

氮气流量对高功率脉冲磁控溅射 CrN_x/CrC 复合镀层耐蚀性能的影响

向 君¹, 曹悦悦², 梅屹峰¹, 王卓然¹

(1. 西安理工大学, 陕西 西安 710054)

(2. 西安理工大学材料学院, 陕西 西安 710054)

摘 要: 利用高功率脉冲磁控溅射 (high power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 在单晶硅和 304 不锈钢基底上制备了 CrN_x/CrC 复合镀层, 并通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 以及浸泡法对其形貌结构、物相及耐蚀性能进行了分析, 研究了氮气流量对 CrN_x/CrC 复合镀层微观组织形貌和耐蚀性能的影响。结果表明: Cr 靶在 200 Hz、占空比为 6% 的电场条件下可以形成稳态的高功率脉冲放电; CrN_x/CrC 复合镀层表面由不规则的球形颗粒堆积组成, 均匀紧密; CrN_x/CrC 复合镀层呈柱状生长, 且截面可明显观察到较明显的分层界面, 分别是 CrC 层和 CrN_x 层; 受 Ar⁺ 刻蚀作用减弱的影响, 随着氮气流量的增加, CrN_x/CrC 复合镀层的厚度和平均沉积速率先略微增加, 之后再明显减小; 随着氮气流量的增加, CrN_x/CrC 复合镀层的致密度有所增加; 当氮气流量为 60 mL·min⁻¹ 时, 镀层晶柱的间距最小, 且上下层结合最紧密, 耐蚀性能最好。

关键词: 高功率脉冲磁控溅射; CrN_x/CrC 复合镀层; 氮气流量; 微观结构; 耐蚀性能

中图分类号: TB43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)07-0573-05

引用格式: 向君, 曹悦悦, 梅屹峰, 等. 氮气流量对高功率脉冲磁控溅射 CrN_x/CrC 复合镀层耐蚀性能的影响[J]. 中国材料进展, 2022, 41(7): 573-577.

XIANG J, CAO Y Y, MEI Y F, *et al.* Effect of Nitrogen Flow on Corrosion Resistance of High Power Impulse Magnetron Sputtering CrN_x/CrC Composite Coating[J]. Materials China, 2022, 41(7): 573-577.

Effect of Nitrogen Flow on Corrosion Resistance of High Power Impulse Magnetron Sputtering CrN_x/CrC Composite Coating

XIANG Jun¹, CAO Yueyue², MEI Yifeng¹, WANG Zhuoran¹

(1. Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

(2. School of Materials, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: CrN_x/CrC composite coatings were deposited on the substrate of single crystal silicon and 304 stainless steel by the high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS), and the morphology structure, phase and corrosion resistance were analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction technology (XRD) and immersion method. The effects of nitrogen flow on the microstructure and corrosion resistance of CrN_x/CrC composite coating were studied. The results show that Cr target can form a steady pulse discharge with high power under an electric field of 200 Hz and a duty cycle of 6%. The surface of CrN_x/CrC composite coating is composed of irregular spherical particles, which are uniform and compact. The CrN_x/CrC composite coating grows in columnar form, and obvious stratification interfaces are observed in the cross section, which are CrN_x layer and CrC layer respectively. With the increase of nitrogen flow, the thickness and average deposition rate of CrN_x/CrC composite coating increase slightly and then decrease obviously due to the decrease of Ar⁺ etching effect. With the increase of nitrogen flow, the density of the coating increases slightly. When the nitrogen flow is 60 mL·min⁻¹, the distance between the crystal columns of the coating is the smallest, and the upper and lower layers are most closely combined, and the corrosion resistance is the best.

Key words: high power impulse magnetron sputtering; CrN_x/CrC composite coating; nitrogen flow; microstructure; corrosion resistance

收稿日期: 2021-07-20 修回日期: 2021-12-06

第一作者: 向 君, 女, 1984 年生, 助教,

Email: xiangjun0791@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202107034

1 前言

氮化铬(CrN_x)镀层具有高硬度、优异的耐磨性、抗氧化性以及较高的耐蚀性能^[1,2],同时还具有化学稳定性高、与基底材料结合力强等优点^[3,4],常被用作精品铸造、机加工和金属成型产业中机械零部件的耐磨、耐腐蚀的保护层或装饰膜。 CrN_x 镀层在制备时的 Cr 元素通常是以 Cr 原子的形式沉积的,不会有高污染物 Cr^{6+} 生成,这就使得拥有多项优异性能的 CrN_x 镀层成为替代 Cr 镀层的最优选择。而 CrN_x 镀层良好的耐磨性和化学稳定性也使其在核工业表面硬质材料中得到了应用^[5]。

曹得莉等^[6]利用直流磁控溅射技术,在氮气和氩气混合气氛下在镁锂合金表面成功制备了 CrN_x 薄膜,并发现氮气流量对镀层的耐蚀性能有一定的影响。李倩等^[7]比较了直流磁控溅射和高功率脉冲磁控溅射(high power impulse magnetron sputtering, HiPIMS)^[8-12]两种沉积技术制备的 CrN_x 薄膜的结构和性能,发现 HiPIMS 沉积技术制备的 CrN_x 薄膜颗粒尺寸小,结构更致密,且缺陷少、硬度高、耐蚀性能好,各项指标均优于直流磁控溅射沉积的 CrN_x 薄膜。近年来,国内外学者也对 CrN_x 及 CrC 等相关复合镀层进行了成分和结构方面的研究,以改善其摩擦磨损性能及耐蚀性能^[13-16]。

本文通过改变氮气流量,利用 HiPIMS 制备出 CrN_x/CrC 复合镀层,分别利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、电化学工作站等对该复合镀层进行分析表征,研究氮气流量对 CrN_x/CrC 复合镀层微观结构和耐蚀性能的影响。

2 实验

2.1 复合镀层的制备

为满足性能检测,基底材料分别采用单晶硅片和单面抛光的 304 不锈钢片(用于耐蚀性能分析)。镀膜材料包括纯度为 99% 的铬靶和碳靶,以及纯度为 99.99% 的高纯氩气和高纯氮气。为了保证镀层质量,在镀膜之前需要对基底材料,即单晶硅片和单面抛光的 304 不锈钢片进行机械抛光处理和超声波清洗。

利用深圳浩穰环保科技有限公司的 HiPIMS 沉积系统制备 CrN_x/CrC 复合镀层。铬靶和碳靶均采用平面矩形,长 725 mm、宽 145 mm(刻蚀环面积为 600 cm^2)。其中铬靶使用 HiPIMS 电源进行溅射,而碳靶使用直流电源进行溅射。沉积过程中,铬靶的 HiPIMS 放电参数为:平均电流 14 A,频率 200 Hz,占空比 6%,此时靶材放电的峰值电流密度为 $0.3\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,其放电状态介于气体放电伏安特性曲线的异常辉光放电和弧光放电状态之间;碳靶的直流放电参数为电流 9 A。

复合镀层的制备过程主要分为以下阶段:① 抽真空及升温阶段;② 离子轰击清洗阶段;③ 镀层沉积阶段。本实验的变量参数为氮气流量,表 1 为复合镀层沉积的工艺参数。

表 1 复合镀层沉积的工艺参数

Table 1 Process parameters of composite coatings deposition

Nitrogen flow /($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	Argon flow /($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	Bias voltage/V	Deposition time/min	Temperature /°C
20	240	180	60	120
40	240	180	60	120
60	240	180	60	120
80	240	180	60	120

2.2 表征与分析

采用 Phenom Pro 扫描电子显微镜对单晶硅片上沉积的 CrN_x/CrC 复合镀层样品进行表面与截面微观形貌观察。利用 XRD-700 型 X 射线衍射仪对单晶硅片上沉积的 CrN_x/CrC 复合镀层样品进行物相结构的分析。采用 Zahner 电化学工作站测试样品的极化曲线,实验所用盐水为质量分数为 3.5% 的工业氯化钠溶液,再利用电化学工作站自带的 Thales XT 软件对极化曲线进行 Tafel 拟合,最后得到腐蚀速率、腐蚀电流和腐蚀电位的具体数值。

3 结果与讨论

3.1 CrN_x/CrC 复合镀层的微观形貌观察

图 1 为不同氮气流量下制得的 CrN_x/CrC 复合镀层的表面形貌。由图 1 可知,在不同的氮气流量下,镀层的表面均呈不规则的球形团聚状,且每个球形团聚都由更为细小的球形颗粒堆积组成,这些球形颗粒尺寸均匀,堆积紧密。在高功率脉冲条件下,由于瞬时的气体放电强度大于传统溅射的直流或中频环境,且脉冲放电存在间歇性特点,基片的升温现象得到了有效控制,沉积粒子到达基片表面时受到过冷度的影响,其扩散能力大为受限,降低了临界形核自由能和临界核心半径,有利于镀层结构的颗粒细化。但同时也会造成复合镀层表面粗糙度大,且镀层存在结构缺陷的情况。

图 2 为不同氮气流量下制得的 CrN_x/CrC 复合镀层的截面形貌。由图 2 可以看出,这 4 种氮气流量下制得的复合镀层均呈柱状生长,且呈现明显的上下两层结构,分别为 CrC 层和 CrN_x 层。从图 2a 和 2b 中可以看出,当氮气流量较小(20 和 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)时,镀层中柱状晶的柱状结构较为明显,且柱与柱的间距较大,而上下两层镀层的结合不紧密,在柱状晶之间存在较大的结构缺陷,上层镀层的直径明显大于下层镀层。如图 2c 所示,

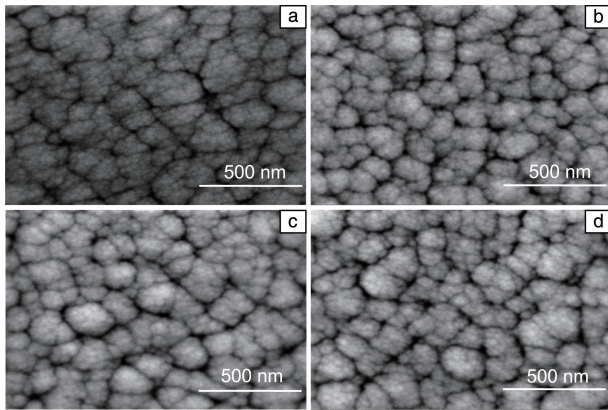


图1 不同氮气流量下制得的 CrN_x/CrC 复合镀层的表面形貌: (a) $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, (b) $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, (c) $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, (d) $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Fig. 1 Surface morphology of CrN_x/CrC composite coatings prepared under different nitrogen flows: (a) $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, (b) $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, (c) $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, (d) $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

当氮气流量增加到 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 上层与下层镀层之间结合紧密, 无明显缺陷。当氮气流量继续增加到 $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时(图2d), 柱与柱之间的界限不太清晰, 柱状晶之间已无间距, 且薄膜上下层结合紧密, 镀层在结构上已无明显缺陷。通过柱与柱的间距分析镀层致密度的变化, 当间距变小则致密度增加。上述实验现象表明, 随着氮气流量增加, 复合镀层的致密度有所增加。

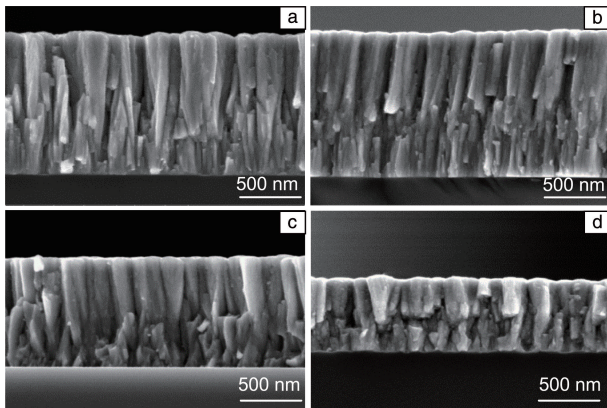


图2 不同氮气流量下制得的 CrN_x/CrC 复合镀层的截面形貌: (a) $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, (b) $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, (c) $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, (d) $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

Fig. 2 Cross section morphology of CrN_x/CrC composite coatings prepared under different nitrogen flows: (a) $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, (b) $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, (c) $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, (d) $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

通过测量截面尺寸, 可以得到不同氮气流量下 CrN_x/CrC 复合镀层的厚度, 如表2所示。可以明显看出, 随着氮气流量增加到 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 薄膜厚度略有

增加; 而当氮气流量继续增加到 60 和 $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 薄膜的厚度则急剧减少, 相应的平均沉积速率也急剧降低。在高功率磁控溅射镀膜过程中, 薄膜的生长由靶材的溅射离子化率和 Ar^+ 的刻蚀共同作用。随着氮气流量的升高, 氮离子、沉积离子在内的所有离子的平均自由程减小, 碰撞散射现象加剧, 到达样品表面的粒子数减少, 从而薄膜的沉积速率下降。同时随着氮气流量升高, Ar^+ 刻蚀作用也会减弱, 而且当氮气流量超过一定数值时有很大几率造成铬靶中毒, 导致 CrN_x/CrC 复合镀层的沉积速率随着氮气流量升高而急速下降。

表2 不同氮气流量下制得的 CrN_x/CrC 复合镀层的厚度和平均沉积速率

Table 2 Thickness and average deposition rate of CrN_x/CrC composite coatings prepared under different nitrogen flows

Nitrogen flow / $(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	Deposition time /min	Thickness /nm	Average deposition rate / $(\text{nm} \cdot \text{min}^{-1})$
20	60	1506	25.10
40	60	1510	25.17
60	60	1180	19.66
80	60	806.2	13.43

3.2 CrN_x/CrC 复合镀层的物相结构分析

图3为不同氮气流量下制得的 CrN_x/CrC 复合镀层的XRD图谱。从图中可以看出, 所得的复合镀层均以 Cr_7C_3 (421)为主衍射峰, 衍射角为 44.5° 。在氮气流量为 20 和 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 复合镀层还含有 C_3N_4 (200)衍射峰, 衍射角为 27.9° 。这也表明了随着氮气流量的增加, CrN_x/CrC 复合镀层中的 N 元素含量在减少。

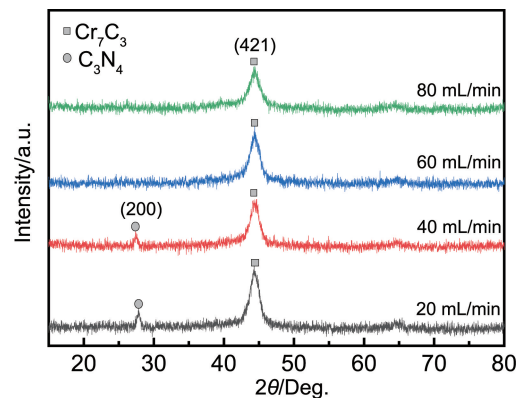


图3 不同氮气流量下制得的 CrN_x/CrC 复合镀层的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of CrN_x/CrC composite coatings prepared under different nitrogen flows

Cr_7C_3 原子间的结合方式主要是 $\text{Cr}-\text{C}$ 键, 使镀层具有很高的硬度和较好的韧性, 同时该物质具有正交结

构,能耐酸性、碱性腐蚀,相比于 Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 的熔点更高、结构更加稳定。 Cr_7C_3 镀层具有优异的摩擦系数特性、耐磨损性能和载荷承载能力,同时有很好的附着力和较高的硬度。经过纯金属层 Cr 打底、 CrN_x 层过渡,再沉积 Cr_7C_3 层,所形成的多层结构的复合镀层保证了镀层低摩擦系数、优异的耐磨损性能和良好的寿命可靠性^[17]。

3.3 CrN_x/CrC 复合镀层的耐蚀性能分析

对不同氮气流量条件下制得的 CrN_x/CrC 复合镀层进行电化学检测,得到的极化曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出,不同氮气流量下制得的各镀层表现出的电化学性能差异较大。整体来看,当氮气流量为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时所得复合镀层的极化曲线最靠右,表明其耐蚀性能相对表现最好。通过 Thales XT 软件对极化曲线进行 Tafel 拟合分析,可以得出不同氮气流量下复合镀层的腐蚀电流、腐蚀电位以及腐蚀速率的数值,从而定量地分析镀层的耐蚀性能,计算结果如表 3 所示。

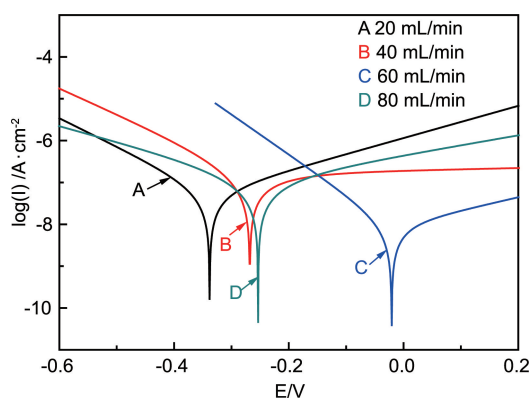


图 4 不同氮气流量下制得的 CrN_x/CrC 复合镀层的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of CrN_x/CrC composite coatings prepared under different nitrogen flows

表 3 不同氮气流量下制得的 CrN_x/CrC 复合镀层的腐蚀参数

Table 3 Corrosion current density and corrosion potential of CrN_x/CrC composite coatings prepared under different nitrogen flows

Nitrogen flow / $(\text{mL}\cdot\text{min}^{-1})$	Corrosion current/nA	Corrosion potential/mV	Corrosion rate / $(\text{mm}\cdot\text{year}^{-1})$
20	57.5	-338	0.000668
40	159	-268	0.001850
60	9.03	-20.7	0.000105
80	112	-253	0.001300

从表 3 可知,随着氮气流量的增加,腐蚀电位先升高后降低。当氮气流量为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,镀层的腐蚀

电位最高,说明其耐蚀性能最好,并且其腐蚀速率最小,仅为 $0.000105\text{ mm}\cdot\text{year}^{-1}$ 。根据金属材料的腐蚀等级判定,腐蚀速率在 $0.001\sim 0.010\text{ mm}\cdot\text{year}^{-1}$ 的材料为很耐腐蚀材料,可见本实验所得镀层均有较好的耐蚀性能;而腐蚀速率 $<0.001\text{ mm}\cdot\text{year}^{-1}$ 时,即为完全不腐蚀材料。材料的腐蚀电位越低,说明其活性越高,也就越容易被腐蚀。氮气流量为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时制得的复合镀层,尽管其腐蚀速率也小,但相比氮气流量为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时制得的镀层,其腐蚀电位更低,更容易被腐蚀;由此可知,氮气流量为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时制得的镀层耐蚀性能最好。

影响耐蚀性能的因素很多,结合复合镀层微观形貌、物相结构,系统分析本实验所制得的 CrN_x/CrC 复合镀层的耐蚀性能。从镀层的微观结构可知,当氮气流量为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,镀层的表面由不太规则的球形颗粒堆积组成,其大小均匀,堆积紧密;镀层呈柱状生长,且为明显的上下两层结构,上层与下层之间结合紧密,无明显缺陷;生长方式为垂直于单晶硅衬底向外生长,晶粒直径较大,与基体结合良好。氮气流量为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时制备的复合镀层的缺陷、膜基结合力和致密度均优于其他氮气流量下制备的复合镀层,从而使得氮气流量为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时制备的复合镀层的耐蚀性能优良。

从复合镀层的物相结构可知, Cr_7C_3 是一种耐酸性、碱性腐蚀的物质。而这两种性质也是影响镀层耐腐蚀性能的因素,这就使得氮气流量为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, CrN_x/CrC 复合镀层的耐蚀性能最优。

4 结 论

(1) 本实验采用高功率脉冲磁控溅射 (HiPIMS) 沉积系统制备了 CrN_x/CrC 复合镀层,该复合镀层的表面形貌呈不规则的球形颗粒堆积状,均匀紧密。镀层的截面呈柱状生长形态,且复合镀层中 CrC 层和 CrN_x 层有较明显的分层界面。

(2) 受 Ar^+ 刻蚀作用减弱的影响,随着氮气流量的增加, CrN_x/CrC 复合镀层的厚度和平均沉积速率先略微增加,之后再明显减小。

(3) 随着氮气流量的增加, CrN_x/CrC 复合镀层的致密度有所增加。

(4) 氮气流量的增加对 CrN_x/CrC 复合镀层的物相结构影响不明显,不同氮气流量下制备的镀层的主衍射峰均为 Cr_7C_3 。

(5) 随着氮气流量增加,复合镀层的耐蚀性能表现为先升高后降低的变化趋势。当氮气流量为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,镀层的晶柱之间的间距最小,且上下层界面结合最紧密,耐蚀性能最好。

参考文献 References

- [1] 杨娟. 脉冲偏压电弧离子镀氮化铬涂层的制备技术及性能[D]. 重庆: 西南大学, 2009.
YANG J. The Preparation Technology and Properties of CrN Coating Deposited by Superimposed Pulsed Bias Cathodic Arc Ion Plating[D]. Chongqing: Southwestern University, 2009.
- [2] 王愉, 陈畅子, 吴艳萍, 等. 表面技术[J], 2017, 46(1): 15-22.
WANG Y, CHEN C Z, WU Y P, *et al.* Surface Technology[J], 2017, 46(1): 15-22.
- [3] BLEYKHHER G A, SIDELEV D V, GRUDININ V A, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2018, 354(25): 161-168.
- [4] NORDIN M, LARSSON M, HOGMARK S. Surface and Coatings Technology[J], 1998, 106(2/3): 234-241.
- [5] BATISTA J C A, GODOY C, BUONO V T L, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2002, 336(1): 39-51.
- [6] 曹得莉, 张国喜. 青海师范大学学报(自然科学版)[J], 2016, 32(1): 10-13.
CAO D L, ZHANG G X. Journal of Qinghai Normal University(Natural Science Edition)[J], 2016, 32(1): 10-13.
- [7] 李倩, 李花, 王正铎, 等. 表面技术[J], 2019, 48(9): 64-69+149.
LI Q, LI H, WANG Z D, *et al.* Surface Technology[J], 2019, 48(9): 64-69+149.
- [8] 李春伟, 田修波, 巩春志, 等. 表面技术[J], 2016, 45(7): 122-127.
LI C W, TIAN X B, GONG C Z, *et al.* Surface Technology[J], 2016, 45(7): 122-127.
- [9] KONSTANTINIDIS S, DAUCHOT J P, HECQ M. Thin Solid Films[J], 2006, 515(3): 1182-1186.
- [10] EHIASARIAN A P, HOVSEPIAN P E, HULTMAN L, *et al.* Thin Solid Films[J], 2003, 457(2): 270-277.
- [11] ALAMI J, SARAOKINOS K, USLU F, *et al.* Journal of Physics D: Applied Physics[J], 2008, 42(1): 015304.
- [12] BOBZIN K, BAGCIVAN N, IMMICH P, *et al.* Thin Solid Films[J], 2008, 517(3): 1251-1256.
- [13] 刘晓明, 杨月红, 韩吉伟, 等. 光学精密工程[J], 2018, 26(9): 2246-2253.
LIU X M, YANG Y H, HAN J W, *et al.* Optics and Precision Engineering[J], 2018, 26(9): 2246-2253.
- [14] 吴伟建, 于耀华. 上海电气技术[J], 2019, 12(4): 46-51.
WU W J, YU Y H. Journal of Shanghai Electric Technology[J], 2019, 12(4): 46-51.
- [15] 严军, 宓保森, 汪宏斌, 等. 上海金属[J], 2019, 41(6): 8-12+18.
YAN J, MI B S, WANG H B, *et al.* Shanghai Metals[J], 2019, 41(6): 8-12+18.
- [16] 范国栋, 黄东亚, 程欢欢, 等. 金属热处理[J], 2018, 43(6): 91-95.
FAN G D, HUANG D Y, CHENG H H, *et al.* Heat Treatment of Metals[J], 2018, 43(6): 91-95.
- [17] 贾贵西, 李言, 袁启龙, 等. 中国机械工程[J], 2011, 22(3): 363-366.
JIA G X, LI Y, YUAN Q L, *et al.* China Mechanical Engineering[J], 2011, 22(3): 363-366.

(编辑 吴 锐)