

# TiAlN/CrN 多层膜的组织结构及耐蚀性机理

王丽君<sup>1</sup>, 文广<sup>1</sup>, 李明昆<sup>1</sup>, 王梦超<sup>2</sup>, 陈辉<sup>2</sup>

(1.成都工业职业技术学院, 成都 610000, 2.西南交通大学, 成都 610000)

**摘要:** **目的** 研究 TiAlN/CrN 多层膜及 TiAlN、CrN 单一膜层的微观组织和电化学性能区别, 分析不同结构薄膜材料的耐腐蚀性影响因素。基于电化学参数、组织结构和腐蚀形貌特征, 为开发新型腐蚀性薄膜提供理论依据。**方法** 采用多弧离子镀方法, 在 316 不锈钢基底上先沉积 150 nm Cr 薄膜作为过渡层, 然后交替沉积 CrN 薄膜和 TiAlN 薄膜, 制备单层厚度为 10 nm 的 TiAlN/CrN 多层膜。作为对比, 制备单一 TiAlN、CrN 薄膜。通过 SEM、XRD 表征薄膜断面形貌、组织结构, 并分析耐蚀机理, 结合极化曲线和阻抗谱对三种涂层进行电化学性能分析, 最后对涂层进行浸泡腐蚀试验。**结果** TiAlN/CrN 纳米多层膜为面心立方结构, 呈现共格外延生长, 且呈(200)择优取向。纳米多层膜的动电位极化曲线测量结果与不锈钢基体和单层薄膜相比, 其腐蚀电位正移为 -0.36 V, 腐蚀电流密度降低为 0.501  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 极化电阻为 120  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。阻抗谱试验结果表明, 相比较于单层膜和基体, TiAlN/CrN 多层膜的 CPE 值最低, 为  $29.83\times 10^{-6}\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n$ ,  $n$  值为 0.922, 电阻为  $1.50\times 10^6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。腐蚀形貌分析可得出, 多层薄膜腐蚀后表面形貌与沉积态涂层形貌最为接近, 认为其具有较高的耐腐蚀性。**结论** 纳米层状结构改变了单一薄膜的原始生长模式, 抑制了粗大柱状晶的生长, 减小了薄膜的固有缺陷、晶粒尺寸, 对薄膜的耐蚀性有正面积的作用。

**关键词:** TiAlN/CrN 多层膜; TiAlN 涂层; CrN 涂层; 多弧离子镀; 耐腐蚀性; 电化学性能

**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)08-0268-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.08.031

## Microstructure and Corrosion Resistance Mechanism of TiAlN/CrN Multilayer Coatings

WANG Li-jun<sup>1</sup>, WEN Guang<sup>1</sup>, LI Ming-kun<sup>1</sup>, WANG Meng-chao<sup>2</sup>, CHEN Hui<sup>2</sup>

(1.Chengdu Industrial Vocational Technical College, Chengdu 610000, China;

2.Southwest Jiaotong University, Chengdu 610000, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the difference in microstructure and electrochemical properties of multilayer coating (TiAlN/CrN) and single coating (TiAlN and CrN) and analyze the corrosion resistance factors of coatings with different structures, to provide theoretical reference for the development of new anti-corrosive coatings based on the characteristics of electrochemical parameters, microstructure and corrosion morphology. 150 nm Cr coating was deposited on 316 stainless steel

收稿日期: 2020-01-10; 修订日期: 2020-03-20

Received: 2020-01-10; Revised: 2020-03-20

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0305900); 四川省教育厅项目(18ZB0045); 四川省科技计划资助(2020JDRC0048)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2017YFB0305900), the Project of Sichuan Provincial Department of Education (18ZB0045) and Sichuan Science and Technology Program (2020JDRC0048)

作者简介: 王丽君(1987—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为表面工程。邮箱: 871959489@qq.com

Biography: WANG Li-jun (1987—), Female, Doctor, Research focus: surface engineering. E-mail: 871959489@qq.com

引文格式: 王丽君, 文广, 李明昆, 等. TiAlN/CrN 多层膜的组织结构及耐蚀性机理[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 268-274.

WANG Li-jun, WEN Guang, LI Ming-kun, et al. Numerical simulation on high-pressure compressor performance affected by fall-off of seal coating[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 268-274.

substrate with multi-arc ion plating as the transition layer. Then, CrN and TiAlN coatings were deposited alternately to prepare the TiAlN/CrN multilayer coatings with a thickness of 10 nm. Finally, CrN and TiAlN coatings were prepared for contrast. The cross-sectional morphology and microstructure of coatings were characterized by SEM and XRD and the corrosion resistance mechanism was analyzed. Combined with polarization curves and impedance spectrum, the electrochemical properties of three coatings were tested and immersion corrosion test was carried out to the coatings. The TiAlN/CrN multilayer coating exhibited a face centered cubic structure and showed co-extensive growth and (200) preferred orientation. Through the comparison of measurement results of potential polarization curves for the multilayer coating, stainless steel substrate and single coating, the corrosion potential of multilayer coating shifted positively to  $-0.36$  V, the corrosion current density decreased to  $0.501 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  and the polarization resistance was  $120 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . In terms of EIS, TiAlN/CrN multilayer coating possessed the lowest value of CPE ( $29.83 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$ ),  $n$  of 0.922 and resistance of  $1.50 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , compared with stainless steel substrate and single coating. Furthermore, the corrosion morphology of multilayer coating was closed to the morphology of as-deposited coating. Therefore, the TiAlN/CrN multilayer coating exhibited superior corrosion resistance. Nano-layered structure changes the original growth mode of single coating, inhibits the growth of coarse columnar crystals, reduces the inherent defects and grain size of the coating, and plays a positive role in the corrosion resistance of the coating.

**KEY WORDS:** TiAlN/CrN multilayer coating; TiAlN coating; CrN coating; multi-arc ion plating; corrosion resistance; electrochemical property

近年来,利用物理气相沉积技术制备的过渡金属氮化物(TiN、CrN)涂层由于具有较高的硬度和良好的耐磨性,被广泛应用于机械加工刀具领域<sup>[1-4]</sup>。随着制造技术的高速发展,人们对刀具的性能和使用寿命提出了更高的要求。据报道,在二元过渡金属氮化物中加入其他合金元素,形成多元化合物薄膜,能够进一步提高薄膜的硬度、抗高温氧化性能、化学惰性,从而使薄膜拥有更广阔的工业化应用市场<sup>[5-8]</sup>。

除了多元涂层的研发外,纳米结构多层膜和超晶格薄膜也引起了人们的广泛关注。纳米结构多层膜是一种调制结构,即具有一定周期重复性的结构,当多层膜的调制周期减小到纳米尺寸时,其性能会出现明显提高<sup>[9-10]</sup>。据报道,TiAlN/CrN多层纳米结构薄膜具有很高的热稳定性和抗高温氧化性能,同时具有很高的硬度和耐磨性能,是一种理想的硬质合金刀具涂层材料<sup>[11-13]</sup>。但在关于其耐腐蚀性能方面的报道很少。

本文分析了采用多弧离子镀方法制备的单一涂层TiAlN、CrN和纳米多层涂层TiAlN/CrN,多层涂层中单层TiAlN或CrN的厚度约为10 nm,调制周期

约为20 nm,对比了三种涂层的微观组织结构、物相和电化学性能等方面的特点,分析其腐蚀性能的影响因素。

## 1 试验

### 1.1 涂层的制备

采用多弧离子镀沉积装置(Oerlikon Balzers mini),分别在单晶硅片(100)和镜面抛光后的不锈钢基体(10 mm×10 mm×6 mm)上沉积TiAlN、CrN单一膜以及调制周期为20 nm的TiAlN/CrN多层膜。所用靶材为粉末冶金方法制备的Cr和Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>合金靶材,工作气体采用高纯N<sub>2</sub>气和Ar气,以N<sub>2</sub>为反应气体,Ar为溅射气体,沉积温度为300℃。装置配有两个圆形阴极弧源,沉积单一薄膜时放置同种靶材,即TiAlN涂层使用Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>合金靶材,CrN涂层使用纯Cr靶材,TiAlN/CrN涂层分别放置两个靶材,通过控制时间来控制膜厚。图1是多层涂层镀膜时的示意图。

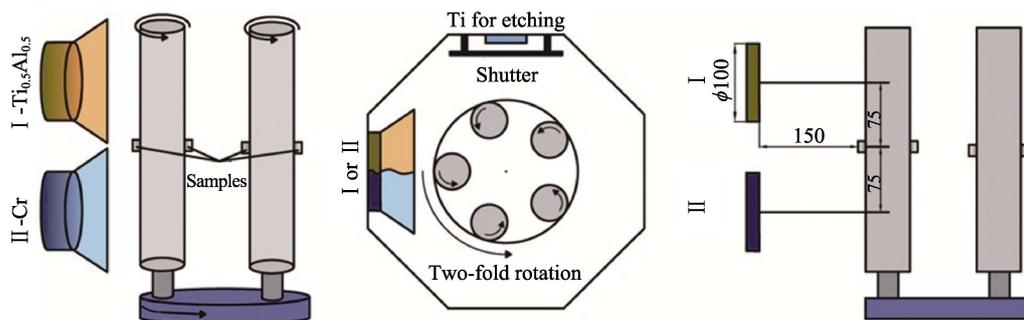


图1 多弧离子镀沉积装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the deposition system by multi-arc ion plating

基体先用丙酮和无水酒精清洗 10 min, 烘干后装入真空室。预热基体至 300 °C, 首先对基体进行镀膜前的刻蚀清洗, 炉腔真空度至 1.0 Pa, 通入高纯 Ar 气, 基体偏压 150 V, 刻蚀靶材电流 80 A, 清洗时间 20 min; 然后进行镀膜, 通入高纯 N<sub>2</sub> 气, 总气压保持在 3.0 Pa。在沉积 TiAlN/CrN 纳米多层膜前, 首先在基体上沉积约 150 nm 厚的 Cr 过渡层, 以提高薄膜和基体之间的结合力。通过控制两个靶材的燃弧时间来调整膜层厚度。在相同的镀膜条件下制备单层的 TiAlN 和 CrN 涂层作为参考。详细的沉积工艺参数如表 1 所示。

表 1 三种涂层 (TiAlN、CrN、TiAlN/CrN) 的沉积工艺参数  
Tab.1 Deposition parameters of three coatings (TiAlN, CrN and TiAlN/CrN)

Parameters	Values
Deposition pressure/Pa	3.0
Deposition temperature/°C	300
Substrate bias/V	-100
N <sub>2</sub> flow rate/(mL·min <sup>-1</sup> )	500
Arc current of TiAl target/A	130
Arc current of Cr target/A	130
Bilayer numbers	20
Deposition time of TiAl target in one modulation wavelength/min	1.8
Deposition time of Cr target in one modulation wavelength/min	0.6
Total deposition time/min	120

## 1.2 薄膜表征

采用掠入射 XRD (GIXRD, PANalytical X-Pert) 分析薄膜的相结构。采用 CuK $\alpha$  线, 最大功率为 3 kW, 扫描范围为 20°~90°, 扫描速度为 4 (°)/min。采用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi, SU8010, Japan) 观察薄膜浸泡腐蚀前后的表面形貌以及镀膜后的断面形貌。

## 1.3 电化学试验

采用动电位极化曲线和电化学阻抗谱测试三种涂层和不锈钢基体在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性能,

分析纳米多层膜和单一膜的腐蚀防护机理。使用电化学工作站 (CS2350, 武汉), 在室温、3.5%NaCl 溶液中, 以待测样品作为研究电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 以 1 mV/s 的扫描速率测定样品的极化曲线, 并计算腐蚀电位和腐蚀电流密度。

## 1.4 浸泡腐蚀试验

利用浸泡腐蚀试验分别测试三种涂层和不锈钢基体在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性能, 然后利用扫描电子显微镜 (SEM) 对其腐蚀后的表面形貌进行观察, 分析其耐蚀性能。温度为室温, 时间为 15 d。

## 2 结果及分析

### 2.1 微结构分析

图 2 为多弧离子镀制备的单一涂层 TiAlN、CrN 和纳米多层涂层 TiAlN/CrN 断面 SEM 形貌。由图可知, 单一涂层厚度大约为 2.5  $\mu\text{m}$ , 而纳米多层涂层的厚度约为 1  $\mu\text{m}$ , 由于沉积时间相同, 多层膜的沉积过程中两个靶材交替单独工作, 因此厚度较单层膜薄。CrN 涂层截面组织致密、均匀, 没有明显的柱状晶结构 (图 2a)。TiAlN 涂层截面结构致密, 膜厚均匀、平整, 有明显细密的柱状晶出现, 与基体截面结合良好, 呈现冶金结合 (图 2b)。TiAlN/CrN 多层涂层截面致密均匀 (图 2c), 150 nm 厚的纯 Cr 涂层和 100 nm 厚的 CrN 涂层作为过渡层, 在此基础上依次为 TiAlN 和 CrN 涂层, 涂层的调制周期约为 20 nm, 单层膜厚约为 10 nm。多层结构呈现共格外延生长。

图 3a 为多弧离子镀制备的单一涂层 TiAlN、CrN 以及纳米多层涂层 TiAlN/CrN 的掠入射 XRD 测试结果。由图可知, 三种涂层的 XRD 谱相似, 为面心立方结构 (face centered cubic, fcc), 主要呈现(111)、(200)、(220)和(311)四种晶面的生长取向。根据公式 (1), 对涂层的掠入射 XRD 测试结果和标准粉末卡片对比进行织构计算, 得出四种晶面的织构系数如图 3b 所示。从图 3b 可以看出, CrN 涂层(111)、(200)晶面的织构系数大于 1, 说明择优取向为(111)和(200), 其中(200)晶面生长更快。TiAlN 涂层具有(111)择优

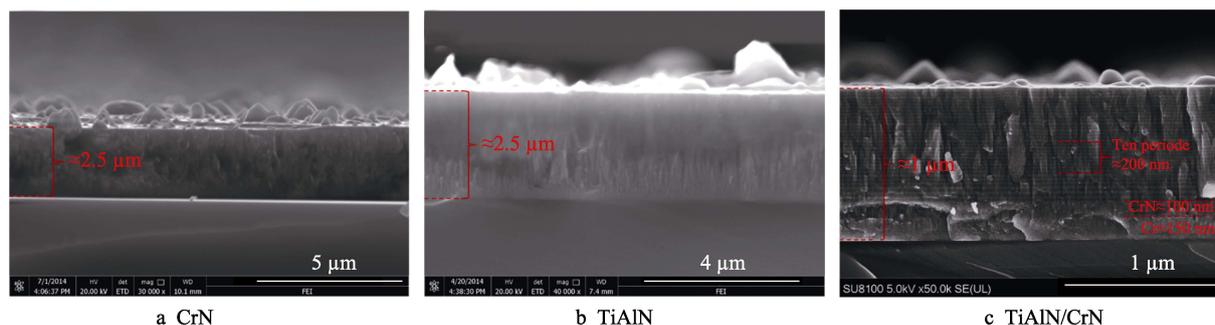


图 2 涂层横断面 SEM 形貌  
Fig.2 Cross-sectional SEM images of coatings

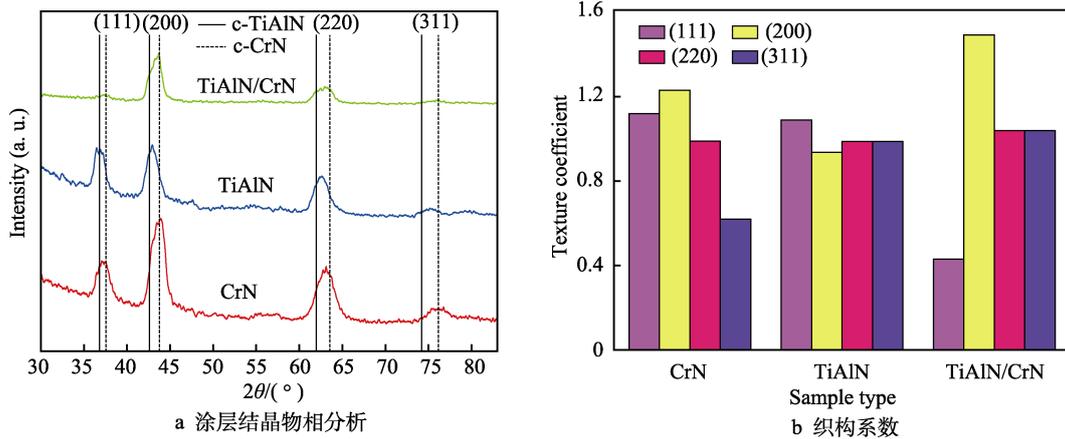


图 3 三种涂层的 XRD 测试结果

Fig.3 X-ray diffraction patterns of three coatings: a) phase analysis of coating crystals; b) texture coefficient

取向,对于 B1 晶格结构材料,(200)晶面具有最低能<sup>[14]</sup>,但是对于 TiAlN 涂层不是择优取向。这是由于 Al 原子占据 TiN 晶格中 Ti 原子的位置引起晶格畸变,为了缓解晶格畸变,晶格的生长转变为能量更高的(111)晶面。而 TiAlN/CrN 纳米多层涂层中,TiAlN 涂层的生长不断地受到 CrN 涂层的打断,导致涂层的界面能量密度提高,原子扩散到能量较低的位置上形核长大,从而表现出(200)面择优生长。

$$T_{(hkl)} = \frac{I_m(hkl)}{I_0(hkl)} \quad (1)$$

$$= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{I_m(hkl)}{I_0(hkl)} \right]$$

## 2.2 电化学性能分析

### 2.2.1 动电位极化曲线测试结果

图 4 给出了三种涂层和不锈钢基体的动电位极化曲线。从图中可以看出,不锈钢基体在阳极极化过程中,随着电压的升高,先出现短暂的阳极活性溶解,随后电流先降低,再呈现一个钝化平台(此时电流基

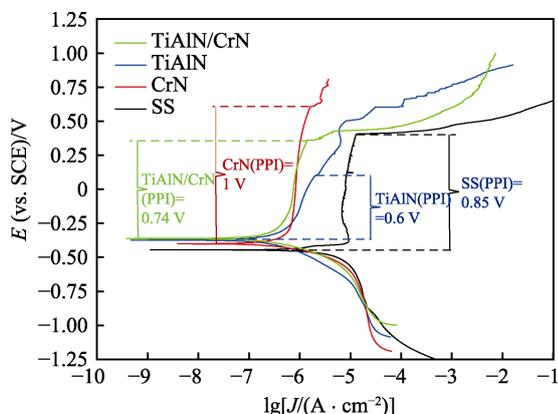


图 4 涂层和基体在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线(PPI: 维钝区间)

Fig.4 Representative potentiodynamic polarization curves for the coatings and the substrate in 3.5%NaCl solution (PPI: passivation potential interval)

本不随电压的增大而增加),当电压增加到 0.4 V,电流突然增大。这是因为在此过程中,不锈钢表面生成了一层致密的薄膜,极化电阻迅速增大,因而出现了钝化平台;当电压增加到一定程度时,不锈钢表面膜迅速溶解,极化电阻大大降低,腐蚀电流密度迅速增加,并逐渐趋于稳定。不锈钢基体在钝化区,致钝电流密度出现不稳定的现象,说明钝化膜有点蚀出现。对于三种涂层,阳极极化过程中直接进入钝化阶段,而且致钝电流密度稳定,钝化膜没有出现点蚀现象,且致钝电流密度均小于基体。从图中可以看出,基体与三种涂层的自腐蚀电位相差不大,这是因为不锈钢表面形成了致密且具有化学惰性的氧化膜,对基体起到了良好的保护作用。

极化曲线的化学拟合结果列于表 2,得到了自腐蚀电位 ( $E_{corr}$ )、自腐蚀电流密度 ( $J_{corr}$ )、阳极 Tafel 斜率 ( $b_a$ )、阴极 Tafel 斜率 ( $b_c$ )、维钝区间 (PPI)、点蚀电位 ( $E_{pit}$ )、腐蚀速度 (Corrosion rate) 和极化电阻 ( $R_p$ )。根据极化曲线强极化区的 Tafel 直线外推法<sup>[15]</sup>,综合基于电化学动力学方程的非线性最小二乘拟合方法(公式 2),可以得到 Tafel 斜率 ( $b_a$ 、 $b_c$ ) 和自腐蚀电流密度 ( $J_{corr}$ ) 三个动力学参数以及腐蚀速度 (Corrosion rate)。

$$J = J_0 \left( \exp \frac{2.303(E - E_0)}{b_a} - \exp \frac{-2.303(E - E_0)}{b_c} \right) \quad (2)^{[15]}$$

从表 2 中可以得出不锈钢基体的自腐蚀电位为 -0.45 V,三种涂层的自腐蚀电位依次为 -0.4 V、-0.37 V 和 -0.36 V,基体的自腐蚀电位最低,TiAlN/CrN 涂层的自腐蚀电位最高,TiAlN 涂层与其数据接近。综合自腐蚀电流密度的大小,其中基体的自腐蚀电流密度为  $2.56 \mu A/cm^2$ ,TiAlN/CrN 纳米多层膜的自腐蚀电流略低于 TiAlN、CrN 单一膜层,为  $0.501 \mu A/cm^2$ ,这与 TiAlN 的数值 ( $0.513 \mu A/cm^2$ ) 非常接近。结合这两个参数,说明涂层在 3.5%NaCl 溶液中的耐腐蚀性强于基体,且 TiAlN/CrN 纳米多层膜的耐腐蚀性能优于另外两种涂层。根据极化曲线微极化区的线性极化

表 2 基体和三种涂层的电化学参数  
Tab.2 Electrochemical parameters of substrate and three coatings

Samples	$E_{corr}$ (vs. SCE)/V	$b_a$ /(mV·dec <sup>-1</sup> )	$-b_c$ /(mV·dec <sup>-1</sup> )	$J_{corr}$ /( $\mu$ A·cm <sup>-2</sup> )	Corrosion rate/(mm·a <sup>-1</sup> )	$E_{pit}$ (vs. SCE) /V	PPI /V	$R_p$ /(k $\Omega$ ·cm <sup>-2</sup> )
SS	-0.45	92.20	186.40	2.560	0.030	0.40	0.85	11.69
CrN	-0.40	4423.20	143.70	0.668	0.007	0.60	1.00	69.19
TiAlN	-0.37	832.89	226.72	0.513	0.005	0.32	0.47	121.54
TiAlN/CrN	-0.36	2107	174.05	0.501	0.004	0.36	0.72	120.25

法得到极化电阻  $R_p$ ，发现极化电阻的从小到大依次为：基体 (11.69 k $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>) < CrN 膜层 (69.19 k $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>) < TiAlN/CrN 纳米多层膜 (120 k $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>) < TiAlN 膜层 (121.54 k $\Omega$ ·cm<sup>2</sup>)。这说明 TiAlN/CrN 纳米多层膜和 TiAlN 膜层的耐腐蚀性均高于基体和 CrN 膜层。综合上述电化学参数得到的腐蚀速率表明，TiAlN/CrN 纳米多层膜的耐腐蚀性高于基体和单一膜层。

### 2.2.2 电化学阻抗谱结果

由于强极化对腐蚀体系扰动太大，而线性极化法的近似处理会带来一定误差，因此采用电化学阻抗谱的方法得到更多的动力学信息和腐蚀过程机理。图 5 给出了三种涂层和基体在 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。Nyquist 图谱 (图 5a) 显示了四个直径不同的容抗弧，容抗弧的大小反映了耐腐蚀性能的高低，容抗弧半径最大的是 TiAlN/CrN 纳米多层薄膜，

TiAlN 涂层与其接近，由此说明离子在穿越这两种薄膜的阻抗更大，说明这两种薄膜更致密、均匀，表面缺陷更少，耐腐蚀性能更好。图中只有单一的容抗弧，说明涂层的时间常数只有一个，这是因为短时间的浸泡使腐蚀液还不能够到达基体表面<sup>[16,17]</sup>。

图 5b 显示不锈钢基体与各涂层试样的 Bode 图谱形状接近，这是因为不锈钢基体表面形成的致密钝化膜保护了基体免受腐蚀。图中显示所有样品均表现出高的相位角，且  $\log|Z|$  与  $\log f$  的斜率接近 1，特别是 TiAlN 单一涂层和 TiAlN/CrN 纳米多层涂层相位角更接近 90°，斜率更接近 1。这说明薄膜表面最均匀致密，腐蚀破坏性最轻微。

图 6 为阻抗谱的等效电路，图 5 中的实线是根据等效电路进行拟合得到的。由于浸泡时间短，溶液尚未到达基体，因此等效电路仅代表溶液与涂层界面处的腐蚀机理。由于涂层中存在针孔等组织缺陷，因此双电层电容事实上并不是一个真正的电容，等效电路中由恒相位元件 CPE 来代替双电层电容，可以实现更好地拟合。CPE 的值越小， $n$  越接近 1，说明涂层的电容性越强，组织更为致密，耐腐蚀性能更好。 $R_s$  表示参比电极到工作电极表面的溶液电阻， $R_p$  代表涂层的极化电阻，用来衡量涂层耐腐蚀性能的好坏。按照图 6 的等效电路进行拟合，拟合的结果较好 ( $\chi^2 < 0.01\%$ )，其化学拟合结果列于表 3。

从表 3 中看出，TiAlN/CrN 纳米多层薄膜的 CPE

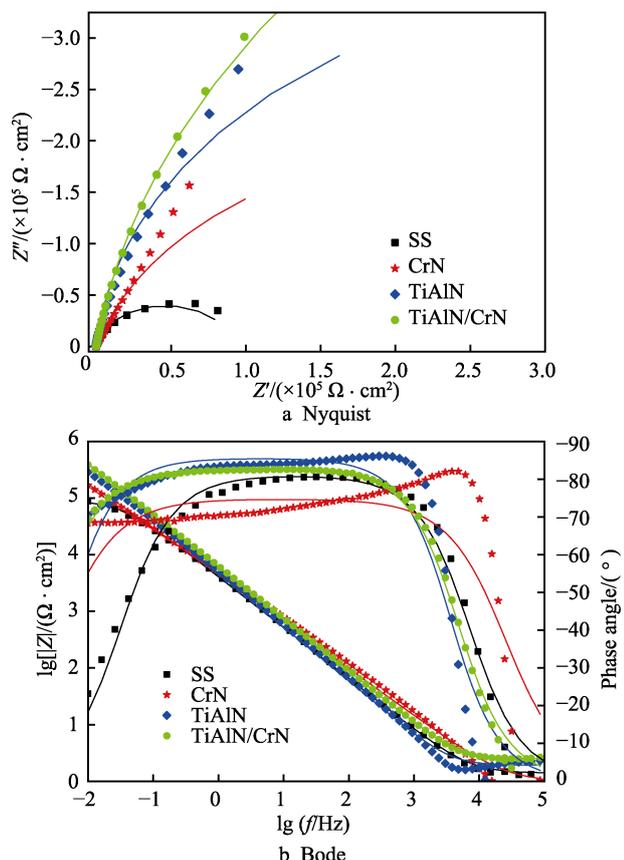


图 5 三种涂层和基体的电化学阻抗谱  
Fig.5 Nyquist and bode plots of three coatings and substrate

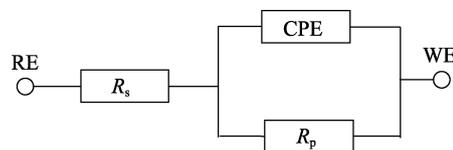


图 6 等效电路图  
Fig.6 Equivalent circuit diagram

表 3 基体和三种涂层的阻抗响应拟合结果参数  
Tab.3 Parameters of impedance response fitting results of substrate and three coatings

Samples	$R_s$ /( $\Omega$ ·cm <sup>2</sup> )	CPE/( $\times 10^{-6}$ $\Omega^{-1}$ ·cm <sup>-2</sup> ·s <sup>n</sup> )	$n$	$R_p$ /( $\Omega$ ·cm <sup>2</sup> )
SS	1.384	46.35	0.901	$9.27 \times 10^4$
CrN	0.971	48.62	0.831	$5.028 \times 10^5$
TiAlN	1.909	37.012	0.951	$7.57 \times 10^5$
TiAlN/CrN	2.475	29.83	0.922	$1.50 \times 10^6$

值最小, 极化电阻的值最大, 高于其他两种单一薄膜一个数量级, 高于基体材料两个数量级, 这说明其涂层渗透性缺陷最少, 组织较为致密。这与动电位极化曲线测试结果基本一致。

### 2.3 浸泡腐蚀特征

图 7 是不锈钢基体和三种涂层在浸泡腐蚀 15 d 后的表面形貌特征 (对应图 7a,7c,7d,7e) 以及沉积后的涂层表面 (对应图 7b)。从图 7a 中可以看出, 不锈钢表面经过浸泡腐蚀后, 在原本抛光的表面上出现了大量的腐蚀坑, 表面的钝化膜已经不复存在, 基体受到了严重的腐蚀破坏。从图 7b 可见, 由于多弧离子镀在沉积过程中难以避免液滴的出现, 所以沉积后的涂层表面附着了大量的液滴, 同时还有液滴掉落形成的圆坑, 除此以外, 由于薄膜的生长特征, 其表

面也可观察到很多针孔缺陷。从图 7c 可见, CrN 单一涂层腐蚀后, 其表面液滴数量大大减少, 这是由于凸起粒子受到 NaCl 腐蚀后脱落导致的, 此外在其表面有大量深孔缺陷, 这些缺陷很容易储存腐蚀液并导致进一步加深, 最终直达基体表面, 所以深孔缺陷是基体遭受腐蚀的隐患。从图 7d 可见, TiAlN 单一涂层经历 15 d 后, 表面非常光滑, 几乎没有液滴存在, 这与 CrN 涂层表面液滴减少的原因一样, 此外还是可以观察到有深孔缺陷存在。从图 7e 可见, TiAlN/CrN 多层涂层腐蚀后, 深孔缺陷大大减少, 有少许液滴脱落后形成的圆坑, 这说明两种涂层交错沉积有利于封堵深孔缺陷, 令组织更为致密均匀。此外, 多层涂层表面依然可以观察到液滴颗粒的存在, 还保留了镀膜后的表面形貌特征。

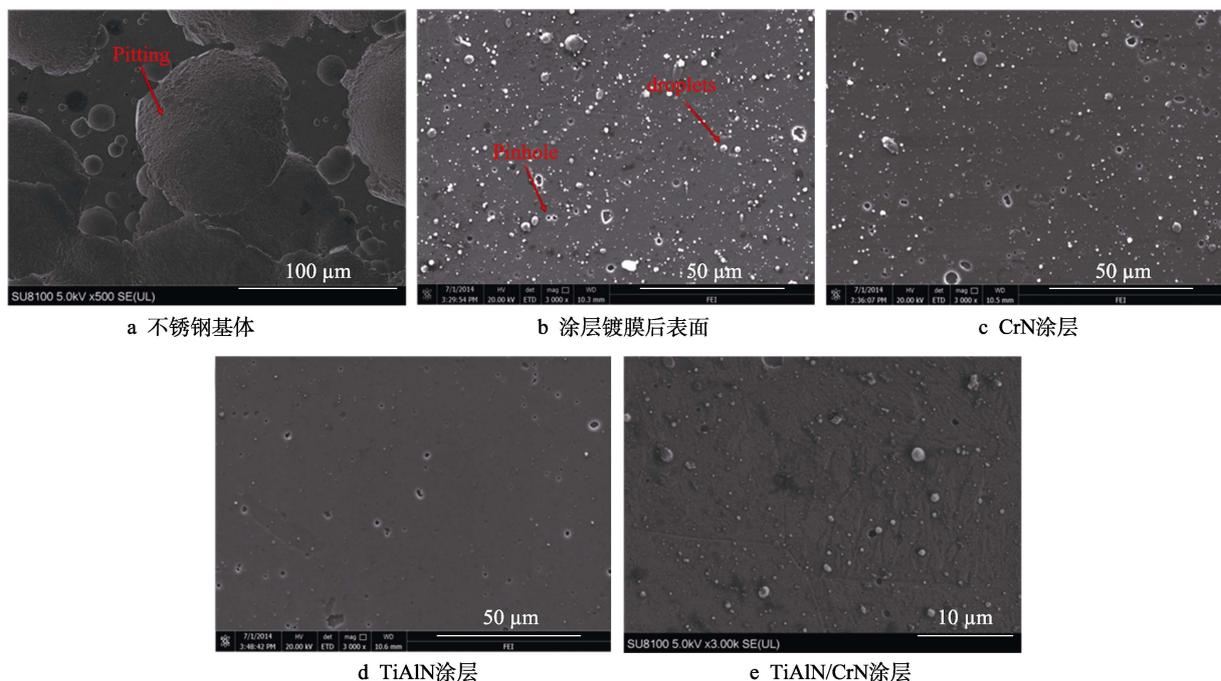


图 7 涂层和不锈钢基体腐蚀后表面 SEM 形貌

Fig.7 SEM images of coatings and stainless steel substrate after corrosion: a) stainless steel substrate; b) as-deposited coating surface; c) CrN coating; d) TiAlN coating; e) TiAlN/CrN coating.

从以上分析中可以看出, 三种涂层对基体的保护十分有效, 在 15 d 的浸泡腐蚀试验后, 涂层表面几乎没有遭受腐蚀破坏, 依然保留着镀膜后的形貌特征。对于三种涂层, 虽然在本次试验中没有明显看出腐蚀程度的不同, 但可以根据观察到的形貌特征预测, TiAlN/CrN 多层涂层的耐腐蚀性要高于 TiAlN、CrN 两种单一涂层, 因为多层涂层表面针孔缺陷最少, 而大量研究已经表明 PVD 涂层中的针孔缺陷是造成基体腐蚀的最重要的因素<sup>[18,19]</sup>。

TiAlN/CrN 多层薄膜的耐腐蚀性能高于不锈钢基体和 TiAlN、CrN 单层薄膜, 原因主要在于多层薄膜的交替沉积有助于抑制粗大柱状晶的生长, 薄膜内

部针孔缺陷在交替沉积过程中可以被阻止, 数量减少, 致密度更高, 降低了腐蚀介质经由缺陷接触基体的几率, 有效阻隔了腐蚀介质与基体的接触, 延缓了腐蚀的发生; 其次 TiAlN 和 CrN 两种不同涂层对腐蚀坑的加深和扩展有阻碍作用, 高的界面密度对基体的保护作用更强。

### 3 结论

1) 多弧离子镀沉积的 TiAlN/CrN 多层膜具有明显的层状结构, 组织致密均匀, 垂直于基体方向呈柱状晶结构, 呈现共格生长以及(200)面择优取向; CrN

和 TiAlN 涂层呈现(111)和(200)两个晶面的择优生长,其中 CrN 涂层断面没有明显的柱状晶,而 TiAlN 涂层断面能观察到细小均匀的柱状晶。

2) 从动电位极化曲线的测试结果可以看出, TiAlN/CrN 多层纳米涂层和 CrN 涂层的自腐蚀电位、腐蚀电流密度和极化电阻相当,略高于 TiAlN 涂层。由于基体有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  耐腐蚀氧化物薄膜的存在,耐腐蚀性大大提高,但依然低于三种涂层。

3) 从电化学阻抗谱的测试结果看出,由于浸泡时间较短,所以腐蚀液并没有到达基体,因此可以认为只有一个时间常数存在。从容抗弧、相位角和  $\lg|Z|$  与  $\lg f$  的斜率大小看出, TiAlN/CrN 多层纳米涂层的耐腐蚀性高于 TiAlN、CrN 单一涂层。通过等效电路的模拟得出的电化学参数也表明, TiAlN/CrN 多层纳米涂层的极化电阻高于单一涂层,三种涂层的极化电阻都高于基体,同时也可说明,多层纳米结构有利于涂层内部缺陷的减少。

4) 通过对不锈钢基体和三种涂层的浸泡腐蚀试验,可以得出,三种涂层对基体都表现出十分有效的保护效果,且涂层表面形貌还保留着镀膜后的特征,表面液滴均出现了不同程度的减少,这是由于凸起首先容易被腐蚀液腐蚀。从涂层表面形貌可以看出, TiAlN/CrN 涂层存在最少的针孔缺陷,这对涂层的耐腐蚀性有明显的增强作用。

#### 参考文献:

- [1] LEE Sang-yul, KIM Sung-dae, HONG Yeh-sun. Application of the duplex TiN coatings to improve the tribological properties of electro hydrostatic actuator pump parts[J]. Surface and coatings technology, 2005, 193(3): 266-271.
- [2] PETER P, BORIS N, MIHA C. Oxidation behaviour of TiAlN coatings sputtered at low temperature[J]. Vacuum, 1999, 53(1): 127-131.
- [3] WU Fan-bean, LI Jeng-jen, DUH Jenq-gong. Evaluation of the mechanical properties and tribological behavior of the CrN coating deposited on mild steel modified with electroless Ni interlayer[J]. Thin solid films, 2000, 377/378(2): 354-359.
- [4] MAYRHOFER P H, WILLMANN H, MITTERER C. Oxidation kinetics of sputtered Cr-N hard coatings[J]. Surface and coatings technology, 2001, 146/147(1): 222-228.
- [5] KIMURAL A, KAWATE M, HASEGAWA H, et al. Anisotropic lattice expansion and shrinkage of hexagonal TiAlN and CrAlN films[J]. Surface and coatings technology, 2003, 169/170(2): 169-170.
- [6] 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.
- [7] 史鑫,戴剑锋,吴贵智,等.多弧离子镀沉积 Ti/TiN 多层薄膜的摩擦磨损及电化学性能[J].中国表面工程, 2016, 29(3): 20-25.
- [8] SHI Xin, DAI Jian-feng, WU Gui-zhi, et al. Tribological and electrochemical properties of Ti/TiN multilayer film prepared by multi-arc ion plating[J]. China surface engineering, 2016, 29(3): 20-25.
- [8] 吴国松,汪爱英,徐采云,等.镁合金表面气相沉积金属薄膜的制备与腐蚀性能研究[J].材料保护, 2008, 41(增刊): 157-160.
- [9] WU Guo-song, WANG Ai-ying, XU Cai-yun, et al. Preparation and corrosion property of metal PVD coatings on magnesium alloy[J]. Materials protection, 2008, 41(s): 157-160.
- [9] NORDIN M, ERISCON F. Growth characteristics of multilayered physical vapour deposited TiN/TaN<sub>x</sub> on high speed steel substrate[J]. Thin solid films, 2001, 385(1/2): 174-181.
- [10] LIN Jian-liang, HUNTER B H, MICHELE V M, et al. Nanometer scale chemistry and microstructure of CrN/AlN multilayer films[J]. Applied surface science, 2013, 274: 392-396.
- [11] BARSHILIA H C, PRAKASH M S, JAIN A, et al. Structure, hardness and thermal stability of TiAlN and nanolayered TiAlN/CrN multilayer films[J]. Vacuum, 2005, 77: 169-179.
- [12] LEWIS D B, WADSWORTH I, MUNZ W D, et al. Structure and stress of TiAlN/CrN superlattice coatings as a function of CrN layer thickness[J]. Surface and coatings technology, 1999, 116-119: 284-291.
- [13] XU Yu, CHEN Li, PEI Fei, et al. Structure and thermal properties of TiAlN/CrN multilayered coatings with various modulation ratios[J]. Surface and coatings technology, 2016, 304: 512-518.
- [14] KONG De-jun, FU Gui-zhong. Nanoindentation analysis of TiN, TiAlN, and TiAlSiN coatings prepared by cathode ion plating[J]. Science China technological sciences, 2015, 58: 1360-1368.
- [15] 王凤平,康万利,敬和民.腐蚀电化学原理、方法及应用[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [15] WANG Feng-ping, KANG Wan-li, JING He-min. Principle, method and application of corrosion electrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [16] GRIPS V K W, SELVI V E, BARSHILIA H C, et al. Effect of electroless nickel interlayer on the electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive dc magnetron sputtering[J]. Electrochimica acta, 2006, 51: 3461-3468.
- [17] LIU C, BI Q, MATTHEWS A. EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5N NaCl aqueous solution[J]. Corrosion science, 2001, 43: 1953-1961.
- [18] LI Gui, ZHANG Lin, CAI Fei, et al. Characterization and corrosion behaviors of TiN/TiAlN multilayer coatings by ion source enhanced hybrid arc ion plating[J]. Surface and coatings technology, 2019, 366: 355-365.
- [19] 王浩然,邱长军,曾小安,等.温度对纯Cr涂层表面形貌和抗腐蚀性能的影响[J].表面技术, 2017, 46(6): 192-196.
- [19] WANG Hao-ran, QIU Chang-jun, ZENG Xiao-an, et al. Effect of temperature on morphology and corrosion resistance of pure Cr coating[J]. Surface technology, 2017, 46(6): 192-196.