Ni 含量对 CrNiN 涂层结构与性能的影响

汪汝佳[1,2]，王振玉[2]，刘应瑞[2]，都宏[2]，
卢春山[1]，汪爱英[2,3]，柯培玲[2,3]

（1.浙江工业大学 化学工程学院，杭州 310014；2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所 a.中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 b.浙江省海洋材料与防护技术重点实验室，浙江 宁波 315201；3.中国科学院大学 材料与光电研究中心，北京 100049）

摘要：目的 研究 Ni 元素在 CrNiN 涂层中的存在形式，阐明 Ni 含量对 CrNiN 涂层的微观结构、力学性能和耐腐蚀性能的影响。**方法** 采用磁控溅射技术，在控制 Cr 靶功率不变的条件下，通过改变 NiCr 靶电流制备 3 种不同 Ni 含量的 CrNiN 涂层。利用 X 射线衍射仪（XRD）、X 射线光电子能谱（XPS）、扫描电子显微镜（SEM）、聚焦离子束显微镜（FIB）、透射电子显微镜（TEM）、纳米压痕仪、电化学工作站等测试方法表征涂层的成分、组织结构、力学性能和耐腐蚀性能。**结果** 当 NiCr 靶电流由 0.5 A 增加到 1.0 A 时，CrNiN 涂层中的 Ni 含量（均用原子数分数表示）由 6.84%增加到 13.36%，CrNiN 涂层具有明显的(200)择优取向。CrNiN 涂层主要由 CrN 相组成，存在少量的 Cr_2N 相和 Ni 金属相。随着 Ni 含量的增加，CrNiN 涂层的硬度先增大后减小，当 Ni 含量为 8.57%时，CrNiN 涂层的硬度相对于 CrN 涂层提高了 36%，达到了(16.9±0.7)GPa，韧性和抗塑性变形能力也明显提高；CrNiN 涂层的腐蚀电流密度逐渐减小，耐腐蚀性增强。当 Ni 含量为 13.63%时，涂层的自腐蚀电位为−0.096 V，腐蚀电流密度为 5.21×10^{-9} A/cm^2，耐腐蚀性能最优。**结论** 随着 CrNiN 中 Ni 含量的增多，涂层的致密性提高。当涂层中的 Ni 含量为 8%左右时，其力学性能和耐腐蚀性能均得到提升。

关键词：磁控溅射；CrNiN 涂层；Ni 含量；微观结构；力学性能；耐腐蚀性能

中图分类号：TG174.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2022)05-0158-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.05.017

Influence of the Ni Content on Structure and Properties of CrNiN Coatings

WANG Ru-jia[1,2], WANG Zhen-yu[2], LIU Ying-rui[2], DU Hong[2],
LU Chun-shan[1], WANG Ai-ying[2,3], KE Pei-ling[2,3]

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. a. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies b. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Zhejiang Ningbo 315201, China;

收稿日期：2022–02–18；**修订日期：**2022–03–21

Received：2022-02-18；**Revised：**2022-03-21

基金项目：中国科学院 A 类战略性先导科技专项（XDA22010303）；中科院创新团队项目（292020000008）

Fund：A-Class Pilot of the Chinese Academy of Sciences (XDA22010303); CAS Interdisciplinary Innovation Team (292020000008)

作者简介：汪汝佳（1997—），男，硕士研究生，主要研究方向为硬质防护涂层。

Biography：WANG Ru-jia (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: hard protective coatings.

通讯作者：柯培玲（1979—），女，博士，研究员，主要研究方向为减摩耐磨防护涂层。

Corresponding author：KE Pei-ling (1979-), Female, Doctor, Professor, Research focus: anti-friction and wear resistant protective coatings.

引文格式：汪汝佳，王振玉，刘应瑞，等. Ni 含量对 CrNiN 涂层结构与性能的影响[J]. 表面技术, 2022, 51(5): 158-165.

WANG Ru-jia, WANG Zhen-yu, LIU Ying-rui, et al. Influence of the Ni Content on Structure and Properties of CrNiN Coatings[J]. Surface Technology, 2022, 51(5): 158-165.

3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT: The work aims to study the existing forms of Ni in CrNiN coating were studied, and the effects of Ni content on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of CrNiN coating were clarified. Three kinds of CrNiN coatings with different Ni contents were fabricated by changing the sputter current of NiCr target and keeping constant power of the Cr target using magnetron sputtering technology. The composition, microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of the coating are tested and characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM), focused ion beam microscope (FIB), transmission electron microscope (TEM), nano indentation instrument and electrochemical workstation, respectively. With the increase of NiCr target current from 0.5 A to 1.0 A, the Ni content in CrNiN coating increases from 6.84at.% to 13.36at.%, and the CrNiN coatings has an obvious (200) preferred orientation. The CrNiN coatings are mainly composed of CrN phase, with a small amount of Cr_2N phase and Ni metal phase. With the increase of Ni content, the hardness of CrNiN coatings first increases and then decreases. When the Ni content is 8.57at.%, the hardness of CrNiN coatings reaches (16.9±0.7) GPa, which is 36% higher than that of CrN coating, and the toughness and plastic deformation resistance are also improved. The corrosion current density of CrNiN coatings decreases and the corrosion resistance increases. When the Ni content is 13.63at.%, the corrosion potential of the coating is −0.096 V and the corrosion current density is 5.21×10^{-9} A/cm^2, with the best corrosion resistance. With the increase of Ni content, the compactness of the CrNiN coatings is improved. When the Ni content is about 8at.%, its mechanical properties and corrosion resistance are improved.

KEY WORDS: magnetron sputtering; CrNiN coatings; Ni content; microstructure; mechanical property; corrosion resistance

21 世纪是人类开发和利用海洋资源的新时代[1]。海洋资源的开发离不开海洋装备，随着我国在海洋资源开发领域的快速发展，海洋平台的建设和使用由近海向深海推进，对海水液压系统的性能提出了更高的要求。海水柱塞泵作为海水液压系统的重要组成部分[2]，在高静水压的深海环境中，其腐蚀问题突出，严重影响了其性能和使用寿命，因此如何提高海水柱塞泵的耐腐蚀性已成为研究的重点和难点。

表面涂层防护技术是提高工件性能和寿命的主要手段。其中，物理气相沉积技术（Physical Vapor Deposition, PVD）制备的涂层具有致密性好、硬度高、化学成分易于精确控制等特点，且涂层的厚度精确可控，非常适用于有装配精度需要的零件[3]，如海水柱塞泵的表面防护。采用 PVD 技术制备的传统 CrN 涂层具有硬度较高、黏结性较低、耐磨性良好、耐腐蚀性良好等优点，从而广泛应用于切削工具[4-6]。由于 CrN 涂层的本征韧性不足[7-8]，因此在高静水压交变压力及运动部件磨蚀过程中容易出现脆性微裂纹等缺陷，成为海水短路扩散通道，使涂层与基底界面发生腐蚀，出现过早剥落失效现象，这样已不能满足海水柱塞泵的表面防护需求。元素掺杂是对 CrN 涂层进行改性的主要方法，掺入的某些元素可以提高涂层的力学性能、抗氧化性能和耐蚀性能等。其中，金属 Ni 具有延展性好、耐腐蚀等特点，广泛应用于防腐领域。Wo 等[7]研究发现，Ni 掺杂含量较低的 CrNiN 涂层的柱状晶结构较粗大，且缺陷和孔洞较多，而 Ni 掺杂含量较高的 CrNiN 涂层具有细小的柱状晶，这有利于提高涂层的抗塑性变形能力，进而有效提高其韧性。Cheng 等[9]研究发现，当 CrNiN 涂层中的 Ni 含量（文中均用原子数分数表示）为 20%~40%时，涂层的韧性和耐磨性均得到提高。Tan 等[10]研究发现，当 CrNiN 涂层中 Ni 含量为 2.92%时，由于涂层结构致密、表面光滑，晶界滑移受到阻碍，导致其硬度较高；当 Ni 含量增加到 8.79%时，由于过多 Ni 金属相的存在以及晶粒尺寸的增大，涂层的硬度有所降低。

目前，关于 CrNiN 涂层的研究主要集中于 Ni 掺杂量与涂层力学性能之间的关系，而对于 CrNiN 涂层中 Ni 的存在形式与其性能之间的关系不明确。在研究 CrNiN 涂层深海服役行为之前，建立常压下 Ni 含量与力学性能、耐腐蚀性能间的关系，对于深入了解深海腐蚀机理至关重要。基于此，文中采用磁控溅射技术制备不同 Ni 含量的 CrNiN 涂层，研究 Ni 含量对 CrNiN 涂层的微观结构、力学性能和常压耐腐蚀性能的影响。

1　实验

1.1　CrNiN 涂层的制备

实验采用高功率脉冲磁控溅射复合直流磁控溅射镀膜技术制备 CrNiN 涂层，设备示意图如图 1 所示。采用 Cr 靶（纯度 99.9%）和 NiCr 复合靶（纯度 99.9%，Ni 与 Cr 的原子数分数之比为 80∶20），其中

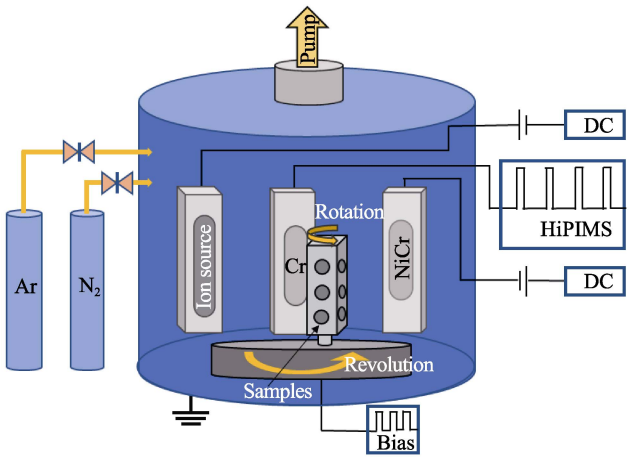


图 1　设备示意图
Fig.1 Schematic diagram of the equipments

Cr 靶功率由高功率脉冲电源提供，NiCr 靶功率由直流电源提供。基底选用玻璃片、431 不锈钢和 P(100)硅片。其中，玻璃片用于 XRD 测试，431 不锈钢用于涂层耐腐蚀性测试，P(100)硅片用于观察涂层的微观形貌。首先，将基底放入丙酮和乙醇中超声清洗 15 min，除去表面的油污和污染物，干燥后固定于样品架上。将样品架置于距离 Cr 靶和 NiCr 复合靶等距的位置，靶基距离为 12 cm，将腔体加热至 150 ℃。为了去除基底的表面氧化物，待真空度达到 3×10^{-5} Pa 后，以 40 mL/min 通入 Ar 气，通过线性阳极层离子源技术对基底进行辉光刻蚀，基底偏压设置为−100 V，刻蚀时间为 30 min，离子源电流为 0.13 A，电压为 1 200 V。在沉积涂层前打开 Cr 靶电源，首先在基底上沉积 Cr 过渡层（约 150 nm），以提高涂层与基底的结合力；随后以 50 mL/min 通入 N_2，并同时开启 Cr 靶电源和 NiCr 靶电源，通过调节 NiCr 靶电流（0.5、0.75、1.0 A）制备 3 种不同 Ni 含量的 CrNiN 涂层。在沉积 Cr 过渡层和 CrNiN 涂层过程中，HiPIMS 的工艺参数均设置为平均功率 2 500 W、频率 500 Hz、脉宽 0.1 s。在其他实验参数不变的前提下，只开启 Cr 靶电源沉积 CrN 涂层作为对比。在镀膜过程中保持基底偏压为−100 V，通过调整沉积时间来控制涂层的厚度，厚度约为 2~3 μm。

1.2　涂层的性能表征

采用德国布鲁克公司生产的高功率转靶多晶 X 射线衍射仪分析涂层的晶体结构，扫描范围为 20°~90°。采用英国岛津公司的 X 射线光电子能谱仪（Ultra DLD）分析涂层的元素组成。采用美国 Agilent Technologies 公司的 Nano Identer G200 纳米压痕仪测量涂层的硬度和弹性模量，为了避免基底对测量结果造成影响，测量硬度时选取的压入位置为涂层厚度的 1/10 处，每个样品测试 5 个点，并取其平均值。采用德国蔡司公司生产的 G300 扫描电镜观察涂层腐蚀前的断面形貌和腐蚀前后的表面形貌。采用美国 ThemoFisher 公司生产的透射电子显微镜（Talos F200x）观察涂层的微观结构，其中透射样品的制备采用德国 Carl Zeiss 公司生产的双束扫描电镜 FIB。

1.3　涂层的耐蚀性测试

采用 Gamry 电化学工作站进行 CrNiN 涂层的动电位极化测试，以评价涂层的耐腐蚀性，腐蚀溶液选用质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液。在测试前用环氧树脂对涂层进行封装，涂层的暴露面积为 0.282 6 cm^2。将涂层作为工作电极，铂片作为辅助电极，Ag/AgCl 电极作为参比电极。在进行动电位极化测试前，首先将涂层在质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液中浸泡 6 h，以稳定开路电位。动电位极化测试扫描速度为 1 mV/s，扫描电位为−0.4~+0.8 V，为了保证测试结果的准确性，每种涂层测试 3 次，并计算腐蚀电流密度和自腐蚀电位。

2　结果与讨论

2.1　涂层的组织成分与微观结构

由 XPS 测试得到的涂层元素含量如表 1 所示。3 种 CrNiN 涂层的 NiCr 靶电流分别为 0.5、0.75、1.0 A，其对应的 Ni 含量（文中均用原子数分数表示）分别为 6.84%、8.57%、13.36%。随着 NiCr 靶电流的不断增大，涂层中的 Ni 含量不断增多，Cr 的相对含量不断减少，Cr 与 N 的原子数分数之比接近 1∶1。C、O 元素的存在可能是在 XPS 测试时刻蚀时间较短和仪器腔体内空气残留所致。

4 种涂层的表面形貌和截面形貌见图 2。从图 2 可以看出，4 种涂层的表面形貌都呈菜花状团簇结构，表面致密，无明显裂纹和孔洞，其中 Ni 含量为 13.63%的 CrNiN 涂层表面团簇更加细小，结构更加致密。4 种

表 1　采用 XPS 技术测得的涂层元素含量
Tab.1 Composition of resultant coatings according to XPS analysis

Sample	I_{NiCr}/A	Ni/at.%	Cr/at.%	N/at.%	O/at.%	C/at.%
CrN	0	0	52.17±0.26	27.31±0.01	5.76±0.64	14.77±0.40
1	0.5	6.84±1.49	33.56±0.40	28.51±0.30	6.16±0.48	24.95±2.69
2	0.75	8.57±0.95	31.20±0.76	28.06±1.67	7.05±1.01	25.13±0.97
3	1.0	13.63±0.21	27.79±0.81	23.35±0.33	7.23±0.37	28.01±0.55

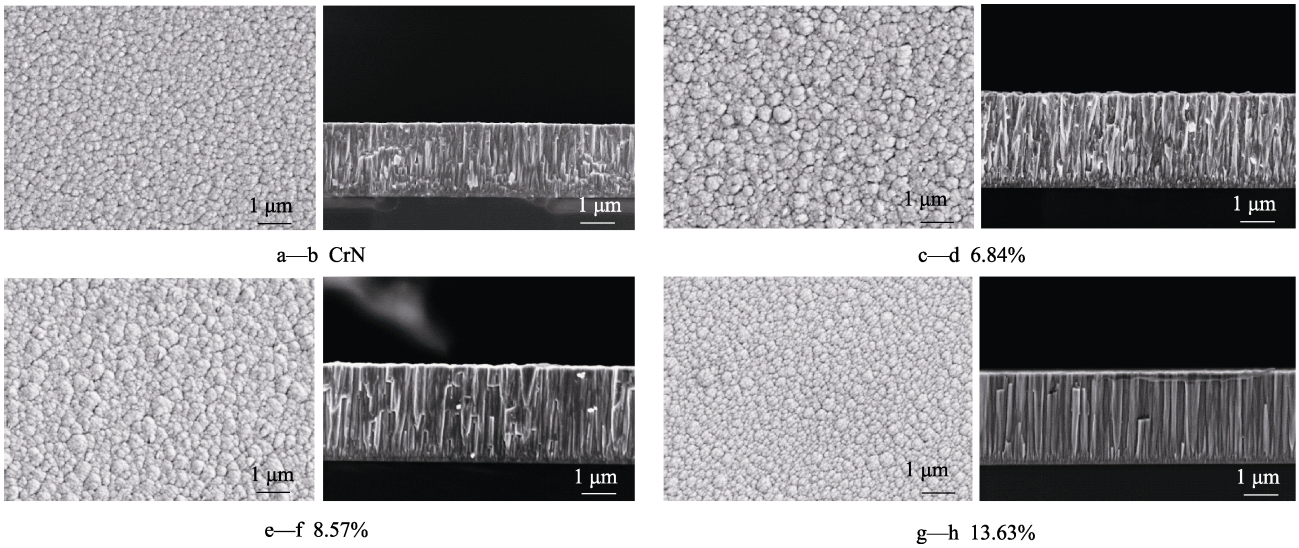


图 2　涂层的表面形貌（a, c, e, g）和截面形貌（b, d, f, h）

Fig.2 Surface morphology of coatings (a, c, e, g) and cross section morphology of coatings (b, d, f, h)

涂层的截面形貌呈现明显的贯穿性柱状晶结构，说明 Ni 的掺入未改变涂层的生长方式，柱状晶从 Cr 过渡层垂直向上生长，柱状晶的宽度无明显差别。4 种涂层的厚度为 2~3 μm。

4 种涂层的 X 射线衍射图谱见图 3。从图 3a 可以看出，CrN 涂层存在(111)、(200)、(222)等 3 个晶面的衍射峰，呈(111)晶面择优生长。随着 Ni 掺杂含量的增加，(111)晶面的衍射强度逐渐降低，Ni 含量为 6.84%的 CrNiN 涂层呈(200)晶面和弱(111)晶面混合取向，(222)晶面的衍射峰消失。Ni 含量分别为 8.57 %和 13.63%的 CrNiN 涂层存在(200)、(220)等 2 个晶面的衍射峰，具有明显的(200)择优取向。Lin 等[11]研究发现，采用 PVD 技术制备 CrN 涂层的衍射峰向低角度偏移，这与压应力的存在有关[12]。同时，随着涂层中 Ni 掺杂含量的增多，也会使 CrN(200)晶面与(220)晶面的间距增大。由此可见，压应力与 Ni 掺杂协同作用使得涂层中 CrN(200)、(220)等 2 个衍射峰均向低角度偏移。随着 Ni 含量的增加，(200)衍射峰变宽，衍射强度降低，分析其原因是 Ni 掺杂使涂层晶粒尺寸减小、结晶度降低[13]。由图 3a 可知，Ni 的衍射峰不明显，这可能是由于涂层中 Ni 掺杂含量较低。图 3b 为图 3a 的局部放大图，从图 3b 可以看出，3 种 CrNiN 涂层均出现 Ni 的(220)衍射峰，说明 CrNiN 涂层中的 Ni 以金属态存在。由于 CrN 的生成焓（−216 kJ/mol）低于 Ni_3N 的生成焓（0.837 kJ/mol）[14-15]，所以 XRD 图谱中未出现 Ni-N 化合物的衍射峰。综上可知，CrNiN 涂层与 CrN 涂层的择优取向不同，Ni 的掺入可以改变 CrN 涂层的择优取向，Ni 在涂层中以金属态存在，且 Ni 在涂层中未形成氮化物。

4 种涂层的 Cr 2p、Ni 2p、N 1s 的 XPS 精细图谱如图 4 所示。由图 4a 所示的分峰结果可知，Cr $2p_{3/2}$ 峰由结合能为（573.5±0.2）、（574.3±0.2）、（575.6±0.2）、（577.5±0.2）eV 等 4 个峰组成，其对应的物质

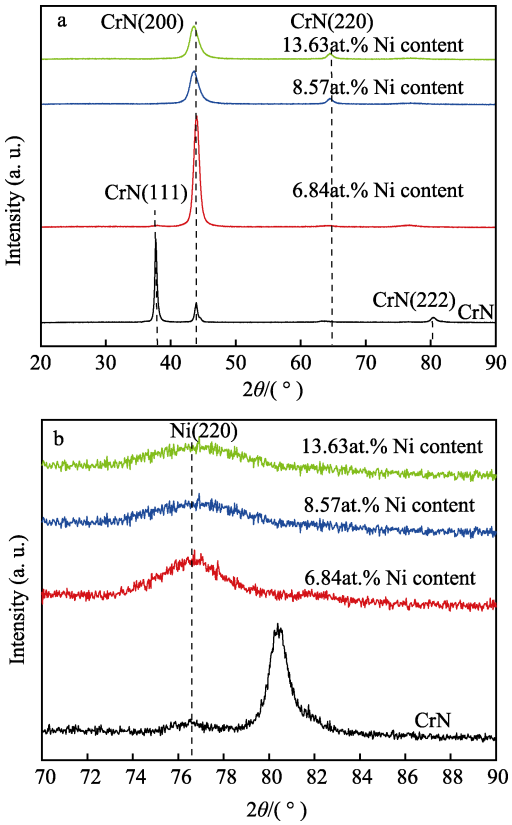


图 3　4 种涂层的 XRD 图谱（a）和 70°~90° XRD 图谱（b）

Fig.3 XRD spectra of the four coatings (a) and 70°~90° XRD spectra of the four coatings (b)

分别为金属 Cr、CrN、Cr_2N 和 Cr 的氧化物[16-18]。金属 Cr 在涂层中的含量较少，Cr 氧化物的存在是由于涂层在制备过程中有氧吸附，且 XPS 测试刻蚀时间较短。由图 4b 所示的分峰拟合结果可知，Ni $2p_{3/2}$ 峰由结合能为（852.5±0.2）、（853.2±0.2）eV 等 2 个峰组成，其对应的物质分别是金属 Ni 和 Ni 的氧化物[7]，不存在 Ni 与 N 的化合物。少量 Ni 氧化物的存在是

涂层表面被氧化所致。由图 4c 所示的分峰拟合结果可知，N 1s 峰由结合能为（396.2±0.2）、（397.2±0.2）、（398.1±0.2）eV 等 3 个峰组成，其对应的物质分别为 CrN、Cr_2N 和 CrN_xO_y[7,18-19]。其中，CrN 的含量较高，Cr_2N 和 CrN_xO_y 含量较少。经 XPS 结果分析可知，随着涂层 Ni 含量的逐渐增加，Cr 含量逐渐减少。CrNiN 涂层主要由 CrN 相组成，存在少量的 Cr_2N 相和金属 Cr，Ni 在涂层中主要以金属态存在，且不存在 Ni 与 N 的化合物，此结果与 XRD 结果一致。

CrN 涂层、Ni 含量为 8.57%的 CrNiN 涂层的 TEM 截面形貌、选区电子衍射和高分辨电子图像如图 5 所示。由图 5a—b 可知，CrN 涂层具有明显的柱状结构，柱状晶沿着 Cr 过渡层垂直向上生长，但柱状晶晶界处存在一些明显的孔洞，缺陷较多。选区电子衍射表明，CrN 涂层的结晶性较好，衍射环分别对应 CrN 晶体的(111)、(200)、(220)和(222)晶面。从高分辨电子图像（图 5c）可以看出，CrN 涂层存在明显的晶界。对柱状晶的高分辨图进行反傅里叶变换（图 5d 插图）可知，该 CrN 晶面间距为 0.228 nm，与 CrN (111)晶面间距保持一致，证明该柱状晶呈(111)晶面取向。由傅里叶变换图可知，CrN 涂层的晶向指数为 CrN 的(111)、(200)。从图 5e—f 可知，Ni 含量为 8.57%的

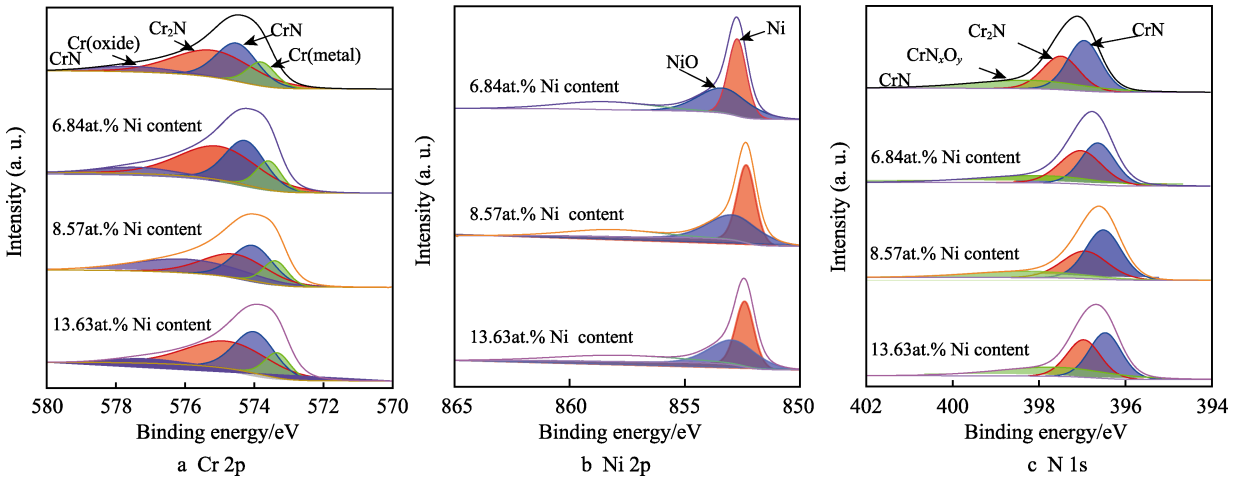
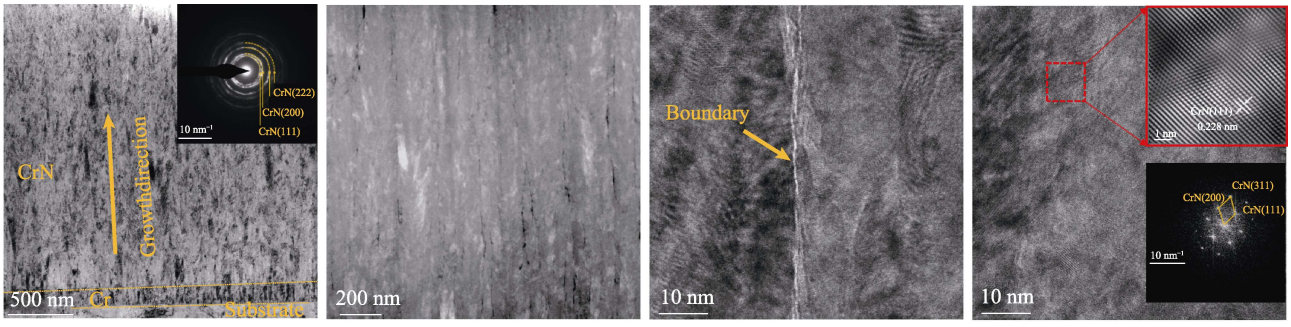
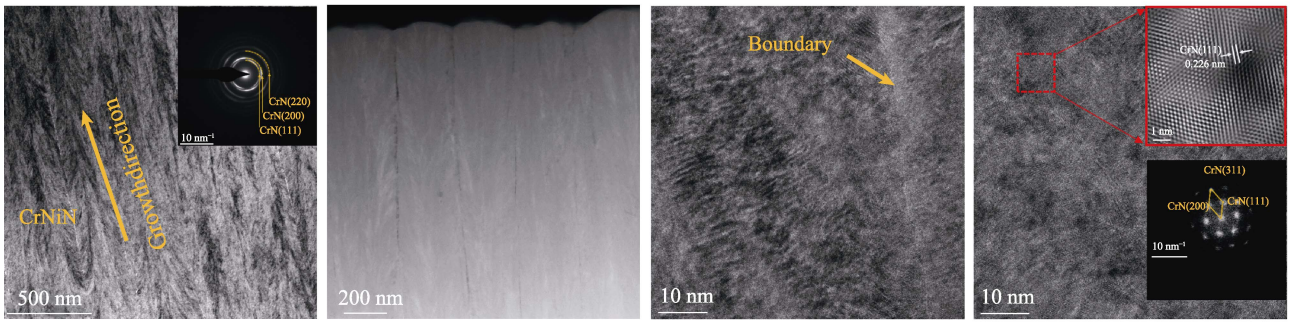


图 4　4 种涂层的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of the four coatings



a—d CrN



e—h 8.57%

图 5　涂层的截面形貌（a、b、e、f）、选区电子衍射（a、e）、高分辨电子图像（c、d、g、h）、傅里叶变换图和反傅里叶变换图（d、h）

Fig.5 Cross section morphology of coatings (a, b, e, f), SAED (a, e), HRTEM(c, d, g, h), FFT and inverse FFT images(d, h)

CrNiN 涂层也具有明显的柱状结构，但是柱状结构相较于 CrN 涂层更加致密，缺陷较少；选区电子衍射环分别对应 CrN 的(111)、(200)和(220)晶面，由于涂层中 Ni 含量较低，未出现 Ni 的衍射环。由高分辨电子图像（图 5g）可知，CrNiN 涂层的晶界不明显，致密性更好。由反傅里叶变换（图 5h 插图）可知，CrNiN 涂层 CrN 的(111)晶面间距为 0.226 nm，略小于 CrN 涂层的晶面间距。由傅里叶变换图（图 5h 插图）可知，CrNiN 涂层的晶向指数与 CrN 涂层相同。TEM 分析结果表明，2 种涂层都具有明显的柱状结构，且 Ni 含量为 8.57%的 CrNiN 涂层的晶体结构与 CrN 涂层相同，Ni 的掺入没有改变 CrN 涂层的晶体结构类型，但可以减少柱状晶的缺陷，提高涂层的致密性。

2.2　涂层的力学性能

经纳米压痕测试，4 种涂层的硬度（H）和弹性模量（E）如图 6a 所示，通过计算得到的 H/E 和 H^3/E^2 如图 6b 所示。从图 6a 可知，CrN 涂层的硬度为（12.1±0.8）GPa，随着 Ni 含量的增加，涂层的硬度先增大后减小，Ni 含量为 8.57%的 CrNiN 涂层的硬度最高，达到了（16.9±0.7）GPa。随着 Ni 含量进一步增加，软质 Ni 金属相增多。当涂层的 Ni 含量为 13.63%时，涂层硬度下降到（15.4±0.9）GPa。涂层的弹性模量随着 Ni 含量的增加呈单调递增趋势，由 CrN 涂层的（208.5±19）GPa 增加至 Ni 含量为 13.63%的 CrNiN 涂层的（242.2±13）GPa。通常采用 H/E 和 H^3/E^2 的值来评价涂层的韧性，H/E 和 H^3/E^2 值越大，抗塑性变形能力越好，韧性越强[20-21]。随着 Ni 含量的增加，H^3/E^2 和 H/E 值呈先增大后减小的趋势，其中 Ni 含量为 8.57%的 CrNiN 涂层的 H^3/E^2 和 H/E 值最大，抗塑性变形能力和韧性最好。当 CrNiN 涂层中的 Ni 含量较低时，Ni 固溶于 CrN 晶格，起到了固溶强化的作用[22]，同时 CrNiN 涂层中 Ni 含量的增加会提高涂层的致密性，减少柱状结构的缺陷和孔洞，所以涂层的硬度和韧性同时得到提高。当涂层中 Ni 含量为 13.63%时，软质 Ni 金属相增多，涂层的硬度呈下降的趋势[10]。力学性能测试结合 TEM 分析的结果表明，当 CrNiN 涂层中的 Ni 含量为 8%左右时，涂层结构致密，且具有相对最高的硬度和相对最好的韧性，当 Ni 含量高于 8%时，涂层的硬度呈下降的趋势。

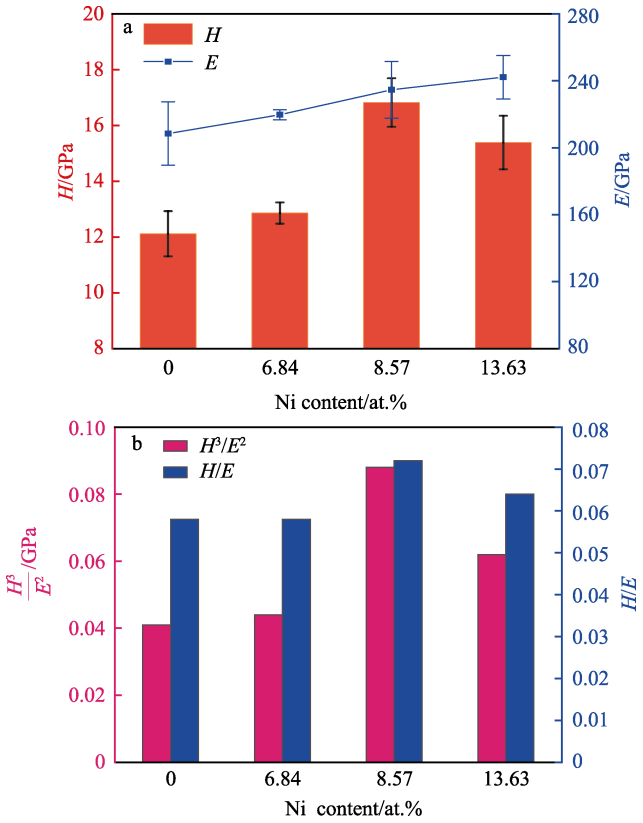


图 6　涂层的硬度（H）、弹性模量（E）（a），H^3/E^2 和 H/E（b）值

Fig.6 Hardness (H), effective elastic modulus (E) (a), H^3/E^2, H/E (b) of the coatings

2.3　涂层的耐腐蚀性能

在室温条件下，由动电位极化实验得到的极化曲线如图 7a 所示，图 7b 是图 7a 的局部放大图。从图 7b 可以看出，CrN 涂层的自腐蚀电位最低，3 种 CrNiN 涂层的自腐蚀电位高于 CrN 涂层，其中 Ni 含量为

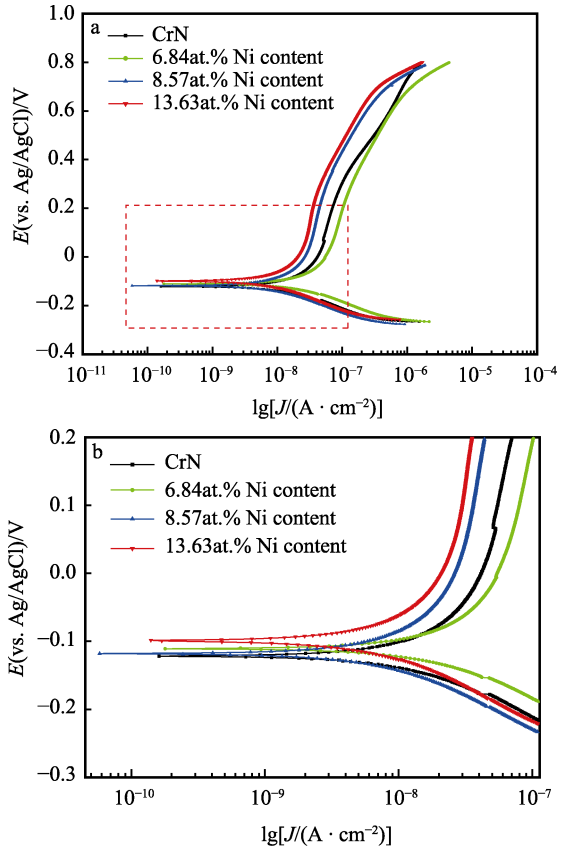


图 7　涂层在 NaCl（3.5%）溶液中的极化曲线（b 为 a 中方框的放大图）

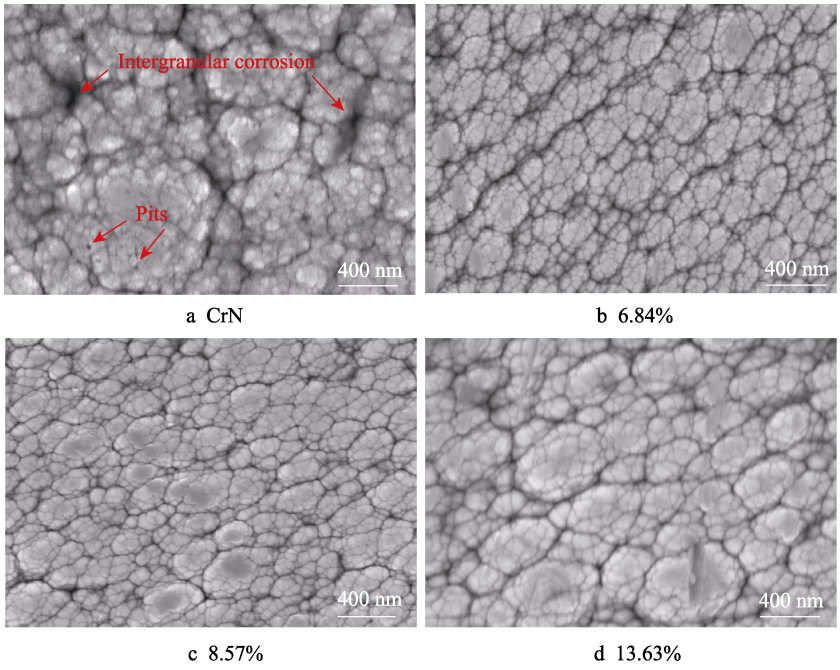
Fig.7 Potentiodynamic polarization curves for the coatings in 3.5wt.% NaCl solutio (a) enlarged view in the block diagram from figure a (b)

13.63%的 CrNiN 涂层的自腐蚀电位最高。4 种涂层极化曲线的 Tafel 拟合结果如表 2 所示，得到了自腐蚀电位 E_{corr}、腐蚀电流密度 J_{corr}、阳极 Tafel 斜率 β_a 和阴极 Tafel 斜率 β_c。4 种涂层的自腐蚀电位分别为−0.121、−0.113、−0.117、−0.096 V。从表 2 可以看出，4 种涂层的腐蚀电流密度逐渐减小，其中 Ni 含量为 13.63%的 CrNiN 涂层的腐蚀电流密度最低，说明涂层中 Ni 含量的增多可以有效减缓涂层的腐蚀速度。自腐蚀电位是评价涂层耐腐蚀性的热力学因素，自腐蚀电位越高，腐蚀倾向越小。腐蚀电流密度是评价涂层耐腐蚀性的动力学因素，腐蚀电流密度越小，腐蚀速度越小。结合自腐蚀电位和腐蚀电流密度 2 个参数可知，Ni 含量为 13.63%的 CrNiN 涂层的自腐蚀电位相对最高（−0.096 V），腐蚀电流密度相对最低（5.21×10^{-8} A/cm^2），耐腐蚀性能相对最好。

表 2　涂层的动电位极化参数
Tab.2 Polarization electrochemical parameters of the coatings

Sample	E_{corr}/V	J_{corr}/(A·cm^{-2})	β_a/mV	β_c/mV
CrN	−0.121	1.42×10^{-8}	245.67	−105.98
1	−0.113	1.10×10^{-8}	116.54	−66.94
2	−0.117	6.83×10^{-9}	172.04	−93.07
3	−0.096	5.21×10^{-9}	125.69	−87.47

经动电位极化实验后 4 种涂层的表面形貌如图 8 所示。从图 8 可以看出，3 种 CrNiN 涂层经动电位极化测试后的表面形貌与原始形貌无明显差别，涂层表面致密，未出现腐蚀小孔。从图 8a 可以看出，经动电位极化测试后，CrN 涂层表面发生破裂，出现了腐蚀小孔，且表面颗粒间的缝隙增大，说明腐蚀溶液沿着柱状晶间的缝隙向下渗透，柱状晶间的腐蚀情况较严重。经动电位极化测试后对比 4 种涂层的表面形貌可知，CrNiN 涂层表面的结构完整，涂层更耐腐蚀。涂层的致密性会影响涂层的耐蚀性，通常涂层越致密，涂层的耐蚀性越好。当涂层中的 Ni 含量较高时，致密的柱状结构减少了腐蚀溶液的侵入，因此 Ni 含量为 13.63%的 CrNiN 涂层的耐蚀性相对最优。



a CrN　　b 6.84%

c 8.57%　　d 13.63%

图 8　动电位极化实验后 CrN 涂层和不同 Ni 含量 CrNiN 涂层的表面 SEM 图像
Fig.8 Surface morphology of CrN coating and CrNiN coatings with different Ni content after polarization electrochemical test

3　结论

1）采用复合磁控溅射技术，调控 NiCr 靶溅射电流，制备了 Ni 含量为 6.84%~13.63%的 CrNiN 涂层。由 XPS、XRD 和 TEM 测试结果可知，CrNiN 涂层主要存在 CrN 相，也存在少量 Cr_2N 相和金属 Cr，不存在 Ni 与 N 的化合物。CrNiN 涂层沿着(200)晶面择优生长，Ni 的掺入提高了涂层的致密性。

2）CrNiN 涂层的力学性能因固溶强化得到提高。通过力学性能测试可知，相较于 CrN 涂层，CrNiN 涂层的硬度更高，抗塑性变形能力和韧性更好。当 CrNiN 涂层中 Ni 含量为 8.57%时，固溶强化的作用效果最好，CrNiN 涂层的硬度达到了（16.9±0.7）GPa。

3）CrNiN 涂层中 Ni 含量越高，涂层的耐蚀性越好。通过动电位极化实验可知，在质量分数为 3.5%的 NaCl 溶液中，CrNiN 涂层的自腐蚀电位比 CrN 涂层更高，腐蚀电流密度更小，耐腐蚀性更好。当 CrNiN

涂层中的 Ni 含量为 13.63%时，涂层的腐蚀电流密度相对最低，耐蚀性相对最好。

参考文献：

[1] 周建龙, 李晓刚, 程学群, 等. 深海环境下金属及合金材料腐蚀研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(1): 47-51.
ZHOU Jian-long, LI Xiao-gang, CHENG Xue-qun, et al. Research Progress on Corrosion of Metallic Materials in Deep Sea Environment[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(1): 47-51.

[2] NIE Song-lin, GUO Ming, YIN Fang-long, et al. Research on Fluid-Structure Interaction for Piston/Cylinder Tribopair of Seawater Hydraulic Axial Piston Pump in Deep-Sea Environment[J]. Ocean Engineering, 2021, 219: 108222.

[3] 吴笛. 物理气相沉积技术的研究进展与应用[J]. 机械工程与自动化, 2011(4): 214-216.
WU Di. Application and Development of Physical Vapor Deposition Technology[J]. Mechanical Engineering & Automation, 2011(4): 214-216.

[4] WANG Yong-xin, ZHANG Jing-wen, ZHOU Sheng-guo, et al. Improvement in the Tribocorrosion Performance of CRCN Coating by Multilayered Design for Marine Protective Application[J]. Applied Surface Science, 2020, 528: 147061.

[5] POGREBNJAK A, SMYRNOVA K, BONDAR O. Nanocomposite Multilayer Binary Nitride Coatings Based on Transition and Refractory Metals: Structure and Properties[J]. Coatings, 2019, 9(3): 155.

[6] ZHOU Fei, CHEN Kang-min, WANG Mei-ling, et al. Friction and Wear Properties of CrN Coatings Sliding Against Si_3N_4 Balls in Water and Air[J]. Wear, 2008, 265(7/8): 1029-1037.

[7] WO P C, MUNROE P R, JIANG Zhong-tao, et al. Enhancing Toughness of CrN Coatings by Ni Addition for Safety-Critical Applications[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 596: 264-274.

[8] HE Jia-yi, LAN Xue-xia, WAN Jian, et al. Modifying Cr/CrN Composite Structure by Fe Addition: Toward Manufacturing Cost-Effective and Tough Hard Coatings[J]. Applied Surface Science, 2021, 545: 149025.

[9] CHENG W L, ZHOU Z F, SHUM P W, et al. Effect of Ni Addition on the Structure and Properties of Cr-Ni-N Coatings Deposited by Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering Ion Plating[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 229: 84-89.

[10] TAN Shu-yong, ZHANG Xu-hai, ZHEN Rui, et al. Effect of Ni Content on CrNiN Coatings Prepared by RF Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 2015, 120: 54-59.

[11] LIN Jian-liang, MOORE J J, SPROUL W D, et al. The Structure and Properties of Chromium Nitride Coatings Deposited Using Dc, Pulsed Dc and Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(14): 2230-2239.

[12] PERRY A J, JAGNER M. Residual Stress in Physically Vapor Deposited Films: A Study of Deviations from Elastic Behavior[J]. Thin Solid Films, 1989, 171(1): 197-216.

[13] WANG Li-ping, ZHANG Guan-gan, WOOD R J K, et al. Fabrication of CrAlN Nanocomposite Films with High Hardness and Excellent Anti-Wear Performance for Gear Application[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(21/22): 3517-3524.

[14] TÖKEI Z, VIEFHAUS H, GRABKE H J. Initial Stages of Oxidation of a 9CrMoV-Steel: Role of Segregation and Martensite Laths[J]. Applied Surface Science, 2000, 165(1): 23-33.

[15] TAREEN A K, PRIYANGA G S, BEHARA S, et al. Mixed Ternary Transition Metal Nitrides: A Comprehensive Review of Synthesis, Electronic Structure, and Properties of Engineering Relevance[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2019, 53: 1-26.

[16] CONDE A, CRISTÓBAL A B, FUENTES G, et al. Surface Analysis of Electrochemically Stripped CrN Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 3588-3595.

[17] JI Chao-chao, GUO Qiao-qin, LI Jian-ping, et al. Microstructure and Properties of CrN Coating via Multi-Arc Ion Plating on the Valve Seat Material Surface[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 891: 161966.

[18] LIPPITZ A, HÜBERT T. XPS Investigations of Chromium Nitride Thin Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(1/4): 250-253.

[19] SHI Yong-jing, LONG Si-yuan, FANG Liang, et al. Effect of Nitrogen Content on the Properties of CrNxOyCz Coating Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(18): 5861-5867.

[20] SAKHAROVA N A, FERNANDES J V, OLIVEIRA M C, et al. Influence of Ductile Interlayers on Mechanical Behaviour of Hard Coatings under Depth-Sensing Indentation: A Numerical Study on TiAlN[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(14): 3812-3823.

[21] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the Significance of the H/E Ratio in Wear Control: A Nanocomposite Coating Approach to Optimised Tribological Behaviour[J]. Wear, 2000, 246(1/2): 1-11.

[22] KIM D H, ZHANG T F, SHIN J H, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Cr-Ni-N Coatings Deposited by HiPIMS[J]. Surface Engineering, 2016, 32(4): 314-320.

责任编辑：彭颋