

温度对纯 Cr 涂层表面形貌和抗腐蚀性能的影响

王浩然¹, 邱长军¹, 曾小安¹, 张文¹, 王晓婧², 刘艳红², 李怀林²

(1.南华大学 机械工程学院, 湖南 衡阳 421001; 2.国家电投集团中央研究院, 北京 102209)

摘要: **目的** 探索温度对纯 Cr 涂层的抗腐蚀性能和表面形貌的影响。**方法** 采用多弧离子镀技术在锆合金表面制备纯 Cr 涂层, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 与 Image J 图像处理软件综合分析了纯 Cr 涂层的表面形貌, 并对表面大颗粒的数目及其尺寸大小进行了统计和分析。采用 X 射线衍射仪对涂层的相结构进行了分析。利用划痕仪和电化学工作站, 分析了温度对纯 Cr 涂层的膜基结合力和抗腐蚀性能的影响。**结果** 380 °C 时, 涂层表面大颗粒的数目及其平均尺寸最大, 温度升高到 420 °C 时, 其数值最小; 当温度进一步提升到 450、500 °C 时, 大颗粒的数目、平均尺寸逐渐增大。温度的升高, 使纯 Cr 涂层由(110)晶面择优生长转为(200)晶面择优生长, 晶粒尺寸随温度变化的规律为先减小后增大。涂层的结合力和抗腐蚀性能随温度的变化规律与大颗粒数目随温度的变化规律相反, 呈先提高后降低的趋势。**结论** 420 °C 时, 涂层表面大颗粒的数目及其平均尺寸最小, 结合力和抗腐蚀性能较强, 组织结构致密度高, 晶粒细小, 表面光滑平整。

关键词: 温度; 多弧离子镀; 抗腐蚀性能; Cr 涂层

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)06-0192-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.06.030

Effect of Temperature on Morphology and Corrosion Resistance of Pure Cr Coating

WANG Hao-ran¹, QIU Chang-jun¹, ZENG Xiao-an¹, ZHANG Wen¹,
WANG Xiao-jing², LIU Yan-hong², LI Huai-lin²

(1.School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

2.State Power Investment Corporation Central Research Institute, Beijing 102209, China)

ABSTRACT: The work aims to explore the effect of temperature on corrosion resistance and surface morphology of pure Cr coating. The Cr coating was prepared on the surface of zirconium alloy by means of arc current plating process. Scanning electron microscopy (SEM) and Image J image processing software were used to analyze surface morphology of pure Cr coating, count and analyze size and number of large particles on the surface. X-ray diffractometer (XRD) was applied to analyze phase structure of the coating. The effect of temperature on film adhesion and corrosion resistance of the Cr coating was analyzed using scratch tester and CS electrochemical workstation. The number and average size of large particles on the coating surface were the maximum at 380 °C, and the minimum at 420 °C; the both increased gradually as the temperature rose to 450 °C, 500 °C. With the rise of temper-

收稿日期: 2017-02-19; 修订日期: 2017-04-22

Received: 2017-02-19; Revised: 2017-04-22

基金项目: 国家科技重大专项子课题项目 (2015ZX06004001-002); 湖南省重点学科建设项目 ([2011]76); 特殊环境下装备安全服役技术-湖南省高校重点实验室 (湘财教指[2014]85 号)

Fund: National Science and Technology Major Project Sub-project (2015ZX06004001-002); Key Construction Projects of Hunan Province ([2011]76); Equipment Safety Service Technology in Special Environment-Key Laboratory of Universities of Hunan Province ([2014]85)

作者简介: 王浩然 (1990—), 男, 硕士研究生, 研究方向为金属材料表面改性。

Biography: WANG Hao-ran (1990—), Male, Master graduate student, Research focus: metal surface modification.

通讯作者: 邱长军 (1965—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为金属材料表面改性。

Corresponding author: QIU Chang-jun (1965—), Male, Professor, Doctoral tutor, Research focus: metal surface modification.

ature, growth mode of the Cr coating changed from preferred growth on (110) crystal plane to that on (200) crystal plane. The average crystal size firstly decreased and then increased as the temperature varied. Varying pattern of coating adhesion and corrosion resistance with increasing temperature was contrary to that of the large particles, which firstly increased and then decreased. The number and average size of large particles on the surface of the coating are the maximum at 420 °C, the adhesion and corrosion resistance are high, the organizational structure is dense, grains are fine and surface is smooth.

KEY WORDS: temperature; multi-arc ion plating; corrosion resistance; Cr coating

铝合金广泛应用于我国核电事业, 随着核电工业安全性和经济性要求的提高, 需要增强其各方面的性能, 延长其使用寿命。表面工程技术是众多的材料改性方法之一, 能有效地提高材料性能, 满足人们的需要。纵览表面工程技术的发展, 人们利用化学镀、热喷涂、化学气相沉积 (CVD)、物理气相沉积 (PVD) 等技术对材料表面进行性能改善^[1-3]。多弧离子镀作为一种物理气相沉积镀膜技术, 因具有镀膜速度快、绕射性好、离化率高和涂层性能良好等一系列优势, 得到了国内外诸多学者的青睐和研究^[4-8]。研究发现^[9-11], 纯 Cr 涂层因其较强的抗腐蚀性能、优异的摩擦磨损性能及良好的耐高温氧化性能, 在日用装饰、刀具保护、机车零件、医药器件、军械装备等领域得到了广泛应用。本文采用多弧离子镀膜技术在铝合金表面沉积纯 Cr 涂层, 主要研究温度对涂层表面形貌、组织结构、与基材结合性能以及抗腐蚀性能的影响, 为该涂层的制备工艺优化提供参考依据。

1 材料与方法

实验设备为国产 TSU-650 型多功能镀膜机, 利用多弧离子镀技术在铝合金表面制备出纯 Cr 涂层。采用尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm 的块状铝合金为基材, 经过砂纸逐级打磨 (从 100 目递增至 2500 目), 毛绒布抛光后, 将其置入酒精和丙酮的混合溶液中超声波清洗 15 min, 干燥后放入真空镀膜室, 沉积前对基材表面进行高偏压清洗。纯 Cr 涂层的沉积工艺参数: 本底真空 4×10^{-3} Pa, 弧电流 65 A, 氩气 110 mL/min, 基体偏压 -200 V, 占空比 50%, 温度分别为 380、420、450、500 °C。

采用 JSM-6490LA 型扫描电子显微镜观察涂层表面形貌, 并用 Image J 软件对其表面大颗粒的数量、尺寸进行统计和分析。利用 XD-3 型 X 射线衍射仪分析纯 Cr 涂层的物相结构。采用 WS-2005 型划痕试验机检测涂层与基材的结合力, 并利用光学显微镜观察涂层的划痕形貌。利用 CS300 型电化学工作站检测涂层试样在 3.5%NaCl 溶液中的抗腐蚀性能。

2 结果与分析

2.1 纯 Cr 涂层的相结构分析

图 1 为不同衬底温度下涂层的 XRD 图谱, 选用择优影响因子 F_x 定义公式判断温度对涂层择优生长的影响^[12]:

$$F_x = \frac{I_{110}/I_{200} - I_{110}^0/I_{200}^0}{I_{110}/I_{200} + I_{110}^0/I_{200}^0} \quad (1)$$

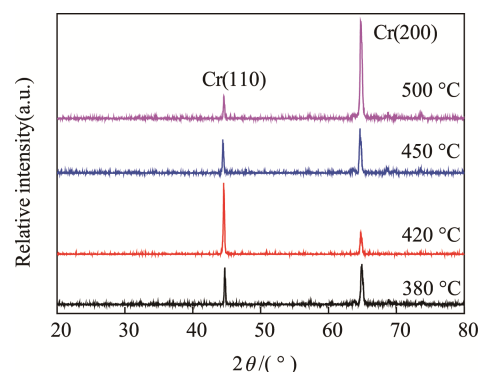


图 1 不同温度下纯 Cr 涂层的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of pure Cr coating at different temperature

式中: I_{hkl} 为纯 Cr 涂层 hkl 面的衍射强度; I_{hkl}^0 为 Cr 标准卡片的 hkl 面的衍射强度。随着温度提升至 420 °C, (110)面的衍射峰值增强, (200)面的衍射峰值减弱, 此时影响因子 $F_x > 0$, 涂层表现为沿(110)面择优生长。当温度从 420 °C 增加到 450 °C 时, 影响因子 $F_x < 0$, 涂层择优生长从(110)面转为(200)面。随着温度进一步提升至 500 °C, (200)面的衍射峰值呈明显增大趋势, 涂层沿(200)面择优生长趋势更加强烈。

同时根据谢乐公式 (式 (2)) 可以得出晶粒尺寸随温度变化的规律, 结果如表 1。

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式中: D 为晶粒尺寸; λ 为 X 射线的波长; β 为衍射峰半高宽; θ 为 Bragg 角^[13]。分析结果可知, 涂层受温度升高的影响, 由(110)面择优生长转为(200)面择优生长, 晶粒尺寸呈先减小后增大的趋势。420 °C 时, 涂层沿 Cr 的密排面和表面能最小的(110)面择优生长,

晶粒尺寸最小为 0.985 nm, 组织结构致密。

表 1 不同温度下纯 Cr 涂层的晶粒尺寸

Tab.1 The average crystal size of pure Cr coatings under different temperatures

Temperature/°C	2 θ (°)	FWHM/(°)	Average crystal size/nm
380	44.7	0.177	1.102
420	44.5	0.197	0.985
450	44.4	0.194	1.003
500	44.5	0.183	1.062

2.2 纯 Cr 涂层表面的形貌和孔隙率分析

图 2 为不同温度下纯 Cr 涂层表面形貌的 SEM 图。由于离子束的轰击以及多弧离子镀特性产生的大颗粒的影响, 涂层表面弥散分布着大小不一的白亮颗粒、凹槽、孔洞间隙和沟道等缺陷。温度为 380 °C 时, 涂层表面的凹槽明显, 大颗粒分布密集。温度增加到 420 °C 时, 涂层表面大颗粒数目及其尺寸明显减小, 凹槽和微孔缺陷得到极大改善。随着温度进一步的升高, 大颗粒数目及其尺寸又呈逐渐增大的趋势, 表面凹槽和微孔等缺陷再次增加。

图 3 为经过 Image J 软件处理后的涂层表面形貌,

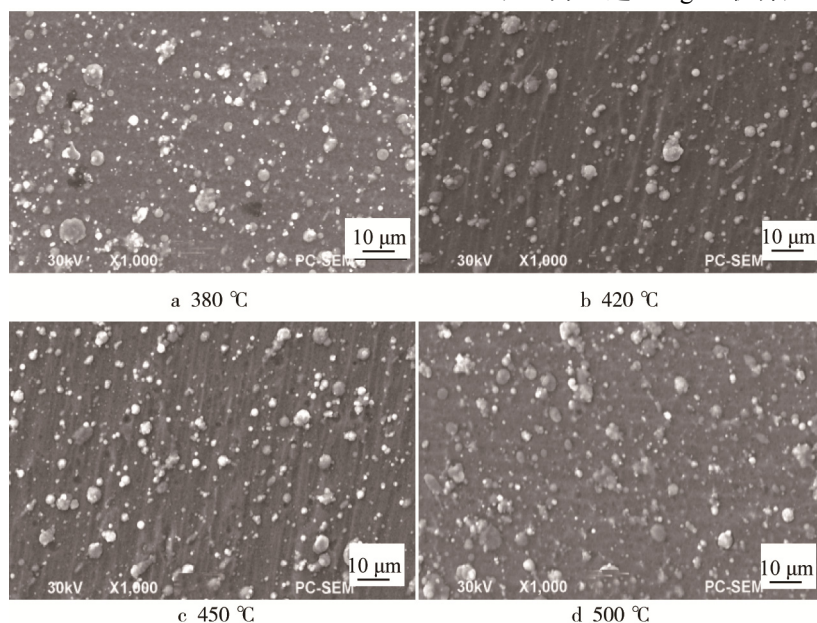


图 2 不同温度下纯 Cr 涂层的 SEM 微观形貌

Fig.2 SEM micrographs of pure Cr coating at different temperature

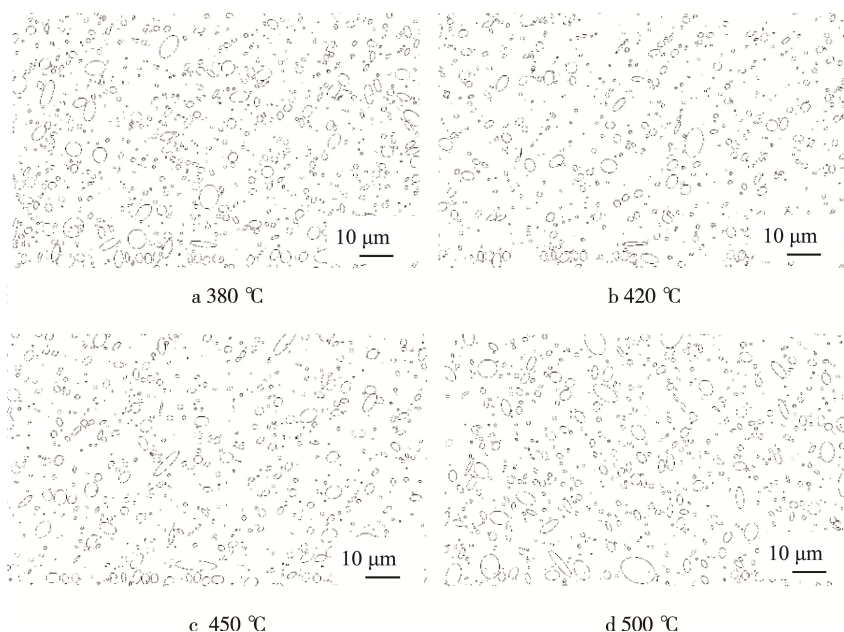


图 3 Image J 软件处理过的 SEM 微观形貌

Fig.3 SEM micrographs processed by Image J software

与图 2 相对应。经过软件分析处理及统计, 得出表 2 数据, 其直观反映出涂层表面大颗粒的数目和平均尺寸大小, 为分析涂层表面形貌提供依据。

表 2 不同温度下的纯 Cr 涂层表面大颗粒的数量和平均尺寸

Tab.2 The number of large particles and mean diameter on pure Cr coating at different temperatures

Temperature/℃	Total particles number	Mean particle diameter/μm
380	1437	1.317
420	863	1.197
450	1015	1.214
500	1055	1.232

综合分析图 3 和表 2 可知, 随着温度的升高, 大颗粒的数目及其尺寸呈先减小后增大的趋势。由于大颗粒对涂层的遮蔽效应, 导致涂层表面出现微坑、凹槽及微孔等缺陷, 增大了纯 Cr 涂层的缺陷, 严重影响涂层的致密性, 并导致涂层表面粗糙度增加。当温度从 380 ℃ 提高至 420 ℃ 时, 离子的迁移速率随温度的增加而增大, 而依据气体放电理论中电流密度和汤生系数的关系 $j = \frac{4X_0 i V^2}{d^3} (1 + \gamma)$ 可知^[14], 当离子的迁移速率 i 增强时, 电流密度 j 随之增强, 从而导致等离子体鞘电场的场强增大, 电场的增大导致电场对大颗粒排斥力的增强, 排斥力的增强加剧了大颗粒穿越等离子体鞘层过程中的位置偏移, 降低了大颗粒到达基体的概率, 从而导致大颗粒数目及其尺寸都相应减小。同时涂层沿 Cr 密排面和表面能最小的(110)面择优生长, 晶粒尺寸变小, 导致位错运动、微孔、间隙以及凹槽等的减小, 进而影响涂层的表面质量。但温度进一步提升至 450 ℃ 及以上时, 根据温度和气体分子自由程的关系可知, 温度上升导致自由程增加, 进而降低了溅射离子与气体分子的撞击概率。撞击次数的减少有利于降低粒子到达基体表面过程中的能量损耗, 同时伴随温度的上升, 粒子所获得的动能逐渐增大, 二者都有利于大颗粒穿越气体分子和等离子体鞘层到达基体表面, 从而使大颗粒数目及其平均尺寸再次增加。

2.3 纯 Cr 涂层的膜层结合力强度分析

图 4 为 420 ℃ 时的划痕区表面形貌及摩擦信号曲线。随着温度的升高, 纯 Cr 涂层的膜基结合力呈先增大后减小的趋势, 当温度为 420 ℃ 时, 结合力最大, 为 29 N。从图 4 可以观察到, 当载荷力为 29 N 时, 信号发生突变, 摩擦信号曲线斜率发生改变, 同时划痕区出现明显的划破痕迹, 涂层没有观察到明显的裂纹出现, 纯 Cr 涂层与铝合金基材的结合性能良好。

由表 3 可知, 当温度从 380 ℃ 上升到 420 ℃ 时,

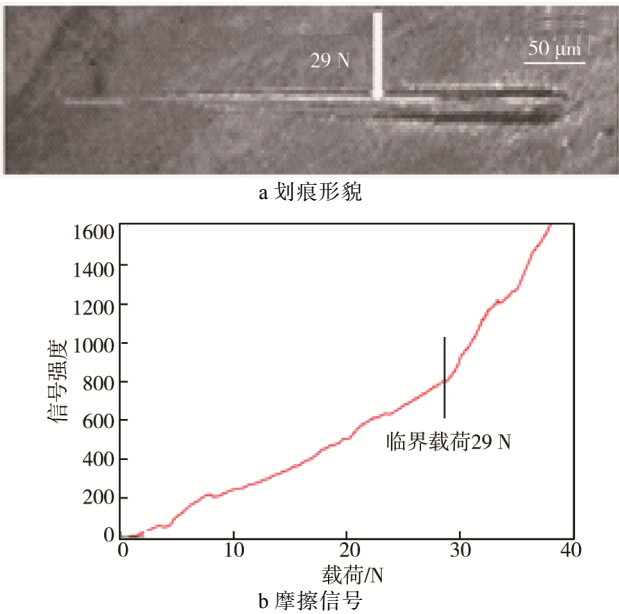


图 4 420 ℃ 涂层的划痕形貌和摩擦信号曲线
Fig.4 420 ℃ coating scratch marks and scratches

结合力提高, 此时涂层沿 Cr 密排面和表面能最小的(110)面择优生长, 衍射峰半高宽增加, 晶粒尺寸减小, 使涂层的塑性变形性能增强。同时涂层表面大颗粒数目及其尺寸的减小, 有效地降低了由大颗粒导致的涂层结构疏松和间隙等因素带来的不利影响, 进一步增强了涂层的致密性, 提高了涂层与基体的结合力。由于基材和涂层的热膨胀系数存在差异, 随着温度的进一步提升, 涂层冷却后, 涂层和基材之间的内应力增加。另外, 涂层转向(200)面择优生长, 大颗粒数目及晶粒尺寸再次增加使涂层的致密性降低, 最终导致涂层结合力下降。

表 3 不同温度下纯 Cr 涂层的结合力

Tab.3 The bonding strength of pure Cr coating under different temperatures

Temperature/℃	380	420	450	500
Adhesion strength/N	24	29	27	25

2.4 纯 Cr 涂层抗腐蚀性能的分析

图 5 为不同温度的纯 Cr 涂层在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线, 表 4 为相应极化曲线对应的拟合参数。观察实验结果可知, 涂层腐蚀电位随温度的提高先降低后升高, 同时腐蚀电流的变化规律呈先减小后增大的趋势。根据相关理论可知^[15], 涂层的抗腐蚀性能与涂层的表面质量密切相关。当温度为 380 ℃ 时, 涂层的腐蚀电流为 5.4×10^{-8} A/cm², 相比其他温度, 该条件下沉积的涂层表面大颗粒数目最多, 相应的晶粒尺寸、微孔和凹槽等缺陷也较多, 故其抗腐蚀性也相应最差。温度增加到 420 ℃ 时, 涂层的腐蚀电流为 1.1×10^{-8} A/cm², 相对腐蚀速率为 0.19, 与其他试样相比, 虽然

腐蚀电流在同一数量级,但其数值仅为 380 ℃时的 1/5,腐蚀速率明显降低。根据之前的理论和结果分析可知,420 ℃时涂层表面致密度高,晶粒细小,大颗粒数目及其尺寸最小,所以表现出优良的抗腐蚀性能。随着温度的升高,涂层的腐蚀电流和相对腐蚀速率逐渐增大,其变化趋势与结合力随温度的变化趋势相似。其原因为:涂层择优生长趋势由(110)密排面转向(200)面,晶粒尺寸逐渐增大;表面大颗粒数目及其尺寸大小的增加,导致涂层表面缺陷增多,严重影响了涂层的致密性,抗腐蚀性能随之减弱。

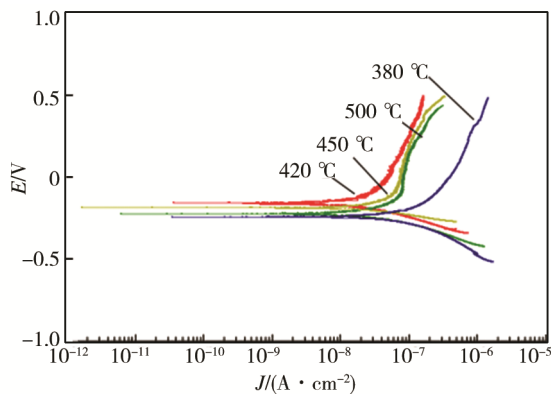


图5 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.5 Polarization curve in 3.5% NaCl solution

表4 极化曲线的拟合参数

Tab.4 Polarization curve fitting parameters

Temperature/℃	E_0/V	$J_0/(\times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	Relative corrosion rate
380	-0.244	5.4	1.00
420	-0.162	1.1	0.19
450	-0.188	3.3	0.61
500	-0.226	3.7	0.69

3 结论

1) 随着温度的升高,涂层从(110)面择优生长转为(200)面择优生长,晶粒尺寸呈先下降后增大的趋势。

2) 涂层结合力和抗腐蚀性能随温度的变化呈现先增大后减小趋势。温度为 420 ℃时,涂层表面大颗粒的数目及其尺寸最小,结合力、腐蚀电流分别为 29 N 和 $1.1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,组织结构致密度高,晶粒细小,表面光滑平整。

参考文献:

- [1] ALI F, MEHMOOD M, QASIM A M, et al. Comparative Study of the Structure and Corrosion Behavior of Zr-20%Cr and Zr-20%Ti Alloy Films Deposited by Multi-arc Ion Plating Technique[J]. Thin Solid Films, 2014, 564(2): 277—283.
- [2] WANG L, ZHANG S, CHEN Z. Influence of Deposition

- Parameters on Hard Cr-Al-N Coatings Deposited by Multi-arc Ion Plating[J]. Applied Surface Science, 2012, 258: 3629—3636.
- [3] ZHUANG Y, JIANG X, ROGACHEV A V, et al. Influences of Pulse Frequency on the Structure and Anti-corrosion Properties of the Cr Films[J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 1197—1203.
- [4] COLLINS M C, INTYRE L J, HARRISON S E, SCHÖNHERR P, et al. Magnetic Ordering in Cr-doped Bi_2Se_3 Thin Films[J]. Epl, 2014, 107(5): 57009—57013.
- [5] ZHANG S, WANG L, WANG Q, et al. A Superhard CrAl-SiN Superlattice Coating Deposited by a Multi-arc Ion Plating: II. Thermal Stability and Oxidation Resistance[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 214(2): 153—159.
- [6] NINGSHEN S, SAKAIRI M, SUZUKI K, et al. The Corrosion Resistance and Passive Film Compositions of 12% Cr and 15% Cr Oxide Dispersion Strengthened Steels in Nitric Acid Media[J]. Corrosion Science, 2014, 78(1): 322—334.
- [7] JIANG X, LI Z Y, MUNROE P, et al. Role of Cr Additions in Enhancing Wear and Oxidation Resistance of $(\text{Mo}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_2$ Nanocrystalline Films[J]. Ceramics International, 2014, 40(10): 15859—15874.
- [8] SAHA G C, KHAN T I. The Corrosion and Wear Performance of Microcrystalline WC-10Co-4Cr and Near-Nanocrystalline WC-17Co High Velocity Oxy-Fuel Sprayed Coatings on Steel Substrate[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2010, 41(11): 3000—3009.
- [9] 丁坤英, 程涛涛, 王志平. 不同颗粒致密度 WC-10Co-4Cr 涂层的耐腐蚀性能[J]. 焊接学报, 2013(1): 93—96.
- DING K Y, CHENG T T, WANG Z P. Corrosion Resistance of Different Particle-density WC-10Co-4Cr Coatings[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013(1): 93—96.
- [10] FENG L. Characterization of ZrN Films Deposited by ICP Enhanced RF Magnetron Sputtering[J]. Acta Physica Sinica(Chinese Edition), 2008, 57(3): 1796—1801.
- [11] CHEN C C, CHANG W C, TSAI P C, et al. Pulsed-laser Deposition and Characterization of $\text{CuIn}_{1-x}\text{MxSe}_2$ (M=Cr, V, and Ti) Films[J]. Ceramics International, 2014, 40(6): 8897—8903.
- [12] JIANG B, REN C, ZHENG Z, et al. Preferred Crystal Orientation of Hafnium Films Prepared by Ion Beam Assisted Deposition[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, 2004, 215(s 3—4): 413—418.
- [13] 高晓明, 孙嘉奕, 胡明, 等. 沉积温度和氩气压力对钛薄膜物相结构和性能的影响[J]. 机械工程材料, 2013(10): 44—49.
- GAO X M, SUN J Y, HU M, et al. Effects of Deposition Temperature and Ar Pressure on Phase Structure and Properties of Ti Films[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2013(10): 44—49.
- [14] 周建刚, 刘中凡, 王文双. 汤生放电理论的简介[J]. 大连大学学报, 2003(6): 16—18.
- ZHOU J G, LIU Z F, WANG W S. Brief Introduction of Townsend Discharge[J]. Journal of Dalian University, 2003(6): 16—18.
- [15] GUODE L I, YAN W, CAO Z. Effect of Refined Grain Size on Corrosion Behavior of Metal Cr in Media Containing Chloride Ions[J]. Ciesc Journal, 2012, 63(2): 560—566.