
Deposition time / h		1	

1.2 结构表征及力学性能测试

采用 PANalytica 公司生产的多功能粉末衍射仪 (XPert Pro MPD)对薄膜的物相结构进行分析,以 Cu 源为激发源,发射 Kα 特征 X 射线,对薄膜样品 以 2(°)/min 的速度进行扫描,其扫描范围设置为 20°~80°;采用 Thermofisher 公司生产的 X 射线光 电子能谱仪(ESCALAB 250Xi)对薄膜的化学态及 成键结构进行分析;采用 Hitachi 厂家生产的扫描 电子显微镜(S-4800)观察薄膜的表面形貌及截面 形貌,利用其自带的能谱仪对感兴趣区进行元素种 类及含量的分析;采用 Anton Paar 公司生产的原子 力显微镜(AFM,ToscarTM400)在表面积为 1 μm× 1 μm 的区域内进行扫描,从而获得样品的表面粗糙 度等信息。

采用英国 MML 公司生产的纳米压痕仪(Nano Test P3)对薄膜的纳米硬度(H)和弹性模量(E) 进行测量,为减小试验误差,分别随机选取 3 个点, 取平均值,且压入深度为薄膜厚度的 10%左右。通 过对 ZrO2薄膜硬度 H 和弹性模量 E 的综合分析来 研究其力学性能。对于 ZrO2 薄膜耐腐蚀性能的研 究,通过 CS300 电化学设备,在平衡盐溶液中对薄 膜进行测试。不锈钢基片上的 ZrO2薄膜作为工作电 极,铂片(Pt)作为辅助电极,饱和氯化钾(KCl) 溶液作为参比电极,测试样品面积为 0.5 cm²、盐溶 液浓度为 3.5%的 NaCl 溶液。利用电化学测试系统 进行动电位极化曲线测试和电化学阻抗谱(EIS)采 集。通过极化曲线和电化学阻抗谱(EIS)综合分析 ZrO2薄膜的耐腐蚀性能。

2 结果与讨论

2.1 结构与成分

利用 EDS 能谱仪对不同 O₂ 流量下制备的 ZrO₂ 薄膜进行测试。随着 O₂流量的不断增加,薄膜内 O 含量升高。O₂含量为 16 mL/min 时,薄膜内氧含 量较低,O/Zr 原子比为 0.719;当 O₂流量增大至 32 mL/min 时,薄膜内 O/Zr 原子比达到 1.474; 当 O₂流量增加至 40 mL/min 时,薄膜中 O 含量明 显增大,O/Zr 原子比为 1.718。薄膜的化学配比与 Zr、O 离子到达基片的相对速率有关,当氧分压不 断增加时,O离子的数目增多,溅射出来的 Zr 离子 与O离子碰撞的概率增大,Zr、O离子到达基片的 相对速率变缓,从而导致薄膜中氧原子的比例不断 增加。具体变化规律如图 1 所示。





图 2 为 ZrO₂薄膜的 XRD 谱,在 O₂流量低于 32 mL/min 时,薄膜仅存在 m-ZrO₂,薄膜沿着 M(002)面生长。当 O₂流量增大至 32 mL/min 时, 薄膜物相结构开始发生转变,t-ZrO₂ 衍射峰出现, 四方相沿 M(101)面择优生长,单斜相 M(002)面的 衍射峰强度下降,表明 ZrO₂薄膜由 m-ZrO₂开始向 t-ZrO₂转化。在 O₂流量进一步增大至 40 mL/min 时,单斜相 M(002)面的衍射峰强度迅速降低,但衍 射峰宽化,证明薄膜中的晶粒逐渐细化。同时,四 方相 M(101)衍射面的强度逐渐增强,薄膜中 m-ZrO₂ 和 t-ZrO₂混合共存,但薄膜内 t-ZrO₂的含量明显增 多。可知,O₂流量的增大,使得 ZrO₂薄膜由单斜 相向四方相转化,并未制备出纯的 t-ZrO₂。



图 2 不同 O₂流量下制备薄膜的 XRD 图谱 Fig. 2 XRD patterns of coatings prepared at different oxygen flow rates

表 2 为 XRD 图谱的定量分析结果,在 O₂量为 16 mL / min 时,薄膜内 O 含量较低,主要物质为 m-ZrO₂和亚化学计量比的 ZrOx; 当 O₂流量增大至 32 mL / min 时,m-ZrO₂、t-ZrO₂的相对含量分别为 69.5%、30.5%;当 O₂流量增加至 40 mL / min 时, 薄膜中 O 含量明显增大,t-ZrO₂的含量超过一半, m-ZrO₂、t-ZrO₂的相对含量分别为 44.4%、55.6%, 与 EDS 能谱测试结果相吻合。

表 2 不同 O₂ 流量下制备的 ZrO₂ 薄膜不同 物相结构的相对含量

 Table 2
 Relative contents of different phase structures of

ZrO₂ films prepared at different O₂ flow rates

Tomporaturo / °C	Oxygen flow	Content / wt.%		
Temperature / C	/ (mL / min)	m-ZrO ₂	t-ZrO ₂	
200	16	93.9	6.1	
200	32	69.5	30.5	
200	40	44.4	55.6	
	Temperature / °C 200 200 200	Temperature / °COxygen flow /(mL / min)200162003220040	Temperature / °C Oxygen flow /(mL/min) Content 200 16 93.9 200 32 69.5 200 40 44.4	

为进一步确定晶粒细化程度,通过谢乐公式^[8] 对晶粒尺寸进行计算:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{1}$$

式中, K为谢乐常数,通常取 0.9; λ 为入射 X 射线的波长, Cu 的 K α 射线的波长为 0.154 06 nm; β 为为衍射线半高峰宽处 FWHM,它由于晶粒细化而引起的衍射峰的宽化; θ 为衍射线的峰位;

由式(1)计算得到样品 C1、C2、C3 的平均晶粒 尺寸为 25 nm、17.3 nm、9.1 nm。进一步表明薄膜 晶粒尺寸随 O2流量增加而逐渐细化。

为进一步研究 ZrO₂薄膜的成分,对薄膜进行了 XPS 分析测试,分别对不同氧流量下制备的 ZrO₂ 薄膜的 Zr 3d 和 O 1s 进行光谱拟合,如图 3 所示。



图 3 不同 O₂流量下制备薄膜的 XPS 图谱

Fig. 3 XPS spectra of coatings were prepared at different oxygen flow rates

从图 3a、3c、3e 可以观察到 Zr 3d 光谱由 Peak 1 和 Peak 2 组成, Peak 1 和 Peak 2 的峰位分别为 182.0 eV、184.3 eV。对比元素结合能表,可知 Peak 1 为 Zr 3d5 / 2, Peak 2 为 Zr 3d3 / 2,从而证明了薄 膜中 Zr 元素的存在,且与之前报道的 t-ZrO₂ 的 Zr 3d 峰位一致^[9]。图 3b、3d、3f 为 O 1s 的 XPS 图谱, 其光谱分布接近高斯分布,经过泰勒解谱后,其中 包含的两个峰 Peak 3、Peak 4 的结合能分别为 530.0 eV、531.2 eV。根据图中峰位的不同(即结合 能的大小差别)和峰强度的关系,位于 530.0 eV 位 置的峰应为 ZrO₂ 化合物中 O 1s 的峰,位于 531.2 eV 位置的峰与 C=O 键有关。其中 C=O 键的形成是 由于腔室内含有少量碳杂质,对 ZrO₂薄膜造成了污 染。根据 LI等^[10]报道表明,通常情况下,结合能低 于 531 eV 的多与金属氧化物相关,结合能高于 531 eV 的多与氢氧化物有关。可以判断出薄膜中含有 ZrO₂,这与 XRD 的分析结果相一致。

2.2 表面与截面形貌

图 4 所示为不同 O₂流量下制备的 ZrO₂薄膜的表 面和截面形貌。图 4a 表明,当 O₂流量为 16 mL/min 时,其表面趋于波浪形。随着 O₂流量的增大,如图 4b、4c 所示,样品表面趋于平整,更加均匀致密。在 被放大 5 万倍的情况下,薄膜表面没有出现空洞,裂 纹等缺陷。截面形貌图 4d、4e、4f 显示了薄膜的生长 结构变化,其柱状晶结构逐渐消失,形成细小的纳米 线结构。随着 O₂流量进一步增大,纳米线被打碎成纳 米颗粒。纳米晶结构的出现,增强了薄膜的致密性, 使得膜基的界面结合强度增加,降低残余应力。





Fig. 4 Surface morphology and cross-section morphology of the coating prepared at different oxygen flow rates

图 5 为不同 O₂流量条件下的 ZrO₂涂层的沉积速 率,可以看到,样品 C1、C2、C3 的沉积速率分别为 2.1 µm/h、1.4 µm/h、0.5 µm/h。随着 O₂流量的不 断增加,涂层的沉积速率不断下降。引起沉积速率下 降的原因有两个方面:一方面,根据能量守恒定律和 动量守恒定律,O 分压的增大,使得 Zr、O 原子的碰 撞比例增加,到达基底的溅射粒子比例和能量下降, 从而薄膜沉积速率下降;另一方面,就磁控溅射沉积 过程而言,O₂流量较低时,Zr 靶表面生长的 ZrO₂远 低于其被轰击剥离的速度,因而 Zr 靶表面处于金属状 态,靶面没有 ZrO₂薄膜的生成,可保持与纯 Ar 气溅 射时相近的沉积速率。但随着 O 分压的增大,其沉积 速率逐渐下降,且超过某一临界值时,就会出现 ZrO₂ 膜层的生成速率大于分解速率,从而导致沉积速率明 显下降。沉积速率快时,溅射出的 Zr 原子能量相对较 大,容易在基片表面相互沉积形成团簇,导致膜层表 面均匀性差,表面粗糙度增大。当沉积速率变慢时,



溅射出的 Zr 原子有更多的时间来扩散到低能量区 域,从而可以提高薄膜的致密度,进一步细化晶粒。 这与文献[11]中的报道相一致。

从 AFM 形貌图 6 中可以清晰观察到样品表面 呈球状颗粒分布,纳米颗粒成球形聚集是由于内聚 力作用和较高的表面能的影响^[12],同时,晶粒表面 能越高,表明其晶粒尺寸越小。由于尺寸约束效应 的作用,因而 t-ZrO₂能够稳定存在,即晶粒尺寸超 出一定范围时, t-ZrO₂容易向 m-ZrO₂转变^[12],所以 晶粒尺寸越小, t-ZrO₂ 越稳定, 进一步证实 XRD 图 谱的分析结果。

由图 6a 可以观察到, O₂流量为 16 mL/min 时, 样品的表面粗糙度较大,颗粒分布的界面不明显; 随 O₂流量增大至 40 mL/min 时,样品 C3 表面的粗 糙度下降至最小。对比在 O₂流量 32 mL/min 条件下 制备的样品 C2,样品 C3 表面凹陷处减少,颗粒分 布更加均匀。进一步表明晶粒尺寸不断细化,佐证了 薄膜 SEM 截面形貌图 4f 中纳米颗粒结构的生成。



图 6 不同 O₂流量下制备薄膜的 AFM 形貌



2.3 纳米力学性能

图 7a、7b、7c 分别是样品 C1、C2、C3 的三个 点纳米压痕载荷-位移(*p-h*)曲线。从图中可以看 出载荷位移曲线均比较光滑,无间断点,表明薄膜 内部结构缺陷少,薄膜较为致密均匀;样品 C1、C2 各点的加载曲线在压入初始阶段重合性较好,随着 压入深度的增大,受薄膜内部残余应力等因素的影 响,加载曲线和卸载曲线出现一定的偏移。C3 各点 的加载卸载曲线具有较好的重合性,可见样品 C3 在纳米压痕测试中表现出很好的重复性和可靠性。





Fig. 7 Load-displacement curves of the coatings prepared at different oxygen flow rates

图 8 所示为不同 O₂流量下制备 ZrO₂薄膜的 *H* 和 *E* 变化曲线。当 O₂流量逐渐增大时,薄膜的 *H* 和 *E* 先减小后增大,二者变化趋势一致。文献[13] 报道显示,薄膜 *H* 和 *E* 的变化与薄膜的物相组成和 生长结构相关。由 XRD 图谱 2 可知,随着 O 含量 的增大,薄膜的主要物相结构由少量单斜相及亚化

学计量比氧化物转向单斜相和四方相这种硬质相转 化。截面形貌图 4 显示,当 O 含量为 41.83%时,薄 膜的生长结构为柱状晶结构,在施加压力时,柱状 晶容易发生变形和断裂^[14],从而导致了薄膜的 *H*和 *E*较低;随 O 含量至增大 63.21%,可以观察到薄膜 的柱状晶结构消失,出现了纳米颗粒结构,薄膜的







2004年,王金清等^[15]采用静电自组装技术获得 ZrO₂薄膜的 H 为 8.88 GPa, E 为 193.93 GPa; 2007 年,BERNARD 等^[16]利用金属有机化学气相沉积法 制备了 ZrO_2 薄膜测得 t- ZrO_2 的 H 为 15 GPa, E 为 220 GPa, m-ZrO₂分别为7 GPa、160 GPa, 证明了 t-ZrO2的韧性优于 m-ZrO2。2007 年, 薛旭斌^[17]采用 离子复合沉积技术在正偏压为 400 V 制备的 ZrO2 薄膜的H和E的值分别为18.1 GPa和214 Gpa。2020 年,许文举等^[18]采用多弧离子镀(MAIP)方法在 Inconel 718 上沉积了 ZrO2 薄膜, 随着 O2 / Ar 流量 比的增大,薄膜硬度逐渐升高,在比值为1.5时, 测得薄膜的 H 为 16.7 GPa, E 约为 240 GPa。本试 验通过不断优化试验参数,制备出力学性能更加优 异的 ZrO₂薄膜,结果显示,随着 O₂流量的增加, ZrO2 薄膜的硬度和弹性模量明显提高。当 O2 流量 为40 mL/min时,由于t-ZrO₂的相对含量超过一半, 同时纳米晶结构出现, 使得 ZrO2 薄膜的 H 达到 26.38 GPa, E为 290.9 GPa, 达到了超硬薄膜的标准。

薄膜的 H/E 和 H^3/E^2 通常用来评定薄膜抵抗 塑性形变的程度^[19-20],比值越大,表明其抵抗塑性 变形的能力越强。H/E 的值越大,表示薄膜的耐磨 性越好; H^3/E^2 的值越大,表示薄膜的韧性越好^[21]。 从图 9 中可看到,在 O₂流量为 40 mL / min 时, ZrO₂ 薄膜的 H/E和 H^3/E^2 的值最大,表明薄膜的综合 性能最佳。H/E和 H^3/E^2 变化趋势为先下降后上 升,分析这种现象产生的主要原因是,样品 C2 处 于柱状晶结构向纳米晶结构转变的过渡态,没有稳 定的柱状晶结构,也没有致密的纳米晶结构,从而 导致其抗磨损性能和韧性下降。H/E和 H^3/E^2 的 变化趋势表明,纳米晶结构的 ZrO₂ 薄膜比柱状晶结 构的韧性更好,抗磨损的性能更强,这与文献[13] 报道的 ZrO₂ 薄膜的性能变化情况相似。



图 9 不同 O_2 流重下制备得展的 H/E和 H'/EFig. 9 H/E and H^3/E^2 of the coatings prepared at different oxygen flow rates

2.4 耐腐蚀性能

通过 Tafel 曲线拟合得到不同 O₂流量条件下薄 膜的自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流密度 I_{corr} 等电化 学参数,如表 3 所示。可知,不锈钢基体的腐蚀电 位 E_{corr} 为-0.280 36 V,腐蚀电流密度 I_{corr} 为 103.78 nA/cm²。随着 O₂流量从 16 mL/min 增加至 40 mL/min,薄膜的自腐蚀电流密度 I_{corr} 分别为 2.707 4、0.543 1、0.045 802 nA • cm⁻²,腐蚀速率 R_{corr} 分别为 31.845、6.388、0.538 73 nm • A,对比 不锈钢基底,薄膜展现了良好的耐腐蚀性能。测试 结果表明,薄膜在 O₂流量为 40 mL/min 时,其自 腐蚀电流密度最低,腐蚀电位最高,腐蚀速率最慢, 故其耐腐蚀性能最佳。

表3 7	不同 O_2	流量下制备	h的 ZrO ₂	薄膜的极体	と数据
------	----------	-------	---------------------	-------	-----

Table. 3 Polarization data of ZrO₂ coatings prepared at different oxygen flow rates

Samples	$\beta_{\rm a}/{\rm mV}$	$\beta_{\rm c}/{\rm mV}$	$I_{\rm corr} / ({\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2})$	$E_{\rm coff}$ / V	$R_{\rm corr}$ / (mm • A)
304L	148.02	-76.776	1.037 8×10 ⁻⁷	-0.280 36	1.220 7×10 ⁻³
C1	62.866	-38.037	2.707 4×10 ⁻⁹	-0.185 76	3.184 5×10 ⁻⁵
C2	79.155	-62.965	5.431×10^{-10}	-0.132 51	6.388×10 ⁻⁶
C3	46.565	-34.13	4.580 2×10 ⁻¹¹	0.020 79	5.387 3×10 ⁻⁷

 β_{a} : Tafel slope of anodic branch; β_{c} : Tafel slope of cathodic branch; I_{corr} : Corrosion current density; E_{corr} : Corrosion potential; R_{corr} : Corrosion rate.

图 10 为不同 O2 流量下 ZrO2 薄膜的动电位极化 曲线,腐蚀液为浓度为 3.5%的 NaCl 溶液,反映了 ZrO2 薄膜的自腐蚀电流密度 Icorr 和腐蚀电位 Ecorr 的 变化趋势, Icorr 处于持续降低状态, Ecorr 呈不断增大 的趋势。这充分说明腐蚀速率不断减缓,基材处于 阴极保护的状态之中,同时薄膜钝化区域扩大。在 O2流量为40mL/min时,样品C3的极化曲线出现 明显的钝化平台,且击穿电位 Eb 较不锈钢基体明显 增大,由 0.422 V 增大至 1.195 V,接近不锈钢基体 的3倍。究其原因可得,一方面,随薄膜内O含量 的增加, 晶粒尺寸不断细化, 柱状晶结构逐渐消失, 出现纳米晶颗粒堆叠生长结构。纳米晶粒的堆叠有 利于对薄膜内部孔隙、裂纹进行填补,薄膜内部孔 隙率降低,从而有效阻碍腐蚀溶液通过孔隙进入膜 层,达到保护基体隔离腐蚀液侵蚀的目的。另一方 面,单斜相向四方相不断转变,四方相含量增加。 t-ZrO₂的稳定存在,能够有效减少微裂纹的产生, 从而提高薄膜的耐腐蚀性能,这与魏克俭等^[22]报道 结果相一致。





Fig. 10 Polarization curves of coatings

prepared at different oxygen flow rates

2006年, SHIN 等^[23]采用溶胶-凝胶法(Sol-gel) 在 316L 不锈钢上制备了 0.8 μm 的 ZrO₂ - SiO₂ 复合 薄膜的 Icorr 达到 10 μA/cm² 数量级。2018 年, MALINOVSCHI 等^[24]利用等离子体电解氧化法 (PEO)在 Zr-2.5Nb 合金基体上制备 38~60 µm 的 Al₂O₃ / ZrO₂ 复合薄膜的 *I*_{corr}达到 1 nA / cm² 数量级, *R*_{corr} 为 10 nm • A。2019 年, GARG 等^[25]利用水热 法多轮沉积,制备了厚度为 2.6 µm 的 4 层 ZrO2 薄 膜,随着厚度增加, I_{corr} 从 10 nA/cm²减小至 0.1 nA / cm² 数量级,但晶粒尺寸增大至 0.5~1 μm。 本文基于 HiPIMS 技术的高离化率及高等离子体密 度的优势,在相同时间内制备了厚度为 2.1 μm、 1.4 μm、500 nm 的 ZrO2 薄膜, 均具备较强的耐腐蚀 性能。其中,在O2流量为40mL/min下制备的样品 C3, 其厚度为纳米数量级, 但 Icorr 达到 45.802 pA • cm⁻², *E*_{corr} 为 20.79 mV, *R*_{corr} 为 538.73 pm • A。通过对薄膜极化曲线的数据分析, 结果表明样品C3的对腐蚀液具有较强的阻挡能力, 耐腐蚀性能最好。进一步表明 HiPIMS 技术能有效 解决薄膜表面的缺陷问题,是快速制备均匀致密 ZrO2薄膜的有效方法。

EIS 也是评价薄膜耐腐蚀性能的有效方法之一。 图 11 为利用电化学阻抗谱对薄膜耐腐蚀性能进一步 表征的结果。图 11a 为不同 O₂流量下 ZrO₂薄膜的电 化学阻抗谱(Nyquist 图谱), Nyquist 图谱由两部分组 成,分别为阻抗的实部与虚部。图 11a 中容抗弧的半 径反应了薄膜的耐腐蚀性能的强度,容抗弧的半径越 大,薄膜阻隔腐蚀液的能力越强,耐腐蚀性越好^[26]。 由 Nyquist 图可以观察到,随着 O 含量的增加,容抗 弧的半径逐渐增大,表明腐蚀反应的速率逐渐降低, 因而 ZrO₂薄膜具有较好的致密性,耐腐蚀性能优异, 这与极化曲线的测试结果相一致。





Fig. 11 Electrochemical impedance spectroscopy of coatings prepared at different oxygen flow rates

阻抗-频率谱图 11b 表明, 随着 O₂流量的增加, 低频区的阻抗值呈增长趋势。高频区的阻抗值与薄

膜和溶液的界面相关;低频区的阻抗值与基材和薄膜的界面相关。低频区的阻抗值是衡量膜层耐腐蚀

性能的重要指标,阻抗值越大,表明膜层的抵抗腐 蚀的能力增强。从图 11b 可以观察到,当 O₂ 流量 从 16 mL / min 增大至 40 mL / min 时,低频区的阻 抗模量从 1.041 41 MΩ • cm²增大至 100.155 MΩ • cm²。 这也充分表明,薄膜内部 O 含量的增加,使得薄膜 内部致密性增强,孔隙率降低,因而样品 C3 对不 锈钢基体起到良好的抗腐蚀防护作用。充分说明 了高温相 t-ZrO₂ 的生成有利于提高薄膜的致密 性,增强膜层的抗腐蚀性能,与文献报道结果^[27-28] 一致。

通过相角-频率谱图 11c 可以看到所有样品的曲 线是由两部分组成的,分别由低频区的半圆弧和高 频区的半圆弧合成,对应两个不同的时间常数。其 中,高频区的时间常数与电荷转移过程相关,低频 区的时间常数与腐蚀过程相关^[29]。低频区的相角随 着膜层内 O 含量的增加而增大,从而证明薄膜对腐 蚀过程形成的阻力不断增大^[30]。

根据 EIS 的曲线进行数据拟合,得到如图 12 所示的等效电路图。 R_s 为溶液电阻; R_f 为薄膜电阻, 表示薄膜对腐蚀液的阻隔能力; R_{ct} 为膜基界面处的 电荷转移电阻; C_f 为薄膜电容; Q_f 、 Q_{dl} (CPE,恒 相位元件)分别为薄膜的非理想电容、膜基界面处 电化学反应的非理想双电层电容^[31-32]。CPE 为恒相 位元件,是一种非理想电容,由于样品表面粗糙度 和均匀性的不同,被用来代替理想电容 C, $Q=Z_{cpe}=[Y(jw)^n)]^{-1}$, Z_{cpe} 是相位元件的阻抗, n 是指 偏离理想电容状态的指数, n=1 为理想电容, n=0 为纯电阻, n=-1 为电感^[33]。



图 12 不同 O₂流量下薄膜 EIS 拟合后的等效电路图

Fig. 12 Equivalent circuit diagram of different oxygen flow coating after EIS fitting

表 4 显示等效电路的电化学参数值,随着薄膜 内 O 含量的增加,电化学参数 R_f 、 R_{ct} 的值不断增大, 说明 t-ZrO₂ 的生成提高了薄膜的耐蚀性,这与 EIS 图谱中容抗弧半径增大、低频区阻抗值增加相一致。 充分表明样品 C3 对腐蚀溶液的阻隔能力较强,抗 腐蚀性能最佳。

表 4	NaCl	溶液中	EIS	数据的	的拟合	结果

 Table 4
 Fitting results for EIS data in NaCl solution

Samples	$R_{\rm s}/(\Omega \cdot {\rm cm}^2)$	$R_{\rm f}/\left(\Omega \cdot {\rm cm}^2\right)$	$R_{\rm ct}/({ m M}\Omega \cdot { m cm}^2)$	$C_{\rm f}/\left({\rm nF} \cdot {\rm cm}^{-2} ight)$	$Q_{\rm f} T / ({\rm nF} \cdot {\rm cm}^{-2})$	$Q_{\rm f} \cdot {\rm P} / ({\rm F} \cdot {\rm cm}^{-2})$	$Q_{\rm dl}$ -T / (μ F • cm ⁻²)	$Q_{\rm dl}$ -P/(F • cm ⁻²)
C1	2.378	12.78	0.861 94	29.124	-	-	3.584 6	0.894 71
C2	3.368	29.97	5.267 9	29.368	-	-	4.941 2	0.931 02
C3	2.585	241.60	145.8	-	145.84	1.086	0.102 82	0.933 18

 R_{s} : Solution resistance; R_{f} : Film resistance; R_{c} : Charge transfer resistance; C_{f} : Film capacitance; Q_{f} : Film capacitance; Q_{d} : Double layer capacitance.

3 结论

(1)利用 HiPIMS 技术通过对 O₂流量的控制, 调控薄膜成分和生长结构,快速制备高耐腐蚀性能 的致密 ZrO₂薄膜,系统研究 O 含量变化在膜层腐 蚀过程中的作用规律。

(2)薄膜微观结构的分析测试表明,O2流量对 薄膜的物相组成和生长结构有明显的影响作用。随 着O2流量的不断增大,m-ZrO2向t-ZrO2转化,t-ZrO2 的稳定存在能够有效阻止裂纹的发生,降低裂纹孔 隙等缺陷的产生率;同时薄膜生长结构由粗大的柱 状晶结构向致密的纳米晶结构转变,纳米颗粒的堆 叠有效阻止了腐蚀过程中裂纹的扩散,降低了腐蚀 速率,提高了涂层的耐腐蚀性能。

(3)对 ZrO₂薄膜耐腐蚀性能的研究显示,随 O₂流量的不断增大,薄膜的耐腐蚀性能显著提高。在 O₂流量为 40 mL/min 下制备的 0.5 μ m 的 ZrO₂薄膜具有 最低的自腐蚀电流密度、最高的腐蚀电位和击穿电位, 尤其是 I_{cor} 达到了 10⁻¹¹数量级,较不锈钢基体提高至 4 个数量级。同时,薄膜的硬度 H、弹性模量 E 达到 26.38 GPa、290.9 GPa。表明高致密性、低孔隙率的 ZrO₂薄膜具备良好的力学性能和耐腐蚀性能,能够为 不锈钢基体材料提供有效的防护作用。

参考文献

- BHAGYANATHAN C, KARUPPUSWAMY P, KRISHN ARAJ C. Investigation of zirconium coating by sol-gel processes on A216 steel[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 99(9-12): 2647-2657.
- [2] YEN S K, CHIOU S H, WU S J, et al. Characterization of electrolytic HA / ZrO₂ double layers coatings on Ti-6Al-4V implant alloy[J]. Materials Science & Engineering C, 2006, 26(1): 65-77.
- [3] KOUZNETSOV V, K MACÁK, SCHNEIDER J M, et al. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities[J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 122(2-3): 290-293.
- [4] 欧伊翔,潘伟,雷明凯. 深振荡磁控溅射复合沉积 CrN / TiN 超晶格薄膜的结构和性能[J]. 稀有金属材料 与工程, 2018, 47(S1): 330-334.
 OU Yixiang, PAN Wei, LEI Mingkai. Structure and properties of CrN / TiN superlattice films deposited by deep oscillating magnetron sputtering composite deposition[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(S1): 330-334. (in Chinese)
- [5] SØNDERBY S, AIJAZ A, HELMERSSON U, et al. Deposition of yttria-stabilized zirconia thin films by high power impulse magnetron sputtering and pulsed magnetron sputtering[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 240: 1-6.
- [6] VLČEK J, REZEK J, HOUŠKA J, et al. Benefits of the controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering of stoichiometric ZrO₂ films[J]. Vacuum, 2015, 114: 131-141.
- [7] LIU Y H, WANG P C, LIN L H, et al. Antiferroelectric titanium-doped zirconia thin films deposited via HiPIMS for highly efficient electrocaloric applications[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 41(6): 3387-3396.
- [8] 管昊, 贡湘君, 刘荣, 等. 不同晶型结构纳米 ZrO₂ 的 稳定化制备[J]. 材料研究学报, 2014, 28(2): 139-143.
 GUAN Hao, GONG Xiangjun, LIU Rong, et al. Stabilization of Nano-ZrO₂ with different crystal structures[J]. Journal of Materials Research, 2014, 28(2): 139-143. (in Chinese)
- [9] REDDY C V, REDDY I N, SHIM J, et al. Synthesis and structural, optical, photocatalytic, and electrochemical properties of undoped and yttrium-doped tetragonal ZrO₂ nanoparticles[J]. Ceramics International, 2018, 44(11):

12329-12339.

- [10] LI X M, DENG J X, GE D L, et al. Rapid crystallization of electrohydrodynamically atomized ZrO₂ thin films by laser annealing[J]. Applied Surface Science, 2020, 510(C): 145510-145510.
- [11] 张新宇. 直流、射频磁控溅射制备 Al₂O₃ 薄膜工艺探索 及其性能的研究[D]. 太原: 中北大学, 2017.
 ZHANG Xinyu. Study on the process and properties of Al₂O₃ thin films prepared by DC and RF magnetron sputtering[D]. Taiyuan: North University of China, 2017. (in Chinese)
- [12] VERMA M, KUMAR V, KATOCH A. Synthesis of ZrO₂ nanoparticles using reactive magnetron sputtering and their structural, morphological and thermal studies[J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 212: 268-273.
- [13] 韩克昌. 电弧离子镀过渡金属氮化物硬质薄膜的成分 设计基础研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
 HAN Kechang. Basic research on composition design of transition metal nitride hard films by arc ion plating [D].
 Dalian: Dalian University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [14] 彭塞奥, 王天齐, 金克武, 等. 溅射功率对二氧化锆薄 膜结构及力学性能的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(10): 3133-3138, 3144.
 PENG Saiao, WANG Tianqi, JIN Kewu, et al. Effect of sputtering power on microstructure and mechanical properties of zirconia thin films[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(10): 3133-3138, 3144. (in Chinese)
- [15] 王金清,刘晓红,单小东,等.ZrO₂薄膜的力学性能和 摩擦学性能研究[J].材料科学与工程学报,2004,22(5): 669-673.

WANG Jinqing, LIU Xiaohong, SHAN Xiaodong, et al. Study on mechanical and tribological properties of ZrO2 thin films[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2004, 22(5): 669-673. (in Chinese)

- [16] BERNARD O, HUNTZ A M, ANDRIEUX M, et al. Synthesis, structure, microstructure and mechanical characteristics of MOCVD deposited zirconia films[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(10): 4626-4640.
- [17] 薛旭斌. 正偏压作用下离子复合沉积 ZrO₂ 薄膜的结构 与力学性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
 XUE Xubin. Structure and mechanical properties of ZrO₂ films deposited by ion composite under positive bias Pressure[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007. (in Chinese)

- [18] 许文举, 鞠鹏飞, 李红轩, 等. O₂ / Ar 流量比及退火对 氧化锆薄膜结构及摩擦学性能的影响[J]. 中国表面工 程, 2020, 33(5): 65-74.
 XU Wenju, JU Pengfei, LI Hongxuan, et al. Effect of O₂ / Ar Flow ratio and annealing on structure and tribological properties of zirconia thin films[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(5): 65-74. (in Chinese)
- [19] MATTHEWS A, FRANKLIN S, HOLMBERG K.Tribological coatings: Contact mechanisms and selection[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2007, 40(18): 5463-5475.
- [20] MUSIL J, JIROUT M. Toughness of hard nanostructured ceramic thin films[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(9-11): 5148-5152.
- [21] LI J L, ZHANG S, LI M . Influence of the C₂H₂ flow rate on gradient TiCN films deposited by multi-arc ion plating[J]. Applied Surface Science, 2013, 283: 134-144.
- [22] 魏克俭,薛文斌,曲尧,等. 锆微弧氧化表面处理技术 研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 11-23.
 WEI Keijian, XUE Wenbin, QU Yao, et al. Research progress in surface treatment technology of zirconium micro-arc oxidation[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 11-23. (in Chinese)
- [23] SHIN D Y, KIM K N, NAM I T, et al. Improvement of corrosion resistance of stainless steel by ZrO₂-SiO₂ sol-gel coatings[C]//7th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design. Materials Science Forum, 2006, 545(510-511): 442-445.
- [24] MALINOVSCHI V, MARIN A, NEGREA D, et al. Characterization of Al₂O₃ / ZrO₂ composite coatings deposited on Zr-2.5Nb alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. Applied Surface Science, 2018, 451(Sep.1): 169-179.
- [25] GARG N, BERA S, VELMURUGAN S. Effect of coating thickness and grain size on the electrochemical properties of hydrothermally deposited nano-ZrO₂ coatings on stainless steel surface[J]. Thin Solid Films, 2018, 670: 60-67.

- [26] ZHANG X G. Corrosion and electrochemistry of zinc[J]. Corrosion in Soil, 1996, 10: 305-314.
- [27] CHEN Y, NIE X, NORTHWOOD D O. Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings on a Zr-2.5Nb alloy using high temperature / pressure autoclave and tribological tests[J]. Surface and Coating Technology, 2010, 205(6): 1774-1482.
- [28] VAKILIFARD M, MAHMOODI M J. Dynamic moduli and creep damping analysis of short carbon fiber reinforced polymer hybrid nanocomposite containing silica nanoparticle-on the nanoparticle size and volume fraction dependent aggregation[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 167: 277-301.
- [29] DAN L, YING L, LIU X, et al. Corrosion behavior of Ti₃AlC₂ in NaOH and H₂SO₄[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(15): 3227-3234.
- [30] YEH T H, LIN R D, CHERNG B R, et al. Effects of sputtering mode on the microstructure and ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia films[J]. Journal of Crystal Growth, 2018, 489: 57-62.
- [31] TIAN W L, MENG F D, LIU L, et al. The failure behaviour of a commercial highly pigmented epoxy coating under marine alternating hydrostatic pressure[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 82: 101-112.
- [32] JIANG M Y, WU L K, HU J M, et al. Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Part 1: Improved corrosion performance[J]. Corrosion Science, 2015, 92: 118-126.
- [33] CAO Y W, GUO C S, WU D T, et al. Synthesis and corrosion resistance of solid solution Ti₃(Al_{1-x}Si_x)C₂[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 867: 159126.

E-mail: 1925213021@qq.com.

廖斌(通信作者),男,1981年出生,博士,教授,博士研究生导师。 主要研究方向为材料表面改性。 E-mail: liaobingz@bnu.edu.en.

作者简介: 孙丽, 女, 1996 年出生, 硕士。主要研究方向为金属材料 表面改性。