

# Zr 含量对磁控溅射 NiCrZr 薄膜结构及耐蚀性的影响

孙康, 崔洪芝, 田硕硕, 宋晓杰, 王维国

(山东科技大学, 山东 青岛 266590)

**摘要:**目的 在 316L 不锈钢基体表面磁控溅射 NiCrZr 薄膜, 提高其在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性。方法 采用非平衡磁控溅射技术, 在 316L 不锈钢基体上, 用 NiCr (原子比 80:20) 复合靶和纯 Zr 靶制备了不同 Zr 含量的 NiCrZr 薄膜。采用 XRD、原子力显微镜、扫描电镜和 Gamry 电化学工作站, 分别分析了 NiCrZr 薄膜的物相组成、表面形貌、表面粗糙度、截面形貌、元素组成、厚度以及在 3.5%NaCl 溶液中的电化学腐蚀性能。结果 随着 Zr 靶功率的增加, 薄膜中 Zr 含量不断增加, 薄膜的组织结构不断细化, 表面粗糙度由 4.91 nm 减小到了 2.79 nm。薄膜主要由  $\text{Cr}_3\text{Ni}_2$ 、 $\text{Cr}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Zr}$ 、 $\text{Cr}_2\text{Zr}$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{NiCrO}_4$  和  $\text{ZrO}_2$  相组成, 表明薄膜容易在空气中氧化。此外, 随着 Zr 含量的增加, 与 316L 基体相比, NiCrZr 薄膜在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电流减小, 腐蚀电位增大。当 Zr 原子分数为 24.73% 时, NiCrZr 薄膜可以在溶液中形成稳定的钝化膜, 从而表现出最佳的耐蚀性, 腐蚀电流密度达到最小值  $13.10 \text{ nA/cm}^2$ , 与 316L 基体相比减小了 95%。结论 Zr 含量的增加可以使薄膜变得更加细密, 有效阻隔电解质与基体的接触, 从而提高涂层的耐蚀性。

**关键词:** 磁控溅射; NiCrZr 薄膜; 微观结构; 电化学; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)02-0186-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.02.027

## Effects of Zr Content on Microstructure and Corrosion Resistance of NiCrZr Thin Film Prepared by Magnetron Sputtering

SUN Kang, CUI Hong-zhi, TIAN Shuo-shuo, SONG Xiao-jie, WANG Wei-guo

(Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

**ABSTRACT:** The work aims to form NiCrZr film on the 316L stainless steel by magnetron sputtering to improve the corrosion resistance in 3.5%NaCl solution. NiCrZr films with different Zr contents were prepared on 316L stainless steel substrates with NiCr (80at% : 20at%) composite target and pure Zr target by unbalanced magnetron sputtering. The phase composition, surface morphology, roughness, cross-sectional morphology, composition of the elements, thickness and the corrosion resistance in 3.5%NaCl solution were analyzed by XRD, AFM, SEM and Gamry electrochemical workstation, respectively. With the increase

收稿日期: 2018-10-09; 修订日期: 2018-12-11

Received: 2018-10-09; Revised: 2018-12-11

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划 2015AA034404); 国家自然科学基金 (51772176); 泰山学者攀登计划 (tspd20161006)

Fund: National High Technology Research and Development Program of China (863 Plan, 2015AA034404), the National Natural Science Foundation of China (51772167) and Distinguished Taishan Scholars in Climbing Plan (tspd20161006)

作者简介: 孙康 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为材料表面强化。

Biography: SUN Kang (1994—), Male, Master, Research focus: material surface strengthening.

通讯作者: 崔洪芝 (1965—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为材料表面强化。邮箱: cuihongzhi1965@163.com

Corresponding author: CUI Hong-zhi (1965—), Female, Doctor, Professor, Research focus: material surface engineering. E-mail: cuihongzhi1965@163.com

of Zr target power, the content of Zr in the film increased, the microstructure of the film was refined, and the surface roughness was reduced from 4.91 to 2.19 nm. The films were mainly composed of  $\text{Cr}_3\text{Ni}_2$ ,  $\text{Cr}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Zr}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Zr}$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{NiCrO}_4$  and  $\text{ZrO}_2$ , so the film was easily oxidized in air. Furthermore, with the increase of Zr content, the corrosion current of NiCrZr film in 3.5%NaCl solution decreased and the corrosion potential increased compared with the 316L substrate. When the Zr content was 24.73% (at%), the NiCrZr thin films exhibited the best corrosion resistance due to the formation of stable passivation layer in 3.5%NaCl solution, and the corrosion current density reached a minimum value of  $13.10\text{ nA/cm}^2$ , which was reduced by 19 times compared with  $248.5\text{ nA/cm}^2$  of 316L. Thus, the increase of the Zr content can make the film denser, and can effectively improve the corrosion resistance of the coating by impeding the contact between the electrolyte and the substrate.

**KEY WORDS:** magnetron sputtering; NiCrZr film; microstructure; electrochemical; corrosion resistance

Ni-Cr 系涂层由于具有高硬度、高耐磨性、低摩擦系数、抗高温硫腐蚀以及冲蚀磨损等特性,在工业生产中获得了广泛的应用,尤其是在刀具、锅炉和矿山等领域<sup>[1-4]</sup>。Li 等人<sup>[5]</sup>研究了不同 NiCr 元素比对耐磨性的影响,结果表明,20%Cr-80%Ni(原子数分数,全文含量同)涂层的平均摩擦系数(COF)最低。Ben<sup>[6]</sup>等人分析了近纳米结构 WC-17NiCr 涂层的耐磨性能,该涂层在干磨和浆料磨损条件下表现出优异的摩擦学性能。此外, Ni-Cr 涂层作为表面防护层的耐腐蚀性是人们最关注的问题之一。Ni-Cr 系合金由于 Cr 元素的存在,可以生成一种钝化膜,使其具有氧化条件下的抗蚀性能、高温下的抗氧化能力以及稀酸溶液和碱性溶液中的耐腐蚀性<sup>[7-8]</sup>。但在海水中高 Cl<sup>-</sup>浓度的环境下, NiCr 合金生成的钝化膜不足以防止缝隙腐蚀和点蚀<sup>[9]</sup>,这大大限制了其在海洋领域的应用。

近年来,由于 Zr 基合金中的 Zr 元素具有高氧原子扩散速率,可以形成稳定的抗氯离子腐蚀氧化层<sup>[10-11]</sup>, Zr 基合金薄膜被认为具有优秀的耐海水腐蚀性能。R. Mitra 等人<sup>[12]</sup>采用磁控溅射技术制备了 Ni-Zr 复合薄膜,涂层表现出优异的耐海水腐蚀性能。但是,当涂层中 Zr 含量低于 40%时,保护膜不能稳定存在,而且 Zr 元素价格昂贵,不易大面积推广应用。因此,鉴于 Ni-Cr 与 Ni-Zr 系涂层都具有在腐蚀介质中生成稳定钝化膜的特性, NiCrZr 三元复合薄膜可能会在低 Zr 含量的情况下具有优异的耐蚀性能。此外,目前关于 NiCrZr 三元体系薄膜的腐蚀行为及机理研究尚不充分,对于这种薄膜在海水环境中是否具有优秀的耐蚀性尚无其他研究。

因此,本文采用磁控溅射技术在 316L 不锈钢表面沉积 NiCrZr 三元复合薄膜,通过扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、X 射线衍射仪(XRD)、电化学工作站等测试方法,研究了 Zr 元素含量对 NiCrZr 薄膜的表面形貌、相组成和耐蚀性的影响,结果可为后续研究提供参考。

1 试验

试验采用 NiCr 靶(纯度 99.9%, Ni、Cr 原子数

分数分别为 80%、20%)和 Zr 靶(纯度 99.9%),在正方形 316L 不锈钢块(10 mm×10 mm×5 mm)和 Si(100)片上用 SYKY-QRD-03-21 型磁控溅射设备制备 NiCrZr 薄膜。其中,不锈钢主要用于薄膜的耐蚀性测试,单晶 Si 片主要用于薄膜的显微结构测试。具体操作如下:将不锈钢基体用 300~2000 粒度的 SiC 纸打磨,之后用金刚石抛光喷雾(2.5 μm)机械抛光,然后分别用乙醇(AR, ≥99.5%)和丙酮(AR, ≥99.5%)超声清洗 20 min,在热气流中干燥。将处理好的基体安装在距离靶材约 80 mm 的支架盘上,抽真空使真空室真空度为  $3.0\times10^{-4}\text{ Pa}$ 。正式溅射前将靶材预溅射 5 min,以除去靶材表面的污物,然后通入纯度 99.99%的高纯氩,使溅射气压达到 0.4 Pa。在沉积过程中,基体圆盘转速 30 r/min,衬底温度 300 ℃,溅射时间 30 min。NiCr 靶的溅射功率为 200 W,由于 Zr 为贵金属元素,考虑到成本因素,将 Zr 靶的功率分别设置为 50、100、150 W。NiCrZr 复合薄膜的沉积参数如表 1 所示。

表 1 NiCrZr 涂层的沉积参数  
Tab.1 Deposition parameters of the NiCrZr coatings

Process parameters	Corresponding value
Base pressure	$3.0\times10^{-4}\text{ Pa}$
Working pressure	0.4 Pa
Ni-Cr power	200 W
Zr power	50、100、150 W
Substrate temperature	300 ℃
Deposition time	30 min
Distance from substrate to target	80 mm
Substrate rotational speed	30 r/min

采用布鲁克 multimode8 型原子力显微镜(AFM)测试 NiCrZr 薄膜的表面形貌和粗糙度。用日本 D/Max 2500PC 型 X 射线衍射仪对薄膜进行物相及晶体结构分析,采用 Cu 靶 Kα1 射线,工作电压 40 kV,电流 100 mA,扫描角度 10°~90°,扫描速度 4 (°)/min。采用场发射高分辨扫描电子显微镜(Nova Nano SEM450/FIB)观察薄膜的截面形貌,并利用扫描电

镜配备的能谱仪(EDS)进行成分分析。

在室温3.5%NaCl溶液中对NiCrZr薄膜的电化学性能进行测试。电化学测试使用美国Gamry公司生产的Reference3000电化学工作站,采用传统的三电极体系:NiCrZr薄膜试样为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为对电极。每次测试前将待测试样在测试溶液中浸泡20 min,待开路电位稳定后进行交流阻抗和动电位极化曲线测试,其中交流阻抗测试是在开路电位 $\pm 10$  mV范围内扰动,测试频率为 $10^5 \sim 10^{-2}$  Hz;动电位极化曲线测试是在相对于开路电位 $-0.5$  V至 $+0.8$  V范围内进行测试,扫描速度为1 mV/s。得出的数据使用ZsimpWin软件拟合,薄膜的极化电阻( $R_p$ )用公式(1)中Ster-Grady公式计算。

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 J_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)} \quad (1)$$

其中 $\beta_a$ 和 $\beta_c$ 是Tafel曲线的阳极和阴极斜率; $J_{\text{corr}}$ 是通过Tafel外推法推导出的腐蚀电流密度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NiCrZr薄膜的表面形貌和成分分析

图1为不同Zr靶功率的NiCrZr薄膜表面的2D和3D AFM照片。由图可以看出,随着Zr含量的增加,薄膜表面的颗粒尺寸减小,薄膜表面变得平整。其中,Zr靶功率为50 W时(图1a和1b),薄膜表面多为团聚的胞状颗粒且颗粒间存在明显间隙,薄膜总体表现为菜花状。当Zr靶功率增加到100 W时(图1c和1d),薄膜表面颗粒的团聚现象减少,且颗粒尺寸也有所减小,颗粒之间的间隙也随之减小,颗粒最

高高度由50 W时的25.6 nm减小到21.0 nm。当Zr靶功率增至150 W时(图1e和1f),薄膜表面颗粒尺寸进一步减小,最大高度减小到18.5 nm,且大小更加均匀,说明薄膜的致密性进一步提高。此外由NanoScope Analysis软件分析得出,随着Zr含量的增加,薄膜的均方根粗糙度( $R_q$ )依次减小,分别为4.91、3.54、2.79 nm。由此可以发现,Zr含量的增加,可以使薄膜组织的晶粒减小,从而减小了薄膜的表面粗糙度。

表2为不同Zr靶功率薄膜的能谱分析,从表中可以看出,三种薄膜的Ni、Cr元素原子比基本符合NiCr靶材的原子比(4:1)。随着Zr靶功率的增加,Zr的原子百分数逐渐上升,由50 W时的16.63%一直增加到150 W时的24.74%。此外O元素的含量也逐渐增加,这是由于Zr元素的增加使得薄膜更易与空气中的O原子结合生成 $\text{ZrO}_2$ 等氧化物<sup>[13-14]</sup>。

表2 不同Zr靶功率下的NiCrZr薄膜的EDS能谱分析  
Tab.2 EDS analysis of NiCrZr films under different Zr target power

Coatings	Chemical composition/at%			
	Ni	Cr	Zr	O
50 W	47.35	13.52	16.63	22.50
100 W	39.46	10.91	20.11	29.52
150 W	31.80	8.91	24.73	34.56

图2为不同Zr靶功率下的NiCrZr复合薄膜的场发射扫描电镜截面形貌。可以看出,薄膜组织呈现柱状结构。随着Zr靶功率的增加,柱状组织的间隙减小,薄膜的致密度增加。当Zr靶功率为50 W时,薄

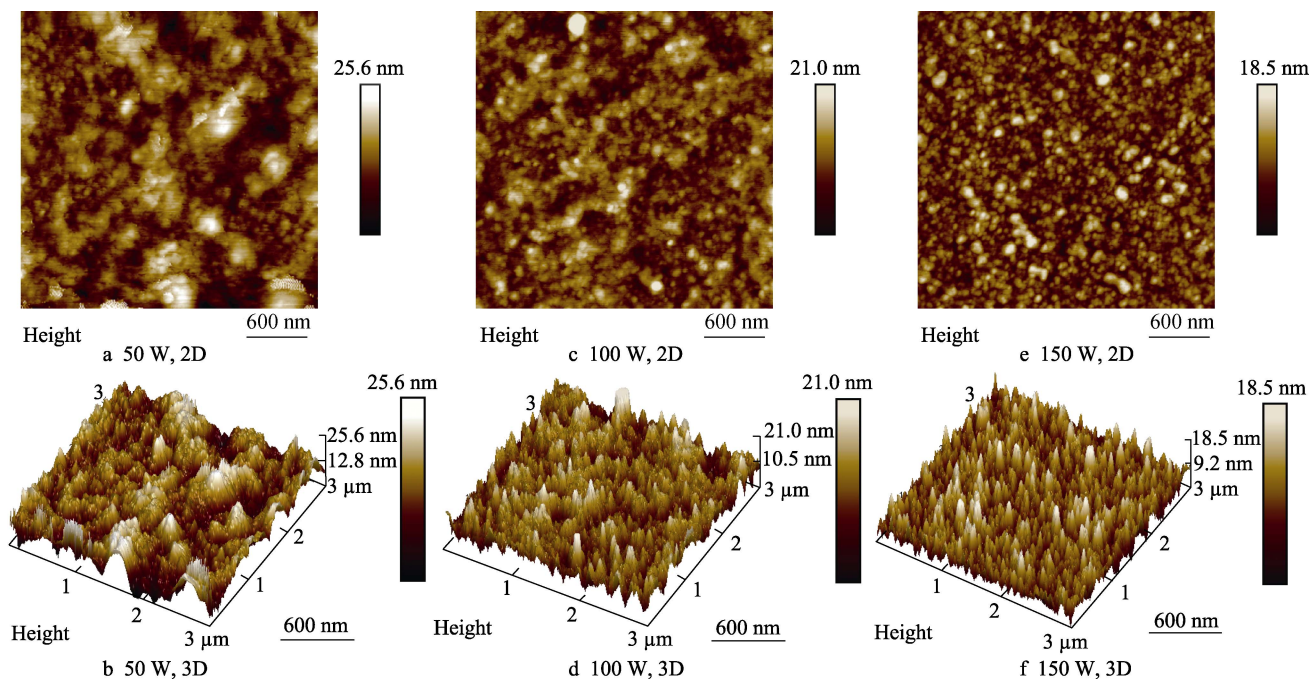


图1 不同Zr靶功率下的NiCrZr薄膜的2D和3D AFM图像  
Fig.1 2D and 3D AFM images of NiCrZr films under different Zr target power

膜的截面组织出现层间撕裂现象,说明此时的柱状组织强度较低。当 Zr 靶功率增加到 100 W 时,薄膜截面不再出现撕裂现象,柱状生长现象变得更加明显,致密性较 50 W 时有所提高。当 Zr 靶功率增加到 150 W 时,几乎看不到柱状组织的间隙。此外,三种薄膜的平均厚度分别为 934、996、1234 nm,这表明随着 Zr 功率的增加,薄膜厚度都有所增加。但功率 100 W 到 150 W 之间薄膜厚度的增长率低于 50 W 到 100 W 之间的增长率,这是由于溅射功率的增加相当于增大了原子沉积速度,导致颗粒的临界形核半径和临界形核自由能降低,薄膜形核率增加,易于形成细密的组织,最终出现密度增加而厚度增长率减小的现象<sup>[15]</sup>。

图 3 为 3 种涂层的 X 射线衍射图,可以看出薄膜组织结晶化不明显。薄膜的物相组成主要为  $\text{Cr}_3\text{Ni}_2$ 、

$\text{Cr}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Zr}$ 、 $\text{Cr}_2\text{Zr}$ 、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{NiCrO}_4$  和  $\text{ZrO}_2$ 。在主峰和其他次强峰处,出现了  $\text{CrO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{NiCrO}_4$ ,这说明薄膜在空气中容易氧化。另外在 50 W 和 100 W 功率下,59°处存在一个  $\text{Cr}_2\text{Zr}$  的峰。随着 Zr 靶功率的增加,涂层中没有出现新相,且衍射峰的强度降低,半峰宽逐渐变宽。由公式(2)中的 Debye-Scherrer 公式可知,晶粒尺寸  $D$  与衍射峰半宽高  $\beta$  成反比,所以随着 Zr 含量的增加,薄膜的晶粒尺寸也随之减小,这也与 AFM 和 SEM 结果相对应。

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式(2)中: $D$ 为样品晶粒尺寸; $k$ 为 Scherrer 常数,数值为 0.91; $\lambda$ 为 X 射线波长; $\beta$ 为实测样品的衍射峰半宽高; $\theta$ 为衍射角。

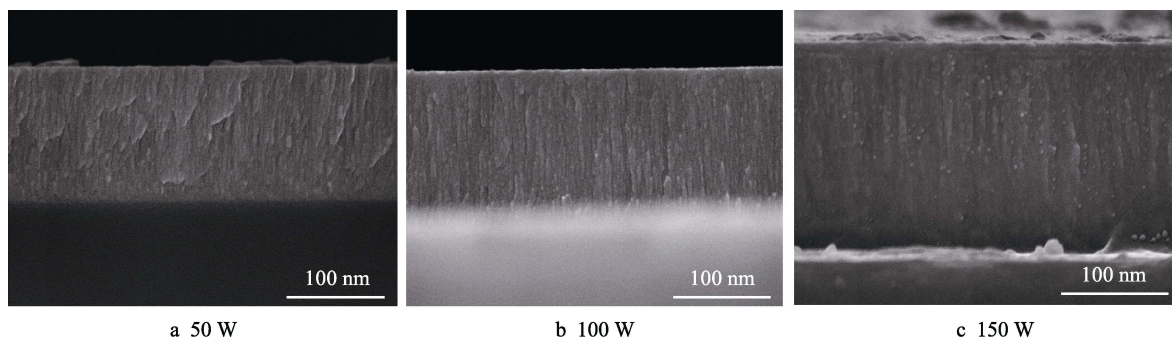


图 2 不同 Zr 靶功率下 NiCrZr 复合薄膜的截面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphologies of the NiCrZr nanocomposite films deposited under different Zr target power

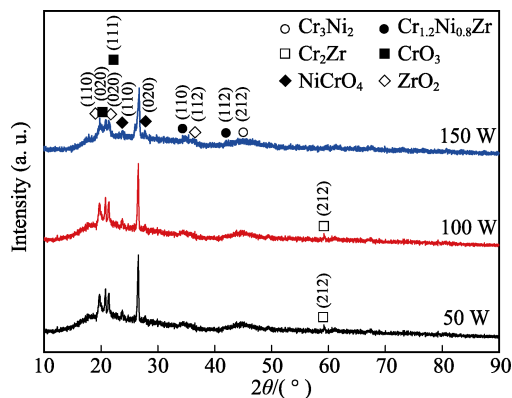


图 3 不同 Zr 靶功率下的 NiCrZr 复合薄膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD images of NiCrZr composite films under different Zr target power

## 2.2 耐蚀性分析

### 2.2.1 电化学阻抗谱

图 4 为 NiCrZr 复合薄膜在室温下、3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱及拟合电路图。由图 4a 可知, NiCrZr 复合薄膜的容抗弧半径都大于不锈钢基体,其中,150 W 功率下容抗弧半径最大,100 W 功率下次之,50 W 功率下的容抗弧曲率半径最小。薄膜容抗弧半径的增加,表明薄膜耐蚀性增加<sup>[16]</sup>。图 4b 中,较高的相位角代表着较好的耐蚀性<sup>[17]</sup>。NiCrZr 薄膜

有一个从 1000 Hz 一直延伸到 0.01 Hz 的平台,相位角最大为 $-76^\circ$ ,最小为 $-50^\circ$ 。当 Zr 靶功率增加到 150 W 时,薄膜的相位角图像呈现为一个平台,并且在整个低频区中保持最高值,这一平台的存在表明薄膜在电解质溶液中形成了致密且稳定的保护膜,保护膜减小了涂层内的缺陷,从而进一步限制了电解质与基体的接触<sup>[18-19]</sup>。316L 基体的平台高于 NiCrZr 薄膜,但是远远短于 NiCrZr 薄膜,这说明 316L 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中能形成致密但在 Cl<sup>-</sup>环境中不稳定且存在时间短的保护膜。此外,薄膜厚度与致密度的增加可以有效阻止电解液与基体的接触,从而提高涂层的耐蚀性<sup>[20]</sup>。在图 4c 中,低频下的阻抗值也能代表薄膜的耐蚀性,其中 150 W>100 W>50 W>316L,这也与 Nyquist 图和 bode 图的结果相一致。

试样的 EIS 数据可以用如图 4d 和 4e 所示的等效电路拟合。图 4d 代表了 316L 不锈钢基体仅包含一个时间常数的等效电路,其中  $R_s$  代表溶液电阻,  $R_1$  代表电荷转移电阻,  $\text{CPE}_1$  代表不锈钢表面的电容。图 4e 代表了含有两个时间常数的 NiCrZr 薄膜腐蚀的等效电路<sup>[21]</sup>,其中  $R_s$  代表溶液电阻,  $R_1$  代表薄膜电阻,  $R_2$  代表薄膜和基体间电荷转移电阻,  $\text{CPE}_1$  代表薄膜表面的电容,  $\text{CPE}_2$  代表薄膜和基体间的电容。考虑到薄膜的不均匀性,用常相位角元件 CPE 来代替电



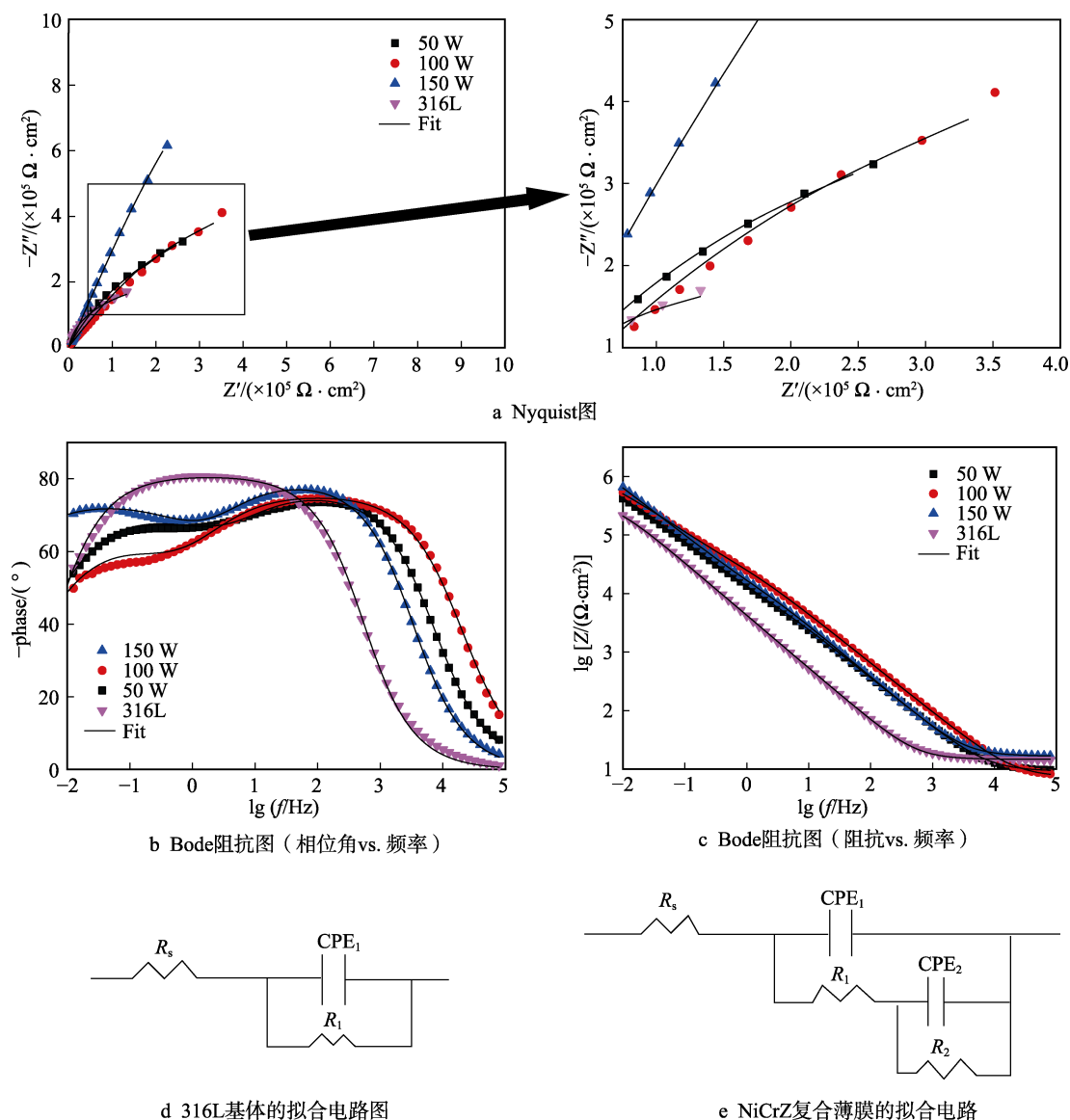


图4 NiCrZr薄膜和316L基体的EIS曲线和拟合电路

Fig.4 EIS curve and fitting circuit of NiCrZr and 316L matrix: a) nyquist plots, b) bode plots ( $-\text{phase}$  vs.  $\lg f$ ), c) bode plots ( $\lg |Z|$  vs.  $\lg f$ ), d) equivalent circuit models for 316L, e) equivalent circuit models for NiCrZr films

容。CPE的阻抗用公式(3)来计算。

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Q} (j\omega)^{-n} \quad (3)$$

式(3)中,  $\omega$  为角频率,  $j = \sqrt{-1}$ ,  $Q$  是CPE的大小,  $n$  为指数。当  $n=1$  时, CPE为纯电容;  $n=0$  时, CPE为纯电阻。

表3给出了316L基体和NiCrZr薄膜的EIS拟合

结果,与EIS图一致。总体上看,薄膜的  $Q$ -CPE 随着Zr含量的增加而逐渐下降,  $n$  值均接近于1,表明薄膜具有较强的电容响应<sup>[22]</sup>。随着Zr靶功率的增加,薄膜的电荷转移电阻  $R_2$  逐渐增加,当功率达到150 W时,  $R_2$  达到12 070 k $\Omega$ ,远远大于316L的411 k $\Omega$ ,此时基体表面的腐蚀不易进行。上述结果表明,较高Zr含量的复合薄膜具有更高的密度和耐蚀性。

表3 316L和NiCrZr薄膜在3.5%NaCl溶液中的阻抗参数  
Tab.3 Impedance parameters of 316L and NiCrZr films in 3.5% NaCl solution

Sample	$R_s/\Omega$	$R_1/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q\text{-CPE}_1/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_1$	$R_2/(\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q\text{-CPE}_2/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_2$
316L	14.750	411	45.100	0.8999			
50 W	9.232	15.300	11.330	0.8520	1150	7.876	0.7195
100 W	7.277	55.560	6.691	0.8433	1603	7.281	0.6726
150 W	16.700	29.410	8.907	0.8843	12070	6.436	0.7543

2.2.2 动电位极化曲线

图 5 为不同 Zr 靶功率下制备的 NiCrZr 复合薄膜在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化曲线, 与其相对应的电化学拟合参数如表 4 所示。从图中可以看出, 316L 不锈钢基体在 NaCl 溶液中出现钝化现象, 此外在 0.1 V 和 0.25 V 左右出现亚稳态点蚀现象, 说明钝化膜是不稳定的。三种薄膜的阳极极化过程大致相同, 并且腐蚀电位都高于 316L 基体, 这说明薄膜在溶液中发生腐蚀的倾向性低于 316L 不锈钢基体。随

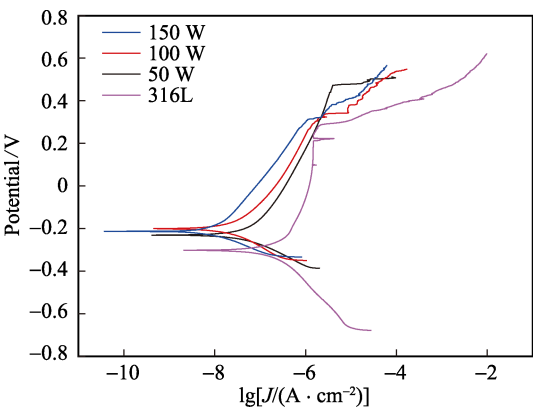


图 5 NiCrZr 薄膜和 316L 基体在 3.5%NaCl 中的动电位极化曲线  
Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of NiCrZr films and 316L substrate in 3.5%NaCl

着 Zr 靶功率的增加, 薄膜的腐蚀电流密度减小, 均小于 316L 基体, 150 W 功率下薄膜的腐蚀电流密度最小, 为 13.10 nA/cm<sup>2</sup>, 较 316L 基体的 248.5 nA/cm<sup>2</sup> 减小了 95%。随着 Zr 的含量增加, 三种薄膜的极化电阻依次升高, 分别为 579.74、1169.09、2360.59 kΩ/cm<sup>2</sup>, 远大于 316L 不锈钢基体的 268.94 kΩ/cm<sup>2</sup>, 说明薄膜对腐蚀过程的阻力大大增加, 耐蚀性随着 Zr 含量的增加而增加。此外薄膜的点蚀电位均高于 316L 不锈钢基体, 说明薄膜抵抗点蚀的能力均优于 316L。

此外, 孔隙率也是影响薄膜耐蚀性的关键因素之一, 它代表了薄膜表面的状态, 较高孔隙率的薄膜更易腐蚀。Matthews<sup>[23]</sup>等人建立了一个经验公式来估算薄膜的孔隙率  $P$ , 见公式 (4)。

$$P=\frac{R_{pm}}{R_p}10^{-\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a}}$$

(4)

式 (4) 中,  $R_{pm}$  是基体的极化电阻,  $R_p$  是薄膜的极化电阻,  $\Delta E_{corr}$  是薄膜和基体之间的腐蚀电位差,  $\beta$  是基体的阳极 Tafel 斜率。孔隙率结果如表 4 所示。150 W Zr 靶功率下的薄膜有着最低的孔隙率, 这表明薄膜致密的微结构使得缺陷和孔密度降低。而孔隙和缺陷密度与 Zr 的含量直接相关, Zr 的高含量意味着薄膜可以与更多的氧结合, ZrO<sub>2</sub> 等氧化物将填充间隙, 从而增加膜的致密度并降低孔隙率。

表 4 NiCrZr 薄膜和 316L 基体在 3.5%NaCl 中的 Tafel 拟合参数及孔隙率  
Tab.4 Tafel fitting parameters and porosity of NiCrZr films and 316L substrate in 3.5%NaCl solution

Sample	$E_{corr}/mV$	$J_{corr}/(nA\cdot cm^{-2})$	$\beta_a/(mV\cdot decade^{-1})$	$\beta_c/(mV\cdot decade^{-1})$	$R_p/(k\Omega\cdot cm^2)$	Porosity
316L	-303.0	248.5	244.1	416.6	268.94	
50 W	-231.0	75.80	378.8	138.1	579.74	0.235
100 W	-201.0	40.40	297.7	171.4	1169.09	0.088
150 W	-214.0	13.10	276.7	95.90	2360.59	0.049

以上研究结果表明, 薄膜的微结构对腐蚀行为有巨大的影响, 晶体结构、组织的不均匀性或不规则的表面形态都会影响保护膜的均匀性。因此, 随着 Zr 含量的增加, 晶粒尺寸的减小以及表面粗糙度的降低有助于增加薄膜表面保护膜的稳定性, 从而提高薄膜的耐蚀性。

3 结论

- 1) 磁控溅射 NiCrZr 复合薄膜主要由 Cr<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>、Cr<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.8</sub>Zr 及其他氧化物组成, 随着 Zr 含量的增加, Cr<sub>2</sub>Zr 相消失, 薄膜 XRD 的衍射峰强度变弱, 半峰宽变宽。
- 2) Zr 含量对薄膜的微观组织有着显著的影响。随着 Zr 含量的增加, NiCrZr 薄膜的晶粒尺寸不断减小, 薄膜致密度不断增加。在 Zr 靶功率为 150 W 时, 由于具有最小的晶粒尺寸, 表面粗糙度达到最小值

- 2.79 nm。
- 3) 在 3.5%NaCl 中, NiCrZr 复合薄膜的耐蚀性均优于 316L 不锈钢, 薄膜孔隙率随 Zr 含量的增加而减小。复合薄膜可以在 3.5%NaCl 溶液中形成保护膜, 耐蚀性获得极大提高。当 Zr 靶功率为 150 W 时, 复合薄膜的保护膜可以稳定存在, 薄膜的腐蚀电流密度最小, 仅为 13.10 nA/cm<sup>2</sup>。

参考文献:

[1] 李太江, 李巍, 李勇, 等. 超音速火焰喷涂制备 NiCr 金属陶瓷涂层的抗高温硫腐蚀与冲蚀磨损性能[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(20): 120-125.

LI Tai-jiang, LI Wei, LI Yong, et al. Performance of HVOF NiCr cermets coating against high temperature sulfur corrosion and erosion[J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(20): 120-125.

- [2] 刘鹏飞, 陶凯, 周香林, 等. 锅炉“四管”用耐磨耐蚀涂层研究进展[J]. 表面技术, 2007(1): 75-77.  
LIU Peng-fei, TAO Kai, ZHOU Xiang-lin, et al. Research progress in wear and corrosion resistance coating of boiler tubes[J]. Surface technology, 2007(1): 75-77.
- [3] 刘通, 孙桂芳, 张永康. 45<sup>#</sup>钢表面激光合金化 NiCr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的组织及耐磨性能研究[J]. 表面技术, 2016, 45(10): 64-69.  
LIU Tong, SUN Gui-fang, ZHANG Yong-kang. Micro-structure and wear resistance of NiCr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating alloyed with 45<sup>#</sup> steel laser[J]. Surface technology, 2016, 45(10): 64-69.
- [4] 黄鹤, 邱长军, 陈勇, 等. 铝合金表面磁控溅射与多弧离子镀 Cr 涂层的高温抗氧化性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(2): 51-58.  
HUANG He, QIU Chang-jun, CHEN Yong, et al. High temperature oxidation resistance of magnetron sputtering and multi-arc ion plating Cr films on zirconium alloy[J]. China surface engineering, 2018, 31(2): 51-58.
- [5] LI J, KONG D. Micro-structures and high-temperature friction-wear performances of laser clad Cr-Ni coatings[J]. Materials, 2018, 11(1): 137.
- [6] BEN MAHMUD T A, ATIEH A M, KHAN T I. The wear behavior of HVOF sprayed near-nanostructured WC-17%Ni (80/20)Cr coatings in dry and slurry wear conditions[J]. Journal of materials engineering & performance, 2017, 26(7): 3507-3515.
- [7] 张轲, 牛焱, 吴维. NiCr 合金在含氯氧化性气氛中的高温腐蚀[J]. 材料工程, 2005(1): 12-15.  
ZHANG Ke, NIU Yan, WU Wei. High temperature corrosion of NiCr alloys in chlorination-oxidizing atmosphere [J]. Journal of materials engineering, 2005(1): 12-15.
- [8] HUNTZ A M, PUIG T, CONFIGNAL L, et al. Laser melting of an NiCr alloy precoated with carbon: high-temperature oxidation and wear resistance[J]. Materials science & engineering A, 1989, 120(89): 555-561.
- [9] 马青华, 杨青松, 周建奇. 几种镍铬基合金涂层在海水中的腐蚀电化学行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(4): 401-404.  
MA Qing-hua, YANG Qing-song, ZHOU Jian-qi. Corrosion electrochemical behavior of several nickel-chromium-based alloy coatings in seawater[J]. Corrosion science and protection technology, 2015, 27(4): 401-404.
- [10] RAJU V R, KÜHN U, WOLFF U, et al. Corrosion behaviour of Zr-based bulk glass-forming alloys containing Nb or Ti[J]. Materials letters, 2002, 57(1): 173-177.
- [11] CAI F, JIANG C, ZHANG Z, et al. Fabrication and characterization of Ni-Zr composite coatings using electrode-  
positing technique[J]. Journal of alloys & compounds, 2015, 635: 73-81.
- [12] SAHU B P, SARANGI C K, MITRA R. Effect of Zr content on structure property relations of Ni-Zr alloy thin films with mixed nanocrystalline and amorphous structure [J]. Thin solid film, 2018, 660: 31-45.
- [13] TANG J, ZHU Q, WANG Y, et al. Insights on the role of copper addition in the corrosion and mechanical properties of binary Zr-Cu metallic glass coatings[J]. Coatings, 2018, 7(12): 223-238.
- [14] HU J, YANG L, CAO G, et al. On the oxidation behavior of (Zr,Nb)<sub>2</sub>Fe under simulated nuclear reactor conditions[J]. Corrosion science, 2016, 112: 718-723.
- [15] 吴自勤, 王兵, 孙霞. 薄膜生长[M]. 北京: 科学出版社, 2001.  
WU Zi-qin, WANG Bing, SUN Xia. Film growth[M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [16] PILLIS M F, GERIBOLA G A, SCHEIDT G, et al. Corrosion of thin, magnetron sputtered Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films[J]. Corrosion science, 2016, 102: 317-325.
- [17] DELLA ROVERE C A, ALANO J H, SILVA R, et al. Characterization of passive films on shape memory stainless steels[J]. Corrosion science, 2012, 57(2): 154-161.
- [18] LIU C, BI Q, LEYLAND A, et al. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II: EIS interpretation of corrosion behaviour[J]. Corrosion science, 2003, 45(6): 1257-1273.
- [19] 王正曦, 麻彦龙, 吴海鹏, 等. 5182 铝合金表面钝化膜的制备及其性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(9): 206-213.  
WANG Zheng-xi, MA Yan-long, WU Hai-peng, et al. Preparation and properties of zirconium conversion coating on 5182 aluminum alloy[J]. Surface technology, 2018, 47(9): 206-213.
- [20] WU Z, CAO Q, MA Y, et al. Thickness-dependent pitting corrosion behavior in Ni-Nb thin film metallic glass[J]. Thin solid films, 2014, 564: 294-298.
- [21] JORCIN J B, ORAZEM M E, PÉBÈRE N, et al. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy[J]. Electrochimica acta, 2006, 51(8): 1473-1479.
- [22] BYK T V, GAEVSKAYA T V, TSYBULSKAYA L S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings[J]. Surface & coatings technology, 2008, 202(24): 5817-5823.
- [23] MATTHES B, BROSZEIT E, AROMAA J, et al. Corrosion performance of some titanium-based hard coatings [J]. Surface & coatings technology, 1991, 49(1): 489-495.