

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180928001

N含量对ZrCuAl(N)涂层结构及抗腐蚀性能的影响

吴玉美^{1,2}, 葛芳芳², 黄峰², 王刚¹

(1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室, 宁波 315201)

摘要: 采用磁控溅射方法在ZrCuAl非晶涂层中掺杂不同含量N, 采用X射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、原子力显微镜等对涂层的显微结构进行表征, 采用纳米压痕仪、显微硬度仪、划痕仪评估涂层的力学性能, 通过极化试验评估涂层的抗腐蚀性能。结果表明, N掺杂可将涂层的硬度提高约3倍, 弹性模量提高约2倍, 结合力从1.51 N增加到22.76 N, 但涂层的韧性有所下降。同时, N掺杂可使涂层发生钝化现象, 提高涂层的耐腐蚀能力。当掺杂N原子数分数为35.8%时, 涂层经极化试验后无点蚀现象, 表面保持良好的形貌, 无腐蚀迹象。因此, 一定含量的N掺杂能同时提高Zr基非晶涂层的力学性能和耐蚀能力。

关键词: N含量; ZrCuAl(N)涂层; 磁控溅射; 力学性能; 耐蚀性; 钝化

中图分类号: TG174.444; TG178

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)01-0053-10

Effects of N Content on Microstructure and Anticorrosion Behavior of ZrCuAl(N) Coating

WU Yumei^{1,2}, GE Fangfang², HUANG Feng², WANG Gang¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: Different N content were added into the ZrCuAl amorphous coating by magnetron sputtering. X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and atomic force microscopy were performed to analyze the microstructure of the coatings. Meanwhile, the mechanical properties of the coatings were measured by nanoindentation, scratch tester as well as microhardness tester, and the corrosion behaviors of the coatings were evaluated by polarization experiments as well as salt spray tests. The results show that the hardness and elastic modulus of ZrCuAlN coatings increase by about 3 times and 2 times, respectively, and the adhesive strength increases from 1.51 N to 22.76 N; however, the toughness decreases slightly. Moreover, the coatings containing N atom occur passivate behavior and have better pitting resistance. When the N content is 35.8%, the coating does not exhibit pitting behavior after the polarization test, and the surface maintains good morphology without signs of corrosion. Therefore, a certain amount of N addition can simultaneously improve the mechanical properties and corrosion resistance of zirconium-based amorphous coatings.

Keywords: N content; ZrCuAl(N) coatings; magnetron sputtering; mechanical property; anticorrosion behavior; passivation

收稿日期: 2018-09-28; 修回日期: 2019-01-10

通信作者: 黄峰(1973—), 男(汉), 研究员, 博士; 研究方向: PVD 硬质防护涂层; E-mail: huangfeng@nimte.ac.cn

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC1400605); 浙江省重点研发计划(2017C01001)

Fund: Supported by National Key R&D Plan of China (2016YFC1400605) and Science and Technology Plan of Zhejiang Province (2017C01001)

引用格式: 吴玉美, 葛芳芳, 黄峰, 等. N含量对ZrCuAl(N)涂层结构及抗腐蚀性能的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(1): 53-62.

WU Y M, GE F F, HUANG F, et al. Effects of N content on microstructure and anticorrosion behavior of ZrCuAl(N) coating[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(1): 53-62.

0 引言

通过物理气相沉积法制备的非晶涂层, 由于其独特的性质, 相关研究日益增多。其中, Zr 基非晶涂层具有光滑表面、结构致密、无柱状晶等特征, 表现出良好的耐腐蚀能力^[1-2], 能有效阻断腐蚀介质对钢结构材料的侵蚀, 可用于生物移植、牙齿种植体、医疗器械、食品加工等。但是, Zr 基非晶涂层的力学性能较低(硬度一般低于 10 GPa)^[3-5], 并且在含 Cl⁻ 溶液中易发生点蚀^[6-8], 这极大地限制了其被广泛应用。

研究表明, 通过成分控制可以提高 Zr 基非晶涂层的力学性能。例如, Lee 等^[3]通过在 Zr-Cu 非晶涂层加入 Ni, Al 原子, 可将涂层的硬度从 5.2 GPa 提高到 8.2 GPa。Chen 等^[4]在 Zr-Cu-Al-Ag 非晶涂层中加入一定量的 Ta 成分, 其硬度、膜基结合能力与不加 Ta 相比, 可分别提高到 1.6 倍和 3.3 倍。之后, 研究人员进一步发现, 尤其是掺杂适量的 C、Si、B、N 等类金属原子时, 能够实现 Zr 基非晶涂层力学性能与抗腐蚀性能的大幅度提升。掺杂原子数分数为 7.1% 的 N 后, Zr-Ni-Al-Si-O 非晶涂层的硬度和弹性模量可分别达 10 GPa 和 225 GPa^[9]。通过掺杂, Zr-Cu-Al-Ag-Ta-N^[10], Zr-Cu-Ni-Al-N^[11] 非晶涂层也可获得与 Fe 基非晶涂层相等的极高力学性能(H: 约 11.0 GPa)。Musil 在 Zr-Cu 非晶涂层中掺杂不同含量的 N 元素, 涂层硬度最高可达 25.4 GPa。Huang 等^[12]利用 N 等离子体浸没离子注入(N-PIII)技术, 在 Zr-Cu-Fe-Al 块体非晶表面生成一层包含 ZrO₂/ZrN/Zr(N,O) 的氧化物层(约 15 nm), 将其在模拟人体体液中的点蚀电位(E_{pit})从 0.787 V 提高到 1.311 V, 有效提高抗腐蚀能力。Lee 等^[13]通过在 Zr-Cu-Al-Ag 非晶涂层中掺杂原子数分数为 14.6% 的 N, 把涂层的腐蚀电位从 -0.325 V 提高到 -0.170 V, 腐蚀电流密度从 10.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 降低到 4.9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

将适量的 N 元素掺杂进入涂层中, 可使涂层具备高硬度、高抗腐蚀性能的潜力^[14], 在学术研究和工程应用中有重要意义。Zr-Cu-Al 非晶涂层是一种在工程应用发面很有潜力的涂层, 通过文献调研, 掺杂 N 原子可改变其结构, 从而进一步影响其力学性能及抗腐蚀性能等。文中通过磁控溅射方法制备不同 N 含量的 ZrCuAl(N) 非晶涂

层, 并对不同成分的涂层进行了微结构、机械性能和耐蚀行为等对比研究。结果表明, N 原子的掺杂可使 Zr-Cu-Al 涂层中出现 ZrN 晶粒, 结构发生转变, 同时极大的增强其力学性能和抗腐蚀性能, 能为不锈钢基底提供良好的保护。

1 试验

1.1 样品制备

采用双靶磁控溅射系统制备不同 N 含量的 Zr-Cu-Al(N) 涂层, 该系统的示意图见图 1。左靶为 Zr 靶(纯度 99.99%), 由射频电源(300 W, Comdel CV-1000, 81 MHz)驱动。右靶为 ZrCuAl 合金靶(Zr: ~59.8%, Cu: ~31.4%, Al: ~8.9%, 纯度 99.99%), 由直流电源(300 W, AE Pinnacle Plus+5/5)驱动。在基底上施加 -10 V 的直流偏压, 但无加热处理。沉积腔室内的背底真空优于 5×10^{-5} Pa; 沉积过程中的溅射气体为 Ar/N₂ 混合气体, 总气压约 0.5 Pa, 总流速约 32 sccm。通过调节 Ar 和 N₂ 气体流量获得 3 种不同 N 含量的涂层。试验采用 3 种基底材料: (100) 硅片、康宁玻璃片、表面抛光的 304 不锈钢(30 mm×20 mm×1.5 mm)。试验前, 将基底在丙酮、酒精和去离子水中分别超声 10 min, 然后用氮气吹干, 保证基底清洁性。

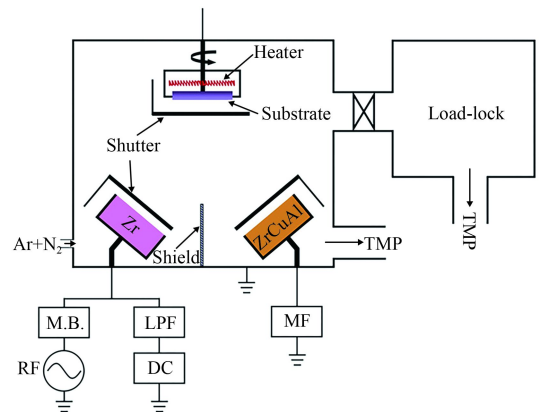


图 1 双靶磁控溅射系统示意图^[15]

Fig.1 Schematic diagram of double target magnetron sputtering system^[15]

1.2 结构表征及性能测试

利用与 Hitachi S4800 扫描电子显微镜(SEM)配套的能谱(EDX)仪测量涂层的成分含量, 使用标准 ZAF 方法进行校正。采用 Bruker D8 型 X 射线衍射(XRD)仪分析涂层的相结构, 测试采用 Cu

K α 线和 θ/θ 模式。使用 FEI Tecnai F20 透射电子显微镜对涂层的截面进行观察, 加速电压为 200 kV。同时, 利用拉曼光谱分析仪 (Renishaw plc, UK) 分析涂层的成分, 激发光源为 He-Cd 激光器 (波长 532 nm), 采用垂直入射-背散射模式。通过 Kratos Axis ULTRA DLD XPS 系统 (XPS) 测定涂层的表面化学状态。用 2 kV Ar⁺ 离子清洗样品 5 min, 然后以 0.1 eV 的步长记录 Zr 3d 的光谱。通过将 C1s 峰设定为 284.8 eV 来进行矫正。使用 Kratos Vision Processing 软件 (版本 2.2.7) 对数据进行分析。分别采用 Hitachi S4800 扫描电子显微镜 (SEM) 和原子力显微镜 (AFM, ASIT-NT Smart SPMIN 1000) 进行涂层的截面/表面形貌结构观察。原子力显微镜探针运动模式为轻敲模式, 扫描范围为 5 μm \times 5 μm 。

在室温条件下, 采用 MTS-NANO G200 型 (压头为 Berkovich) 纳米压痕仪对涂层进行硬度测试。为了减少基底对涂层硬度的影响, 设定压入深度为涂层厚度的 10% (3 种涂层压入深度均为 280 nm)。通过 Oliver-Pharr 方法分析加载卸载曲线得到硬度和弹性模量, 其中计算弹性模量时取泊松比为 0.18。采用 MVS-1000D1 型的自动转塔数显显微硬度仪对涂层进行抗裂纹的定性评估, 载荷为 100 g 或 500 g, 并对压痕形貌进行扫描电子显微镜 (Hitachi S4800) 观察。使用 CSM Revetest 划痕测试仪 (CSM Instruments, Switzerland) 进行划痕测试, 其中金刚石压头 (Rockwell) 的尖端半径为 200 μm 。压头以 0.05 mm/s 的速度移动, 线

性加载速率在 60 s 内为 0~30 N。

利用电化学工作站 (Modulab, Solartron, USA), 在质量分数为 3.5% 的 NaCl 电解质溶液中, 对涂层的耐腐蚀性能进行表征。电解槽是三电极体系, 待测涂层为工作电极, Pt 片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 测试面积为 0.20 cm²。测试前, 涂层样品首先在电解质溶液中浸泡 60 min, 使电解质溶液能充分浸润涂层样品。极化曲线测试电位范围 -1.5~1.2 V, 电位扫描速率为 1.0 mV \cdot s⁻¹。根据极化曲线获得腐蚀电位 (E_{corr})、腐蚀电流密度 (I_{corr})、点蚀电位 (E_{pit})。电化学阻抗谱 (EIS) 的测量频率范围为 10⁻²~10⁵ Hz。电化学试验后, 采用扫描电子显微镜 (EVO18) 对极化区域进行观察。

2 结果与讨论

2.1 成分结构与分析

3 种 ZrCuAl(N) 涂层的化学成分见表 1。S1、S2 和 S3 涂层中 N 原子的原子数分数分别为 0%、28.6% \pm 2.2% 和 35.8% \pm 2.0%。图 2 为涂层的 XRD 图谱和 Raman 图谱。S1、S2 涂层的 XRD 图谱均只由一个宽的衍射峰组成 (31 $^{\circ}$ ~41 $^{\circ}$), 无明显

表 1 ZrCuAl(N) 涂层的化学成分

Table 1 Chemical composition of the ZrCuAl(N) coatings					
Sample ID	N ₂ flow rate/ (mL \cdot min ⁻¹)	Composition, a/%			
		Zr	Cu	Al	N
S1	0	67.6 \pm 0.9	25.3 \pm 0.8	7.2 \pm 0.5	0
S2	1	47.7 \pm 1.6	18.6 \pm 0.5	5.3 \pm 0.3	28.6 \pm 2.2
S3	4	39.0 \pm 1.1	18.0 \pm 0.7	7.2 \pm 0.5	35.8 \pm 2.0

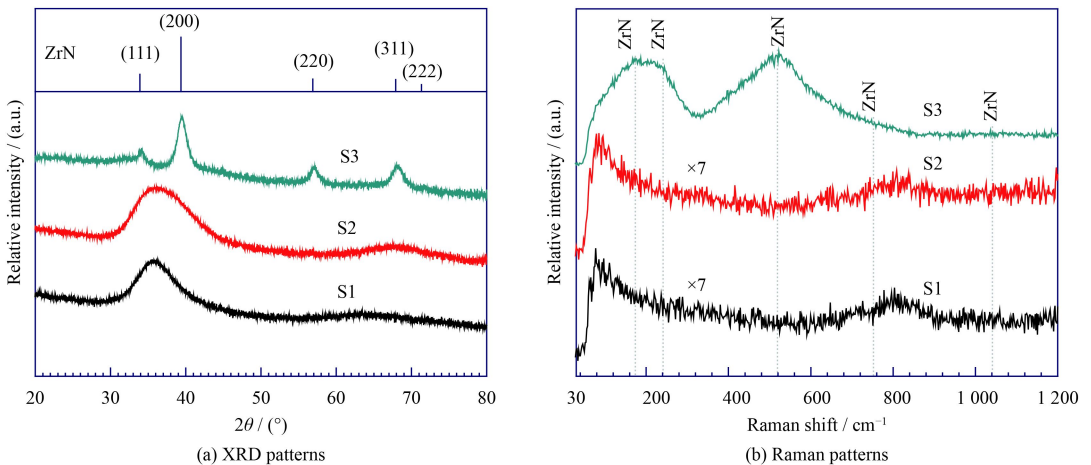


图 2 ZrCuAl(N) 涂层的 XRD 图谱与 Raman 图谱

Fig. 2 XRD patterns and Raman patterns of the ZrCuAl(N) coatings

的衍射峰。同时,这两种涂层的 Raman 图谱也无明显的特征峰。因此,可以推测 S1、S2 涂层中所含晶粒尺寸较小或者为非晶组分。相比较之下,N 含量较高 S3 涂层的 XRD 图谱中出现了立方相 ZrN 衍射峰 (34.0° 、 39.5° 、 57.1° 和 68.2° 分别对应 ZrN 的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面); 同时 Raman 图谱也显示出了两个较宽的 Raman 峰, ($170\sim 234\text{ cm}^{-1}$ 和 $473\sim 580\text{ cm}^{-1}$), 均对应 Zr-N 的振动峰^[16-18], 这说明 S3 涂层中已经形成了 ZrN 等氮化物晶粒。

图 3 为 S3 涂层的高分辨率透射电镜 (HRTEM) 形貌, 可以看出有大量尺寸小于 10 nm 的晶粒镶嵌在非晶基体中, 结合右上角的选区电子衍射图谱 (SAED), 该纳米晶粒为 ZrN 晶粒, 其取向各不

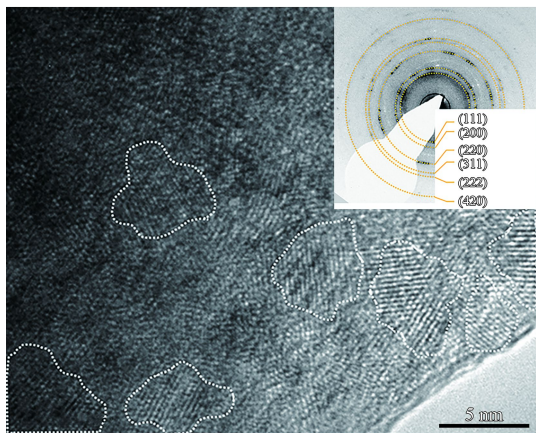


图 3 ZrCuAl(N) 涂层的高分辨率透射电镜图及其电子衍射图谱
Fig.3 HRTEM patterns and selected area electron diffraction of the ZrCuAl(N) coatings

相同。故约 35.8% (原子数分数) 的 N 掺杂, 涂层由非晶相转变为晶相与非晶相复合的纳米结构, 其中 ZrN 晶粒均匀分布在相互交错的非晶基体中。为了研究样品表面的化学状态, 对样品进行了 XPS 测试。

图 4(a) 为各涂层 Zr 3d 的高分辨 XPS 图谱。对于 S1 样品, 178.1 和 180.5 eV 两个峰位分别对应金属 Zr^0 的 Zr $3d_{5/2}$ 和 Zr $3d_{3/2}$ 。然而, 对于样品 S2, Zr $3d_{5/2}$ (178.7 eV) 和 Zr $3d_{3/2}$ (181.1 eV) 往高的峰位进行偏移, 且分别对应 Zr^0 和 Zr^{4+} 。对于样品 S3, Zr^{4+} 的 Zr $3d_{5/2}$ (179.8 eV) 和 Zr $3d_{3/2}$ (182.3 eV) 向更高的峰位进行偏移, 这主要源于 Zr 原子与 N 原子成键, 并形成 ZrN 相。图 4(b) 为 S2、S3 涂层 N 1s 的高分辨 XPS 图谱, 峰位均为 369.4 eV, 均对应 ZrN, 但其强度有明显差异。通过面积拟合, 得出 S2、S3 涂层的 N 原子数分数分别为 17.92% 和 33.13%, 与通过 EDX 方法测量的含量略有差异。

图 5 为涂层表面的 AFM 形貌和截面的 SEM 形貌。3 种涂层表面光滑, 对应的表面粗糙度分别为 0.64、0.73 和 1.87 nm。随着 N 含量增加, 涂层的表面粗糙度呈增加趋势, 例如 S3 涂层表面已呈现出尖锐的山状形貌。另外, S1 和 S2 涂层的截面光滑、均匀、致密, 呈非晶质地, 无物理气相沉积 (PVD) 涂层常见的柱状晶结构。但是, 在 S3 涂层已能观察到极细的短晶柱迹象, 这主要源于涂层中已形成氮化物晶粒。根据以上结果可以得出, 随着 N 原子数分数从 0% 增加到 35.8%,

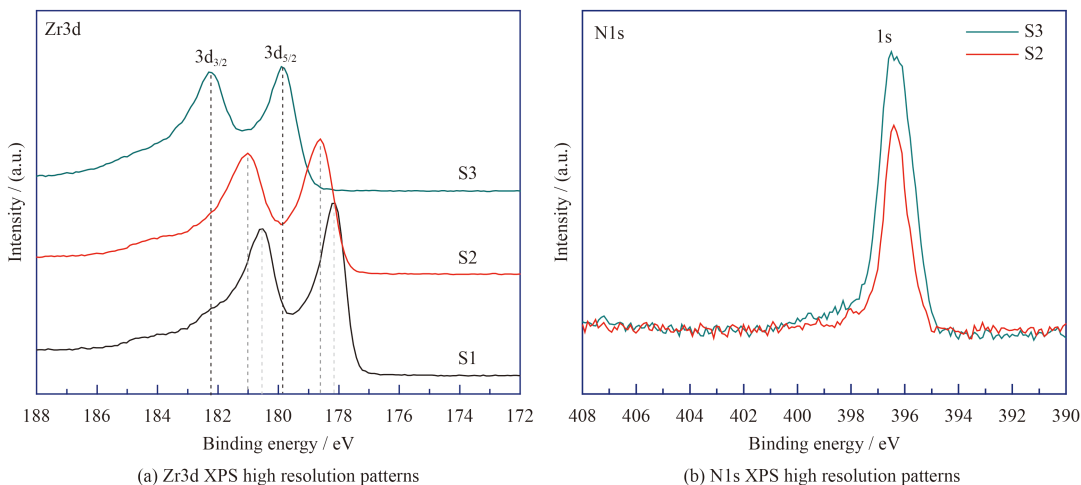


图 4 ZrCuAl(N) 涂层的 XPS 能谱

Fig.4 XPS patterns of the ZrCuAl(N) coatings

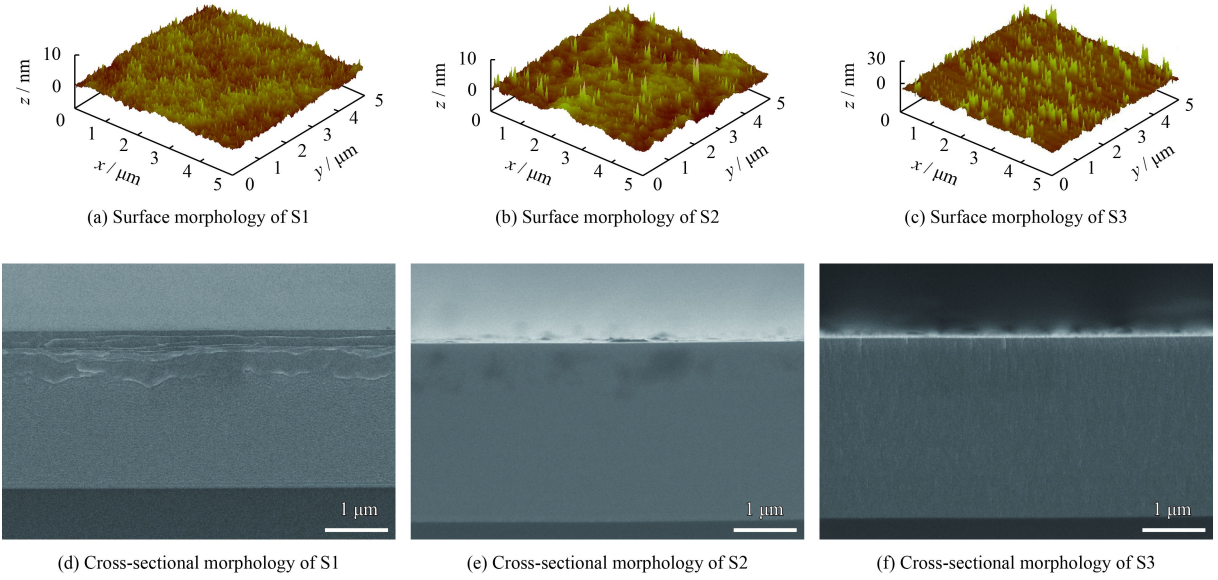


图 5 ZrCuAl(N) 涂层表面 AFM 形貌及截面 SEM 形貌

Fig.5 Surface AFM images and cross-sectional SEM images of the ZrCuAl(N) coatings

涂层发生结构转变, 内部出现了 ZrN 晶粒, 同时, 涂层表面粗糙度变大, 截面逐渐显现细的柱状晶形貌。

2.2 力学性能

图 6 为涂层的加载-卸载曲线。S1 涂层的硬度 (H) 和弹性模量 (E) 分别为 7.0 和 127.2 GPa。经过 N 掺杂, 涂层的硬度和弹性模量获得了大幅度提高。S2 和 S3 涂层的硬度分别为 21.5 和 20.6 GPa, 为 S1 涂层 H 的 3 倍左右。S2 和 S3 涂层的弹性模量分别为 231.7 和 252.8 GPa, 为 S1 涂层的两倍左右。N 掺杂形成强 Zr-N 共价键, 其键长为约 2.08 Å, 小于 Zr-Zr 键长约 3.35 Å, 这能够提高涂层的力学参数。另外, 塑性指数 (δ_H) 是通过纳米压入试验中塑性变形深度与总压

入深度的比值, 一定程度上反映了涂层的韧性。通常, δ_H 数值越大, 涂层韧性则越好。根据图 4 中的加载卸载曲线可获得涂层的塑性指数值。S2、S3 涂层的塑性指数 δ_H 分别为 0.45、0.52, 相对于 S1 涂层 (0.69), N 掺杂降低了涂层的 δ_H 。涂层韧性也可用通过压痕测试进行定性评估。图 7 为不同载荷下, Si(100) 基底上涂层的维氏压痕表面 SEM 形貌。可以发现, 涂层上出现了明显不同的压痕形貌。在低载荷 1 N 时, S1 涂层无明显放射性或环形裂纹; S2 涂层表面则出现环形裂纹; S3 涂层表面同样存在环形裂纹, 同时内部还出现少量的放射性裂纹。在高载荷 (5 N) 时, 涂层 S1 压痕形貌与 1 N 载荷形成的压痕形貌相同, 仍无裂纹存在; 但涂层 S2 和 S3 上的断裂现象更加

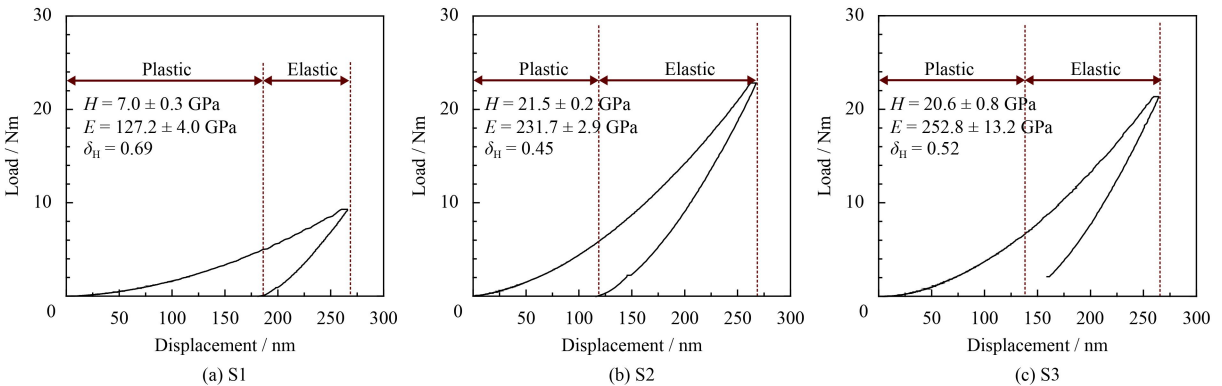


图 6 ZrCuAl(N) 涂层的纳米压痕加载卸载曲线

Fig.6 Nanoindentation load-displacement curves of the ZrCuAl(N) coatings

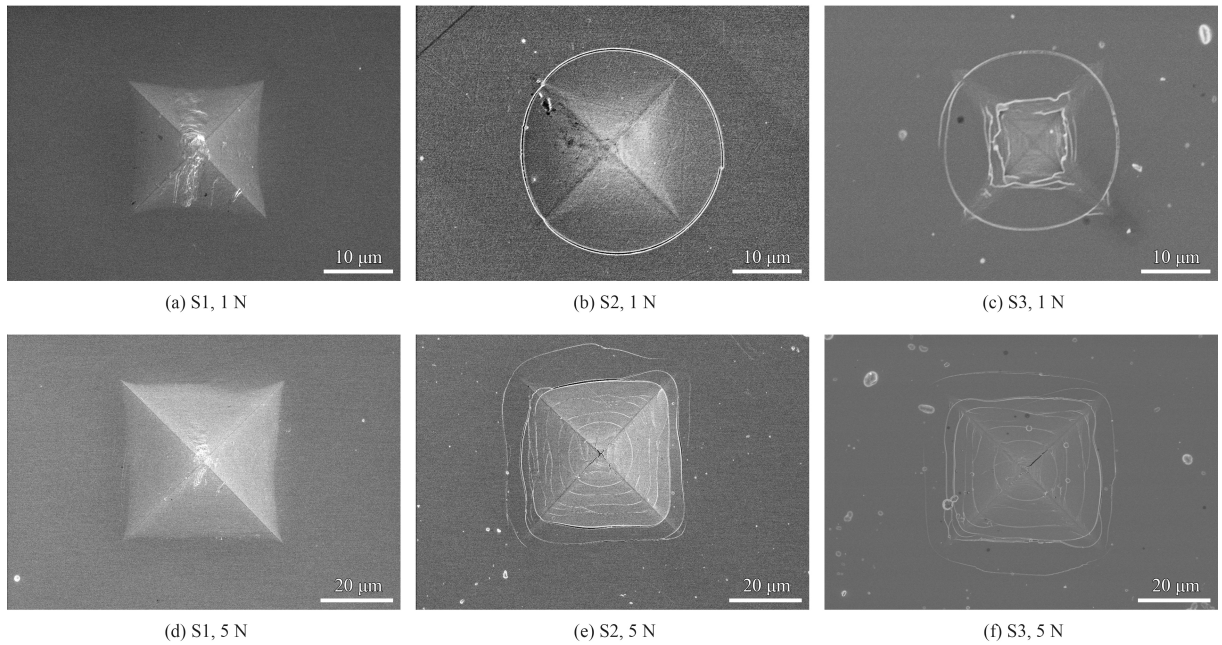


图7 ZrCuAl(N)涂层的维氏压痕形貌

Fig.7 SEM images of Vickers indents of the ZrCuAl(N) coatings

严重, 裂纹数目增多。综合 δ_H 和压痕形貌, 发现涂层韧性随着 N 掺杂含量的增加而降低。N 掺杂提高了涂层的硬度和弹性模量, 但是同时也在一定程度上降低了涂层的韧性。韧性是表示材料在塑性变形和断裂过程中吸收能量的能力, 也可表征材料抵抗裂纹扩展的能力。从材料本征性质出发, 硬度和韧性是之间是较难兼顾的, 在提高硬度的同时, 保持材料韧性不受影响是较困难的^[19]。

通过划痕试验对涂层的结合力进行评估, 发现 N 元素的掺杂对涂层的结合力有不同的影响,

其划痕形貌如图 8 所示。在图 8 中, S1 涂层的 L_{c1} 低至 1.51 N, 基底大部分裸露出来, 涂层与基底结合力较差。而少量掺 N 的 S2 涂层则表现出提高的结合力, 其 $L_{c1}=6.44$ N, 但涂层前部碎裂情况较 S1 严重。S3 涂层表现出更高的结合力 $L_{c1}=22.76$ N, 边缘仅有轻微的破裂。总的来说, N 元素的掺杂, 提高了 ZrCuAl 非晶涂层的结合力, 且当 N 元素掺杂量较大, 生成 ZrN 晶粒相时, 涂层与基底具备极好的结合力。

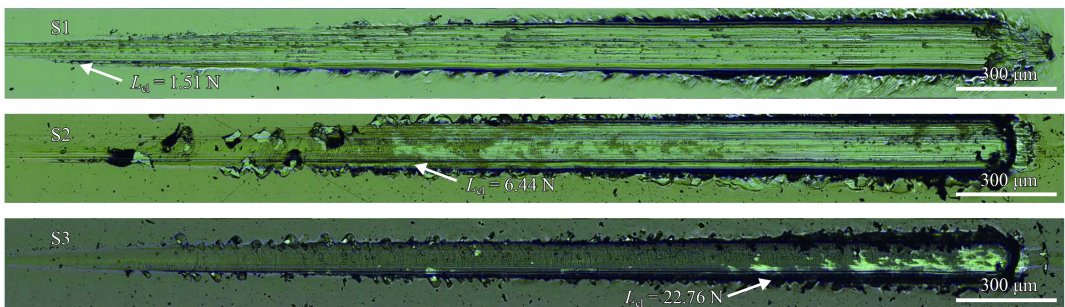


图8 ZrCuAl(N)涂层的划痕形貌

Fig.8 Scratch tests including optical images of a scratch track of the ZrCuAl(N) coatings

2.3 腐蚀行为

图 9 为 304 不锈钢基底和 3 种涂层的极化曲线和 Nyquist 图谱; 相应的腐蚀参数列于表 2。腐蚀电位 (E_{corr}) 表征腐蚀发生的驱动力, E_{corr} 越高

表明激发腐蚀反应的所需能量越高。S1、S2、S3 涂层与 304 不锈钢基底的 E_{corr} 分别为 -0.36 、 -0.31 、 -0.35 和 -0.46 V。与无涂层的 304 不锈钢基底相比较, 涂层/基底系统的 E_{corr} 值更高。腐蚀

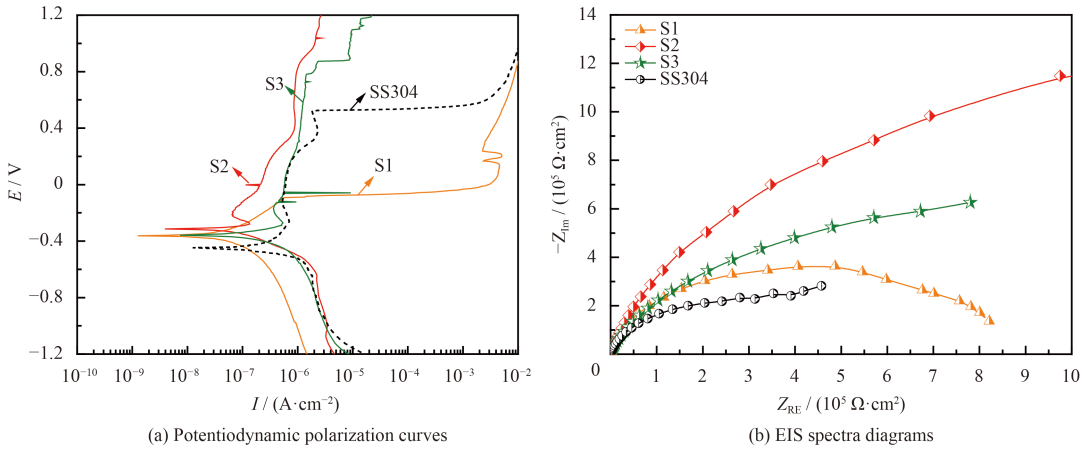


图9 ZrCuAl(N) 涂层及基底的极化曲线及 Nyquist 图谱

Fig.9 Potentiodynamic polarization curves and EIS spectra diagrams of the ZrCuAl(N) coatings and the substrate

表2 ZrCuAl(N) 涂层和基底样品的电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters of the ZrCuAl(N) coatings and the substrate

Sample	$I_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$B_a / (\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$B_c / (\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$E_{\text{pit}} / \text{V}$
S1	1.61×10^{-8}	-0.36	1.02×10^7	0.71	0.82	-0.10
S2	4.71×10^{-8}	-0.31	3.80×10^5	0.06	0.12	
S3	7.71×10^{-8}	-0.35	2.62×10^5	0.08	0.11	
SS304	1.74×10^{-7}	-0.46	1.11×10^5	0.12	0.07	0.52

电流密度 (I_{corr}) 是决定腐蚀反应活跃程度的另一个重要的参数, I_{corr} 值高表明其电化学活性强, 更容易受到腐蚀。304 不锈钢基底的 I_{corr} 为 $1.74 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, S1、S2、S3 涂层/基底的 I_{corr} 则分别为 1.61×10^{-8} 、 4.71×10^{-8} 和 $7.71 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。S1、S2、S3 涂层/基底系统的 I_{corr} 相比无涂层 304 不锈钢基底的 I_{corr} 减少了 5~10 倍。涂层样品的 Nyquist 图谱如图 8(b) 所示。该图谱中涂层样品对应的半圆直径越大, 则其耐蚀性能越好, 这是一种比较方便快捷的评价样品耐蚀性能的方法。由图可知, S1、S2、S3 涂层/基底的半圆直径比不锈钢基底的半圆直径大得多, 表明, 涂层对不锈钢基底均具有保护作用。此外, 各涂层的交流阻抗为 $S1 < S3 < S2$, 这可能是由于 N 的加入生成了晶粒相, 晶粒相与非晶相之间界面的存在有利于钝化元素的扩散, 加速保护性钝化膜的形成^[20]; 但当 N 含量增加, 界面数量过多时, 则会导致涂层的成分、结构均匀性下降, 有发生腐蚀的倾向^[21]。 E_{corr} 、 I_{corr} 数据与 Nyquist 图谱均表明了涂层对不锈钢基底具有保护作用, 可以提高不锈钢基底的抗电化学腐蚀的能力。

另外, 根据极化曲线中突然出现的信号改变

或电流急剧增加来确定点蚀电位 (E_{pit}), 并由此可判断涂层发生点蚀的难易程度。304 不锈钢基底和 S1 涂层/基底系统的 E_{pit} 分别为 0.52 和 -0.10 V; 而在 S2、S3 涂层/基底系统中却都没有探查得到 E_{pit} 。从极化曲线观察可知, 当 S2、S3 涂层/基底系统的电位 E 在 -0.27~1.20 V 范围变化时, 电流密度 I 变化幅度极小, 这反映了涂层表面有明显的钝化行为, 能有效避免点蚀的发生。观察极化试验后的样品表面形貌 (图 10) 可见, 304 不锈钢表面出现了肉眼可见的点蚀坑; S1 样品表面出现剥落, 有大量卷曲状腐蚀产物。故尽管 S1 涂层具有低的腐蚀电流密度, 但是其钝化效果较差, 会发生严重的点蚀。观察 S2、S3 涂层则不存在点蚀坑等明显腐蚀痕迹, 保持着较完整的形貌, 这与极化曲线的钝化现象相符合。但是 S3 涂层与 S2 涂层相比, 其表面较为光滑明亮, 具备更强的抗腐蚀能力。这与 Lee 等^[13] 在 ZrCuAlAg 涂层中掺杂 N 元素后, 与不加 N 元素相比, 涂层的抗点蚀能力大大增强, 表面无明显的腐蚀痕迹相似。

Cl 是一种侵蚀性极强的原子, 它能引起涂层表面钝化层的急剧破裂, 导致点蚀的发生。当 Zr 基非晶涂层中包含较多 Cu 原子时, 其抗点蚀能力

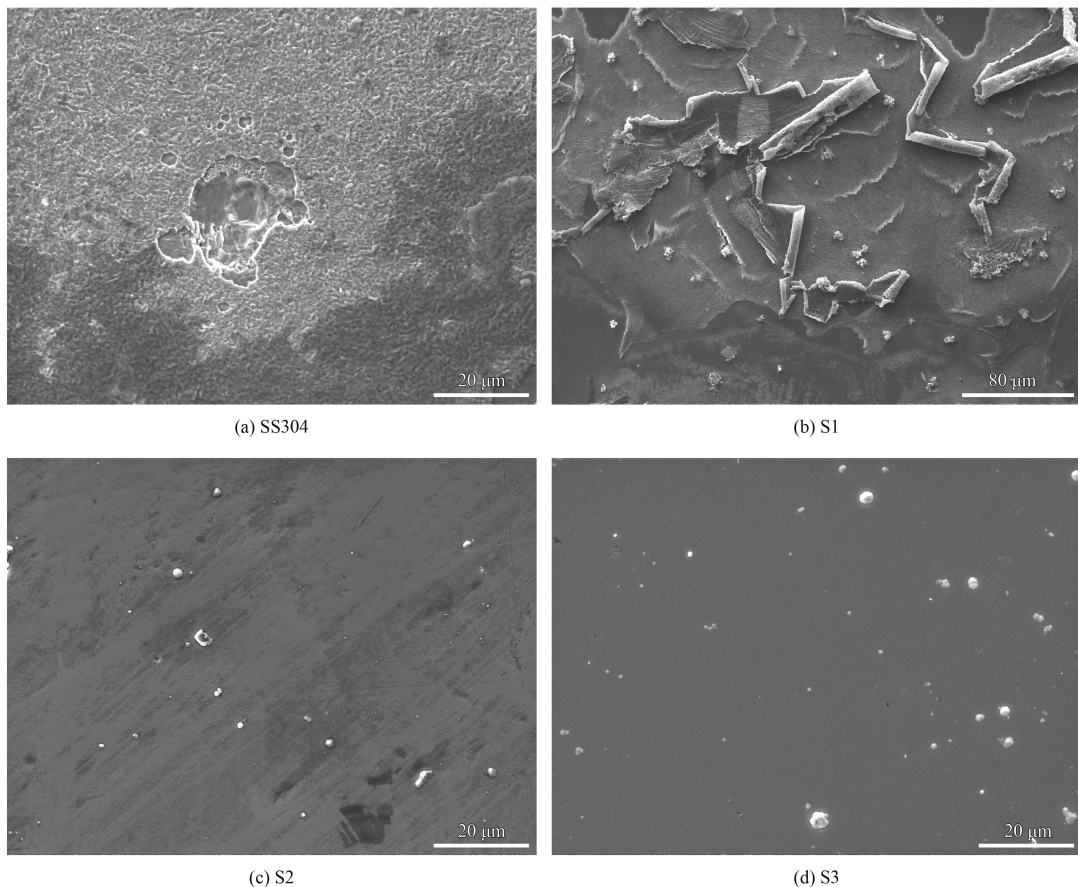


图 10 极化试验后样品的表面形貌

Fig.10 Surface images of the samples after Tafel potentiodynamic tests

也会进一步下降,有时甚至加速基底的腐蚀^[22-23]。此外, Nan 等^[24]发现 Cu 离子的溶解会导致抗腐蚀能力的降低,而 ZrCuAl 涂层中 Cu 原子数分数高达 25.3%,容易发生溶解并与氧发生反应,形成氧化物,故 ZrCuAl 非晶涂层在 NaCl 水溶液中表现出较差的抗腐蚀能力。此外,在点蚀发生过程中,由于内外所含离子的浓度差,导致了涂层表面形成的钝化膜充当大阴极的作用,而涂层则充当小阳极作用,由此形成电势差,引起电流的流动,阳极被大量消耗,涂层严重失效^[25]。相比之下, N 掺杂能明显提高 ZrCuAl 涂层的耐腐蚀能力。这是由于:①N 与 Zr 生成短程有序的原子结构^[10]或者 ZrN 晶粒相结构,有利于涂层表面发生钝化行为,迅速生成一层包含 ZrN/Zr(N, O) 的氧化物层^[12]。而且这层完整且致密的钝化膜,可防止腐蚀介质对涂层内部接触与侵蚀,提高涂层的抗点蚀能力,该氧化物层为何具有极好的保护能力则需研究。同时,与 ZrCuAl(金属键)相比较, ZrN(陶瓷相)涂层具备良好的抗腐蚀能力^[26-28]。

②该涂层为非晶相包裹 ZrN 晶粒相的结构,该结构可有效阻碍全非晶涂层中的微电池效应,点蚀程度大大降低。③防护区域中 Al 元素的相对含量提高,可形成成分为 Al_2O_3 的钝化膜,能够有效防止点蚀的发生。因此,尽管处于侵蚀性极强的含 Cl^- 的溶液中,包含 ZrN 晶粒相的 ZrCuAlN 涂层仍能保持良好的抗腐蚀能力。这也说明了高的 N 含量能避免 ZrCuAl 非晶涂层的点蚀,提高涂层的耐蚀能力。

3 结论

采用磁控溅射工艺制备出不同 N 原子含量的 Zr-Cu-Al-N 涂层,通过对涂层结构和性能表征,发现 N 含量对 Zr-Cu-Al-N 涂层的结构、力学性能和抗腐蚀性能有较大的影响;一定含量 N 能同时提高涂层的力学性能和耐蚀性。

(1) 当 N 原子的原子数分数约 35.8% 时,涂层中出现 ZrN 晶相,涂层结构发生转变,由非晶结构转变为非晶相包裹 ZrN 晶粒的纳米复合结构,

截面形貌由无特征演变成细短的纳米柱状晶。

(2) N 原子的掺杂可有效增加涂层的硬度、弹性模量和膜基结合能力, 当 N 原子的原子数分数为 28.6 % 时, 硬度 (21.5 GPa) 和弹性模量 (231.7 GPa) 分别是 0 % N 含量的 2~3 倍; 当 N 原子掺杂量从 0 增加到 35.8 % 时, 结合力由 1.51 N 增加到 22.76 N。但 N 掺杂降低了涂层韧性, 使其塑性指数降低了约 25%~35%。

(3) ZrCuAl(N) 涂层能为不锈钢基底提供保护作用, 将其腐蚀电位升高 0.1~0.15 V, 腐蚀电流密度降低 5~10 倍。高 N 含量 ZrCuAlN 涂层的抗腐蚀能力最强, 无点蚀发生。这主要源于高 N 含量涂层在腐蚀介质中发生钝化行为, 在表面形成一层包含 ZrN/Zr(N₂O) 的氧化物层, 有效阻隔腐蚀性介质的扩散与侵蚀, 消除涂层的点蚀行为。此外, 高 N 含量涂层的纳米复合结构可有效减少需要防护的面积并阻碍表面钝化膜与涂层的微电池效应, 大大提高抗点蚀能力。

参考文献

- [1] THANKA RAJAN S, KARTHIKA M, BENDAVID A, et al. Apatite layer growth on glassy Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ sputtered titanium for potential biomedical applications[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 369: 501-509.
- [2] CHU C W, JANG J S C, CHIU S M, et al. Study of the characteristics and corrosion behavior for the Zr-based metallic glass thin film fabricated by pulse magnetron sputtering process[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 4930-4933.
- [3] LEE J, HUANG K H, HSU K C, et al. Applying composition control to improve the mechanical and thermal properties of Zr-Cu-Ni-Al thin film metallic glass by magnetron[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2015, 278: 132-137.
- [4] CHEN P S, CHEN H W, DUH J G, et al. Characterization of mechanical properties and adhesion of Ta-Zr-Cu-Al-Ag thin film metallic glasses[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 231: 332-336.
- [5] CHANG J-C, LEE J-W, LOU B-S, et al. Effects of tungsten contents on the microstructure, mechanical and anticorrosion properties of Zr-W-Ti thin film metallic glasses[J]. *Thin Solid Films*, 2015, 584: 253-256.
- [6] LI Y H, ZHANG W, DONG C, et al. Effects of addition on the glass-forming ability, mechanical properties and corrosion resistance of Zr-Cu-Al bulk metallic glasses[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528: 8551-8556.
- [7] GREEN B A, MEYER H M, BENSON R S, et al. A study of the corrosion behavior of Zr₅₀Cu_(40-x)Al₁₀Pd_x bulk metallic glasses with scanning Auger microanalysis[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50: 1825-1832.
- [8] SCULLY J R, GEBERT A, PAYER J H. Corrosion and related mechanical properties of bulk metallic glasses[J]. *Journal of Materials Research*, 2007, 22(2): 302-313.
- [9] CHUANG C Y, LEE J W, LI C L, et al. Mechanical properties study of a magnetron-sputtered Zr-based thin film metallic glass[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 215: 312-321.
- [10] CHEN P S, CHEN H W, DUH J G, et al. Mechanical and thermal behaviors of nitrogen-doped Zr-Cu-Al-Ag-Ta--An alternative class of thin film metallic glass[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101: 181902.
- [11] LEE J, TUNG H C, DUH J G. Enhancement of mechanical and thermal properties in Zr-Cu-Ni-Al-N thin film metallic glass by compositional control of nitrogen[J]. *Materials Letters*, 2015, 159: 369-372.
- [12] HUANG H H, HUANG H M, LIN M C, et al. Enhancing the bio-corrosion resistance of Ni-free ZrCuFeAl bulk metallic glass through nitrogen plasma immersion ion implantation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 615: S660-S665.
- [13] LEE J, LIOU M L, DUH J G. The development of a Zr-Cu-Al-Ag-N thin film metallic glass coating in pursuit of improved mechanical, corrosion, and antimicrobial property for bio-medical application[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 310: 214-222.
- [14] 王军勇. 离子渗氮用气对后续磁控溅射镀层性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2011, 24(3): 24-27.
WANG J, CHEN B, SUN H. Effect of plasma nitriding gas on the subsequent magnetron sputtered coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2011, 24(3): 24-27 (in Chinese).
- [15] HUANG F, GE F, ZHU P, et al. Superhard V-Si-N coatings (>50 GPa) with the cell-like nanostructure prepared by magnetron sputtering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 232: 600-605.
- [16] CONSTABLE C P, YARWOOD J, MÜNZ W-D. Raman microscopic studies of PVD hard coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1999, 116-119: 155-159.
- [17] SINGH A, P. K, KHAN S, et al. Influence of nitrogen flow rate on microstructural and nanomechanical properties of Zr-N thin films prepared by pulsed DC magnetron sputtering[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280.
- [18] SINGH A, KUMAR N, KUPPUSAMI P, et al. Tribological properties of sputter deposited ZrN coatings on titanium modified austenitic stainless steel[J]. *Wear*, 2012, 280-281: 22-27.
- [19] MUSIL J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability,

- oxidation resistance and toughness[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 207: 50-65.
- [20] LIN J G, WANG W W, WU X Q, et al. Crystallization and corrosion resistance of as-spun $(Al_{86}Ni_9La_5)_{98}Zr_2$ amorphous alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 478: 763-767.
- [21] HUANG C H, LAI J J, WEI T Y, et al. Improvement of bio-corrosion resistance for $Ti_{42}Zr_{40}Si_{15}Ta_3$ metallic glasses in simulated body fluid by annealing within supercooled liquid region[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2015, 52: 144-150.
- [22] CHUANG C Y, LIAO Y C, LEE J W, et al. Electrochemical characterization of Zr-based thin film metallic glass in hydrochloric aqueous solution[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 529: 338-341.
- [23] NKOU BOUALA G I, ETIEMBLE A, LOUGHIAN C D, et al. Silver influence on the antibacterial activity of multi-functional Zr-Cu based thin film metallic glasses[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 343: 108-114.
- [24] NAN L, YANG K. Cu ions dissolution from Cu-bearing antibacterial stainless steel[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2010, 26(10): 941-944.
- [25] LEE P Y, CHENG Y M, CHEN J Y, et al. Formation and corrosion behavior of mechanically-alloyed Cu-Zr-Ti bulk metallic glasses[J]. *Metals*, 2017, 7: 148.
- [26] CHOU W-J, YU G-P, HUANG J-H. Corrosion resistance of ZrN films on AISI 304 stainless steel substrate[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 167: 59-67.
- [27] ROMAN D, BERNARDI J, DE AMORIM C L G, et al. Effect of deposition temperature on microstructure and corrosion resistance of ZrN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 130: 147-153.
- [28] 杜军, 张平, 赵建军, 等. NdFeB 基体 ZrN 涂层的耐腐蚀性能[J]. *中国表面工程*, 2009, 22(5): 40-44.
- DU J, ZHANG P, ZHAO J J, et al. Corrosion resistance of ZrN coating on NdFeB[J]. *China Surface Engineering*, 2009, 22(5): 40-44 (in Chinese).

• 本刊讯 •

第七届智能制造国际会议 (2019) 将在北京召开

由中国工程院、工业和信息化部、中国科学技术协会共同主办的第七届智能制造国际会议 (2019) 将于 5 月 8—9 日在北京展览馆召开。此次会议由中国机械工程学会、中国科协智能制造学会联合体、德国机械设备制造业联合会、汉诺威米兰展览 (上海) 有限公司、中国工程科技知识中心制造业分中心共同承办。

智能制造国际会议是由中国工程院、工业和信息化部、中国科学技术协会主办, 由中国机械工程学会策划、发起并承办的系列国际会议, 至今已成功举办 6 届。智能制造国际会议是国内最早, 也是我国最具权威的智能制造领域科技盛会以及学术研究与产业化应用深度融合的大会。2013 年至今, 共举办大会主旨报告 6 场, 专题报告 18 场, 中德高端圆桌会议 3 场。

此次会议以“智能制造——全球合作共赢”为主题, 包含 2019 智能制造科技进展“双十”论坛、智能制造国际会议开幕式暨主旨报告会、国际智能制造联盟成立大会、智能制造国际会议分论坛以及 2019 中国 (北京) 国际工业智能及动力传动与自动化展览会 5 个板块。参会标准为: 中国机械工程学会会员: 1500 元/人; 非会员: 2000 元/人。缴费代表会后获赠会议报告文集。

详细报告细节请查看中国机械工程学会网站。

会议报名: 魏瑜萱, 010-68799048, weiyx@cmes.org

会员咨询: 花牡丹, 010-68799026, huamd@cmes.org

(摘自: 中国机械工程学会网)