doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.03.007

非平衡磁控溅射 CrTiAlN 涂层的耐腐蚀性能*

李 潇,施 雯,张 健,陈智勇

(上海大学 材料科学与工程学院,上海 200072)

摘 要:采用非平衡磁控溅射技术,在 304 不锈钢表面沉积 CrTiAIN 硬质涂层,测定和研究涂层组织结构和耐腐蚀性 能,探索提高奥氏体不锈钢表面性能和耐腐蚀性能的可能性。基于奥氏体不锈钢在含氯离子酸和非氧化性酸中缺乏足 够抵抗力的特点,腐蚀介质选用了 0.5 Mol/L 的 NaCl 水溶液。结果表明 CrTiAIN 涂层试样表现了优异的表面性能和耐 腐蚀性能,特别是对于提高 304 不锈钢耐点蚀的能力有很大作用。 关键词: 非平衡磁控溅射; PVD; CrTiAIN; 腐蚀

中图分类号: TG174.4; TG178 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2010)03-0033-05

The Corrosion Resistance Properties of CrTiAlN Coating by Unbalanced Magnetron Sputtering

LI Xiao, SHI Wen, ZHANG Jian, CHEN Zhi-yong

(School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072)

Abstract: In this paper, CrTiAlN coating has been deposited on 304 stainless steel surface using an unbalanced magnetron sputtering technology. Coated surface properties and corrosion resistance are characterized with a view to explore the possibility of improvement in performance. Considering the austenitic stainless steel in the chlorine ion and non-oxidizing acid in the absence of sufficient acid resistance characteristics, 0.5 Mol/L of NaCl aqueous solution was selected as a corrosion medium. The results show that the coated CrTiAlN sample exhibits excellent surface properties and corrosion resistance, especially plays a significant role in the ability for improving the pitting resistance of 304 stainless steel. **Key words:** unbalanced magnetron sputtering; PVD; CrTiAlN; corrosion

They words: unbalanced magnetion spattering, 1 vD, errinni, con

0 引 言

当不锈钢被暴露在气态或液态的环境中时,其 表面会形成一层薄而致密的氧化层以阻止腐蚀性 气体或溶液更进一步地渗透到表面以下的金属基 体中^[1],由此提高其耐腐蚀性能。在所有不锈钢钢 种中,AISI 304是最常用的钢种。它由奥氏体基体 构成,且在大气与大多数氧化性酸介质中拥有良好 的耐蚀性。但是,在含氯离子酸与非氧化性酸中, AISI 304不锈钢缺乏足够的腐蚀抵抗力,这也是该 种不锈钢的主要缺陷之一^[2,3]。

目前,物理气相沉积 (PVD)^[4,5]技术在金属表 面制备各种薄而致密的涂层 (大多数为氮化物或碳 化物)是改善这种缺陷最为有效的手段之一。

收稿日期: 2010-04-27 基金项目: *上海市大学生创新基金 (CXSJ07-003) 作者简介: 李潇(1987--),男(汉),云南昆明人,硕士生。 PVD技术主要分为3大类:蒸发镀膜、离子镀 膜和溅射镀膜。基于这几种涂覆工艺较低的温度要 求,且可将任意固相沉积到所有类型的材料表面等 特点使得PVD技术越来越开发应用于沉积硬质耐 蚀、耐磨涂层的制备工艺中。因此,为了扩大AISI 304不锈钢在化学介质中的适用性,文中采用了非 平衡磁控溅射技术在304不锈钢表面制备CrTiAIN 多元复合涂层^[6],采用SEM、超景深显微镜等设备 对CrTiAIN涂层组织进行了观察,并应用阳极极化 电位法研究了该涂层在NaCl介质中的耐腐蚀性能。

1 试验方法

试验中,将普通商用AISI 304不锈钢按MEC-16 电化学工作站所用夹具加工为30 mm×7 mm× 3 mm和30 mm×10 mm×6 mm 两种规格试样,内 耗试样尺寸为1 mm×10 mm×55 mm,其化学成分 如表1所示。试样经研磨与抛光后,在酒精中超声 波清洗,用去离子水冲洗后热风吹干。采用浙江汇 锦梯尔镀层科技有限公司的Teer UDP650/4型系统 在真空度 < 4×10⁻³Pa,沉积气压为5.33×10⁻³ Pa (4.0×10^{-5} Torr)条件下沉积CrTiAlN涂层。沉积工艺 为:在-450 V偏压下Ar⁺清洁表面,在-60 V偏压下 启用Cr靶沉积Cr底层,然后逐渐通入氮气至80 % OEM (光发射控制)沉积CrN层,再逐渐启用Ti、 Al金属靶和氮气 (60 % OEM) 沉积梯度CrTiAlN 涂层。

表 1 304 不锈钢的化学成分 Table 1 The composition of 304 stainless steels

化学 元素	С	Cr	Ni	Ti	Mn	Si	Р	S
质量分 数/ %	0.084	17.31	8.03	0.31	1.83	0.805	0.031	0.03

采用HITACHS-570扫描电子显微镜(SEM) 观察和分析涂层横截面形貌,并确定涂层厚度。采 用 D/max2550-18 kw型X射线衍射仪分析PVD CrTiAlN涂层的相结构。试验条件:Cu靶,电压40 kV,电流300 mA。采用HX-1000显微硬度仪测定 不同载荷下(0.1 N, 0.25 N, 0.5 N, 1 N, 3 N, 5 N 和 10 N)表面显微硬度值(每个载荷所对应的硬度值 为5个点的算术平均值)。然后采用LMA-1型多功 能低频力学谱仪分别测定基体和涂层的内耗-温度 谱,并应用Su等^[7]提出的薄膜内耗公式尝试计算涂 层与基体间的结合力大小。

阳极极化曲线试验采用MCP-1型电化学测试 系统,未涂覆试样与涂层试样放置于室温0.5 M的 NaCl溶液中,饱和甘汞电极(SCE)用作参比电极, 石墨电极用作辅助电极,试样表面积为0.6 cm²,先 测出试样稳定后的自腐蚀电位,再以50 mV/min的 速度进行阳极极化扫描。

2 试验结果与分析

2.1 涂层表面性能分析

图1与图2分别为CrTiAlN沉积膜SEM横截面形 貌和XRD衍射峰。该涂层呈轻微的柱状晶组织,且 与基体紧密结合,其厚度约为2 μm (见图1)。XRD 衍射谱(图2)显示,(Cr, Ti, Al)N晶体衍射谱类似于 面心立方CrN晶体结构 (晶体点阵常数a=0.414 nm, 参照XRD卡),在(111),(200),(222)面显示出明显的 衍射峰,其中(111)衍射峰强度最为强烈,但晶格常数略有增大(a=0.418 nm)。由此可见,CrTiAlN涂层 主要由面心立方结构的多晶组成。能谱分析(图3) 结果显示,涂层中含Cr约75 %,含Ti约9 %,含Al 约6 %。含N约9 %,微量Fe(1 %)来自于基体。图4 为304不锈钢及磁控溅射CrTiAlN涂层表面硬度和载 荷曲线,图中数据为5次测量的平均值。在0.25 N小 载荷作用下,涂层试样表面显微硬度为817 HV_{0.25N}, 远远高于未处理的304不锈钢的硬度200 HV_{0.25N}。



图 1 CrTiAlN 涂层横截面形貌 Fig.1 A cross-section morphology of CrTiAlN coating



Fig.2 XRD patterns of CrTiAlN coatings



图 3 CrTiAlN 涂层表面 EDS 谱 Fig.3 EDS spectra of CrTiAlN coatings



图 4 不同载荷下的 CrTiAlN 涂层表面显微硬度 Fig.4 Suface microhardness of CrTiAlN coatings with different loads

2.2 涂层和基体内耗

Su等^[7]提出了一种计算涂层结合力的方法如下 式: $(2 - (2 - (3r^2 r + r + r))(d - r))$

$$\frac{f_c^2 - f_s^2}{f_s^2} = \left(\frac{3\Gamma^2 E_f}{E_s} - \frac{\rho_f}{\rho_s}\right) \left(\frac{d_f}{d_s}\right)$$

其中, Γ为0~1变量, 0为无结合力, 1为完美结 合状态。下标c, s和f分别代表基体和涂层复合结构、 基体和涂层; ρ为密度, f为摆动频率, E为杨氏模 量。d_i和d_s分别为涂层厚度和基体厚度。

图5和图6显示的是基体和涂层的内耗值、杨氏 模量在0至300 ℃温度范围内的变化值。可以看到对 于304不锈钢,在25 ℃到100 ℃间的内耗峰根据其 他研究^[8,9]推测为一个奥氏体相中的位错弛豫过程, 而150 ℃到200 ℃间的内耗峰根据Colorado等人的 研究^[10,11]推测为马氏体相中溶质原子的弛豫所导 致的(马氏体来源于在冷变形加工过程中形变诱发 的γ→α'转变)。

图6中304基体/CrTiAlN试样150 ℃到200 ℃间 的内耗峰对应于图5中该温度下基体的内耗峰,但 由于涂层的影响使得内耗峰有所减弱。与图5不同 的是,Colorado等人提出^[10,11],由于沉积过程中造 成了涂层与基体间的过渡层产生了大量的位错,从 而在界面处形成一个"Damage Zone"。这就导致了 由位错弛豫影响的25 ℃到100 ℃间的内耗峰大大 加强。随内耗值的增加,从而使得涂层与基体间的 结合力由于位错的增殖而加强。

2.3 NaCl溶液的极化测试 图7为304不锈钢试样与CrTiAlN涂层试样的极



图 5 304 基体的内耗值 Q⁻¹和杨氏模量 E 在内耗仪中的计 算值

Fig.5 Internal friction Q^{-1} and Young's modulus E of substrate AISI 304 measured in a vibrant-reed instrument



图 6 304 基体/CrTiAlN 的内耗值 Q^1 和杨氏模量 E 在内 耗仪中的计算值

Fig.6 Internal friction Q^{-1} and Young's modulus E of 304 stainless steel and CrTiAlN coating measured in a vibrant–reed instrument



图 7 304 不锈钢及 CrTiAlN 涂层的阳极极化曲线 Fig.7 Anodic polarization curves of 304 stainless steel and CrTiAlN coating samples

化曲线。试样经PVD处理后, *E*_{corr}由-155 mV(304 不锈钢)提高到-136 mV(CrTiAlN), 当外加电压达 到633 mV时, 涂层失去保护作用而破坏, 而304不

锈钢试样在外加电压到达465 mV左右时,钝化膜因 失效而迅速增大^[12,13],自腐蚀电流较CrTiAlN涂层 试样大了1个数量级。结果表明CrTiAlN涂层在NaCl 溶液中表现了较好的耐腐蚀性能^[14]。

图8为极化扫描试验后两种试样在超景深显微 镜下的表面形貌。可见,未镀层试样表面出现了明 显的点蚀失效^[15],而CrTiAlN涂层试样表面形貌较 为光滑平整。值得注意的是当试验电压小于600mV 时,CrTiAlN涂层表现出优异的耐蚀性能,随之电 压增加,腐蚀电流明显增大。这可能归因于氯离子 与CrTiAlN涂层缺陷^[16]的外加相互作用所导致。随 着试验时间的增加,越来越多的氯离子通过这些缺 陷(如图9所示)进入到涂层中并去离子化而转变成 质子,从而形成大量的阳极区域^[17],使基体材料或 者涂层与基体之间的过渡层暴露出来,成为腐蚀的 快速通道,最后导致涂层的失效^[18,19]。



图8 腐蚀表面的形貌 (a) 304不锈钢试样 (b) CrTiAlN涂 层试样

Fig.8 Corrosion surface morphology (a) 304 substrate sample (b) CrTiAlN coating sample

3 结 论

(1)用非平衡磁控溅射技术在304不锈钢表面 制备PVD CrTiAlN涂层,其表面均匀、光滑、致密, CrTiAlN涂层主要以{111}为择优取向,由CrN型面



图 9 CrTiAlN 试样涂层缺陷处腐蚀形貌 Fig.9 Defect regions corrosion surface morphology of CrTiAlN coating

心立方结构的多晶组成。

(2) 涂层显著地提高了304不锈钢表面显微硬 度,基体和涂层间显示出较好的结合力。

(3) 在一些含Cl(Cl)的化学水溶液中(如 NaCl), CrTiAlN涂层拥有很好的耐蚀能力,相对 于奥氏体不锈钢,有效地提高了耐氯离子点蚀的能 力。但如何减少涂层制备过程中所带来的缺陷,仍 需对其磁控溅射工艺进一步优化和发展。

致 谢:

浙江汇锦梯尔镀层科技有限公司为本试验提 供Teer UDP650/4型非平衡磁控溅射设备。

参考文献:

- [1] 李金桂. 防腐蚀表面工程技术 [M]. 化学工业出版 社, 2003. 2-10.
- [2] 程海东. 304 不锈钢在含 Cl-模拟循环冷却水中点蚀和 应力腐蚀敏感性的研究 [D]. 北京:北京化工大学. 2008.
- [3] Yang Q, Cai F, Zhao L R, et al. Improving corrosion resistance of CrTiAlN coating by post-deposition treatments [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 203: 606-609.
- [4] Huang Z P, Sun Y, Bell T, et al. Faction behavior of TiN, CrN and (TiAl)N coatings [J]. Wear, 1994, 173:13-20.
- [5] 熊兆奎. 沉积参数对磁控溅射 Cr-N 膜相结构的影响[J]. 薄膜科学与技术 1994, 7(1): 2.
- [6] Shicai Yang. Properties and performance of CrTiAlN multilayer hard coatings deposited using magnetron sputtering ion plating [J]. Surface Engineering, 2002, 18(5): 391-396.
- [7] Su Q, Hua S, Wutting M. Nondestructive dynamic

evaluation of thin NiTi film adhesion [J]. Adhes. Sci. Technol. 1994, 8(6): 625-633.

- [8] Talonen J, Hänninen H, Damping properties of austenitic stainless steels containing strain–induced martensite [J]. Metall. Mater. Trans. A, 2004, 35: 2401-2406.
- [9] Quiroga J, Ghilarducci A, Mondino M, et al. Anelastic behavior of cold rolled 304 L stainless steel [J]. J. Phys. (Paris), 1985, 10: 661-664.
- [10] Colorado H A, Ghilarducci A A, Salva H R, et al. Damage zone produced by the bombardment of stainless steel using Ti nitride PVD coatings [J]. Applied Surface Science, 2007, 254: 201-206.
- [11] Colorado H A, Velez J, Salva H R. et al. Damping behavior of physical vapor-deposited TiN coatings on AISI 304 stainless steel and adhesion determinations [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 442: 514-518.
- [12] 程海东. 304 不锈钢在含 Cl-模拟循环冷却水中点蚀 和应力腐蚀敏感性的研究 [D]. 北京:北京化工大 学. 2008.
- [13] Yang Q, Zhao L R, Cai F, et al. Wear, erosion and corrosion resistance of CrTiAlN coating deposited by magnetron sputtering [J]. Surface & Coatings Technology 2008, 202: 3886-3892.
- [14] Shicai Yang. Properties and performance of CrTiAlN multilayer hard coatings deposited using magnetron sputtering ion plating [J]. Surface Engineering, 2002, 18(5): 391-396.
- [15] 孙道明, 蒋益明, 高娟, 等. 不锈钢点蚀花边盖脱落 与稳定生长 [J]. 郑州大学学报, 2009, 30(1): 70-74.
- [16] 严少平,孙雅琴,段冰,等.非平衡磁控溅射 CrTiAlN 镀层摩擦学性能分析 [J]. 安徽理工大学学 报,2006,26(4):92-96.
- [17] Frankel G S. Pitting Corrosion of metals [J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(6): 2186-2198.
- [18] Jehn H A. Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating–substrat systems. Surf Coat Technol, 2000, 125: 212-217.
- [19] 曾初升. 316L 不锈钢腐蚀性能电化学研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.

作者地址: 上海市延长路 149 号 上海大学 200072 材料科学与工程学院

Tel: 13917530593 E-mail: jiao_8764@shu.edu.cn

(上接第 32 页)

下,形成了连续的含硼元素的沉积膜,同时与摩擦 副发生了物理或化学吸附作用。在摩擦力和热等因 素的作用下,纳米硼酸钙和摩擦副发生了摩擦化学 作用,生成了 B₂O₃、FeB、Fe₂O₃和 CaO 等物质, 组成了一层抗磨减摩膜,进而使得含有纳米硼酸钙 润滑油表现出优良的抗磨减摩性能。

3 结 论

(1)通过纳米粒子的制备过程和调油工艺的结合,得到一种制备含纳米硼酸钙润滑油的新工艺。

(2)新工艺条件下含纳米硼酸钙润滑油具有良好的分散性、稳定性,且表现出更好的抗磨减摩性能。

(3)含纳米硼酸钙润滑油良好的抗磨减摩性 能,源于纳米硼酸钙在基础油中的良好分散,使得 在摩擦过程中,能够在表面形成一层连续的含硼元 素的沉积膜。

参考文献:

- 乔玉林,徐滨士,等.含氮化合物修饰的超细无机 硼酸盐润滑油添加剂的结构和性能 [J].无机材料 学报,1998,13(1):122-126.
- [2] 王汝霖. 润滑剂摩擦化学 [M]. 北京: 中国石化出版, 1994: 249-252.
- [3] Yu D Q, Xue D. Bond analyses of borates from the inorganic crystal structure database [J]. Acta Crystallogr. B. 2006, B26: 702-706.
- [4] Xue D, Betzler K, Hesse H. Chemical-bond analysis of the nonlinear optical properties of the borate crystals LiB₃O₅, CsLiB₆O₁₀, and CsB₃O₅ [J]. Appl. Phys. A. 2002, 74: 779-782.
- [5] Tian Y M, Guo Y P, Jiang M, et al. Synthesis of hydrophobic zinc borate nanodiscs for lubrication [J]. Materials Letters, 2006, 60: 2511-2515.
- [6] Ding X F, Zhao J Z, Liu Y H, et al. Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene via surface grafting and in situ emulsion polymerization [J]. Materials Letters, 2004, 58: 3126-3130.
- [7] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E. Handbook of X-ray photoelectron spectroscope [M]. Perkin–Elmer corporation, USA, 1979.

730060

作者地址: 兰州市西固区玉门街 369 号 Tel: 139 9316 1297

E-mail: lijiusheng_rhy@petrochina.com.cn