

表面失效及防护

脉冲电源占空比对电弧离子镀
AlCrN 涂层结构和性能的影响赵鑫¹, 刘琰¹, 杨豆¹, 李敬雨¹, 杨兵^{1,2}

(1. 武汉大学 动力与机械学院, 武汉 430072; 2. 武汉大学苏州研究院, 江苏 苏州 215123)

摘要: **目的** 研究阴极电弧离子镀脉冲电源占空比对 AlCrN 涂层结构和性能的影响, 优化工艺参数, 以提高涂层的性能。 **方法** 采用脉冲电弧离子镀制备不同占空比 AlCrN 涂层, 利用扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜 (AFM)、X 射线衍射仪 (XRD)、纳米压痕仪和 Chi650e 电化学工作站, 表征涂层的结构、力学性能和耐蚀性能。 **结果** 随着占空比的增加, 涂层表面颗粒面积分数和粗糙度先逐渐增加, 当占空比大于 20% 后, 颗粒面积分数趋于平稳, 同时涂层的厚度从 4.06 μm 逐渐增加到 7.56 μm 。当占空比低于 20% 时, 涂层中存在较多的孔隙; 当占空比大于 20% 后, 涂层中的孔隙较少, 涂层结构较为致密。XRD 结果表明, AlCrN 涂层为立方结构, 晶粒尺寸在 14.9~18 nm 之间。涂层硬度和结合力均随占空比先增加后减小, 占空比为 25% 时, 硬度可达 35.19 GPa, 结合力为 81.7 N。占空比为 25% 时, 涂层的自腐蚀电位较高, 自腐蚀电流密度最小, 表明该涂层的耐蚀性较强。 **结论** 适当地提高脉冲电源占空比可降低涂层中孔隙的含量, 提高涂层的硬度和膜基结合力, 同时提高涂层的抗腐蚀性。

关键词: 脉冲电弧离子镀; AlCrN 涂层; 占空比; 纳米硬度; 结合力; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)09-0258-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.029

Effects of Duty Cycle on Structures and Properties of AlCrN
Coatings Deposited by Pulsed Arc Ion PlatingZHAO Xin¹, LIU Yan¹, YANG Dou¹, LI Jing-yu¹, YANG Bing^{1,2}

(1. School of Powder and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. Suzhou Research Institute of Wuhan University, Suzhou 215123, China)

ABSTRACT: Effects of duty cycle on the structures and properties of AlCrN coatings were investigated for improving the performances. The AlCrN coatings were synthesized by pulsed arc ion plating under different power duty cycles in nitrogen ambient. The structures, mechanical properties and corrosion resistance of the coatings were characterized by scanning electron

收稿日期: 2019-11-04; 修订日期: 2020-03-02

Received: 2019-11-04; Revised: 2020-03-02

基金项目: 国家自然科学基金 (U1832127); 江苏省自然科学基金 (BK20171233)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (U1832127); the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20171233)

作者简介: 赵鑫 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为工模具涂层。

Biography: ZHAO Xin (1995—), Female, Master, Research focus: die coating.

通讯作者: 杨兵 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为工模具涂层。邮箱: toyangbing@163.com

Corresponding author: YANG Bing (1977—), Male, Doctor, Professor, Research focus: die coating. E-mail: toyangbing@163.com

引文格式: 赵鑫, 刘琰, 杨豆, 等. 脉冲电源占空比对电弧离子镀 AlCrN 涂层结构和性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 258-265.

ZHAO Xin, LIU Yan, YANG Dou, et al. Effects of duty cycle on structures and properties of AlCrN coatings deposited by pulsed arc ion plating [J]. Surface technology, 2020, 49(9): 258-265.

microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffractometry (XRD), nanoindentation and Chi650e electrochemical workstation. The results showed that the surface particle area fraction and roughness of the coatings gradually increased with the increase of duty cycles from 10% to 20%, then tended to be stable when further improved the duty cycles. While the thicknesses of the AlCrN coatings increased from 4.06 μm to 7.56 μm with the duty cycles increasing from 10% to 30%. When the duty cycles was less than 20%, there were many pores in the coatings; when the duty cycles was greater than 20%, the pores in the coatings were less, and the coating structure was denser. The XRD results showed that the AlCrN coatings had a cubic structure and contained nano-grains with size between 14.9~18 nm. Both the hardness and adhesion strength first increased with the duty cycles, and reached the largest values of 35.19 GPa and 81.7 N at duty cycle of 25%, then decreased with the higher duty cycles. The coating at the duty cycle of 25% exhibited the lowest self-corrosion current density and a high self-corrosion potential, indicating the excellent corrosion resistance of the coating. These results suggested that a reasonable high duty cycles could decrease the number of pores in the coatings and enhance the mechanical and corrosion resistance performances.

KEY WORDS: pulsed arc ion plating; AlCrN coating; duty cycle; hardness; adhesion; corrosion resistance

AlCrN 涂层是在 CrN 涂层基础上发展出的多元合金涂层, 其中 Al 原子部分替换 CrN 立方晶格中的 Cr 原子, 形成置换固溶体涂层。相对于 CrN 涂层, 由于 Al 原子的固溶强化效应, AlCrN 涂层具有高于 30 GPa 的硬度。同时, Al 原子的加入使涂层在高温下生成致密的保护性 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 两种氧化物^[1], 使其具有更好的高温稳定性和抗氧化性能; 在 800 $^{\circ}\text{C}$ 涂层的硬度仍保持稳定, 在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 其含氧量只有 19%^[2]。此外, Al 原子固溶于 CrN 中, 可以提高涂层的致密度, 减少气孔和狭缝的形成, 阻止了腐蚀介质渗入涂层, 使其具有出色的耐腐蚀性^[3]。由于具备这些优异的性能, AlCrN 涂层被广泛应用于高速切削领域、耐磨以及零件表面的防腐蚀, 提高零部件在高速、高温、高压、重载和腐蚀介质环境的可靠性。

目前, AlCrN 涂层的制备主要采用物理气相沉积 (PVD) 技术, 包括磁控溅射和阴极电弧离子镀膜等。其中, 阴极电弧离子镀膜技术具有离化率高、沉积速率快和附着力高等优点, 是目前工业化生产广泛采用的技术。传统的阴极电弧离子镀膜技术采用高功率直流电源进行涂层沉积, 大功率的输入提高了等离子体密度, 从而提高靶材的离化率, 进而提高涂层的质量^[4]。然而高热输入会使得靶材温度增加, 蒸发作用加剧, 同时伴随金属液滴飞溅, 导致涂层表面大颗粒和内部缺陷的增加, 材料综合力学性能下降^[5-8]和抗腐蚀性能恶化^[9-10]。表面颗粒的形成目前是直流电弧离子镀膜技术存在的主要缺陷^[11]。为减少涂层表面颗粒污染, 主要采用的改进方法有外加磁场^[12,13]、加挡板^[14]、施加高基底偏压^[15]和增加反应气体分压^[16], 这些方法虽然可以一定程度地减少大颗粒的形成, 但同时降低了涂层的沉积速率, 不利于工业应用。

脉冲阴极电弧离子镀膜是在传统直流电源的基础上发展的镀膜技术。其中, 脉冲电源电流由连续基值电流 (I_{\min}) 和脉冲峰值电流 (I_{\max}) 组成, 峰值电流

占整个周期的比例为占空比。在脉冲电弧放电模式中, 一般采用较低的基值电流维持稳定燃烧, 在脉冲期间使用大电流, 提供高能离子镀膜; 同时峰值电流的作用时间较短, 可减少靶材表面的热量积累, 降低靶材液滴产生的概率, 显著降低涂层表面大颗粒的数量同时提高材料的离化率, 有望提高镀膜质量。多位研究者初步探究了脉冲电源工艺对多种涂层的结构和性能的影响^[17-18]。钟星等^[17]研究了占空比对 AlCrSiN 涂层热稳定性和抗氧化性的影响, 结果表明, 脉冲电弧相比直流制备的涂层表面质量得到改善, 占空比的增加提高了涂层的致密度, 提升了涂层的抗氧化性能。Yinghe Ma 等^[18]对比研究了直流和脉冲电源对 TiN 涂层的结构、力学和抗腐蚀性能的影响, 结果表明相比于直流电源, 脉冲电源制备的涂层具有更高的硬度、结合力和抗腐蚀性能, 其原因在于脉冲电源可提供更高的等离子体密度强化轰击效应, 提高涂层的残余应力和致密度。此外, 表面颗粒密度的下降也是提高涂层性能的一个重要因素。Keutel 等^[19]对比研究了直流和脉冲电源对 TiN 涂层表面颗粒的影响, 结果表明, 相比于直流电源, 脉冲电源沉积的 TiN 涂层的表面粗糙下降 20%。Yawei Hu 等^[20-21]研究了占空比和脉冲频率对纯铜涂层表面颗粒的影响, 研究发现涂层的表面颗粒密度随占空比先逐渐增加而后趋于平缓, 作者归因于提高占空比在增加热量输入的同时也提高了弧斑的运动速度; 提高脉冲频率可降低表面颗粒的大小。进一步的研究表明, 脉冲电源主要通过电弧的运动模式和离子束流影响涂层的成膜质量。基于高速相机的研究发现, 脉冲电源的弧斑更加分散, 呈现更多的分支, 因此电流在整个靶面分布更均匀^[22]。采用电子探针测等离子体电流密度的测量表明, 脉冲电源模式下电子束流更高, 相应离子束流得到增强^[23]。由此可知, 脉冲电源主要是通过改变弧斑的运动模式, 使电流在靶材表面分布更均匀, 抑制大颗粒的产

生;同时分散的弧斑可增加离子束流,提高镀膜等离子体的密度,强化轰击效应;在降低表面颗粒密度的同时提高涂层的致密度和残余应力,增强涂层的综合力学和抗腐蚀等性能。AlCrN 涂层作为一种具有良好应用前景的复合涂层,通过脉冲电源有望对其综合应用性能进一步优化。然而,目前该方面的研究却较少。因此,本文通过改变脉冲电源占空比制备 AlCrN 涂层,较为系统地研究不同占空比对涂层结构、力学性能以及抗腐蚀性能的影响规律,为优化涂层制备的工艺参数,获得具有优异性能的 AlCrN 涂层提供依据。

1 试验

1.1 涂层制备

采用脉冲阴极电弧离子镀技术在 YG8 硬质合金(16 mm×16 mm×5 mm)和 304 不锈钢(30 mm×40 mm×0.5 mm)基底上沉积 AlCrN 涂层。脉冲电弧离子镀设备如图 1 所示,其中左边的靶材为 AlCr 合

金靶(原子比为 70:30),右边为纯金属 Cr 靶(纯度为 99.99%),靶材与基底的距离为 150 mm。镀涂层之前,硬质合金和不锈钢基底分别在丙酮和无水乙醇中超声清洗 10 min,然后吹干,装入腔室。本底真空为 5×10^{-3} Pa,加热温度为 200 ℃,工件架转速为 5 r/min。先对基底进行轰击清洗,以去除表面的氧化物和杂质,采用的 Cr 靶电流为 80 A,基底偏压为 -800 V,占空比为 70%。然后沉积 CrN 过渡层,通入氩气和氮气的流量比例为 2:5,使真空度达到 0.5 Pa, Cr 靶电流为 80 A,偏压为 -150 V,占空比为 80%,沉积 5 min,以提高涂层与基底的结合力。最后沉积 AlCrN 功能层,采用 -150 V 的偏压,80%的占空比,通入 600 mL/min 的 N_2 ,使工作气压达到 3 Pa。开启脉冲电源,沉积 AlCrN 涂层,沉积 60 min,脉冲电源的基值电流(I_{\min})变化范围为 30~300 A,峰值电流(I_{\max})变化范围为 30~300 A,占空比变化范围为 5%~70%,频率变化范围为 0~200 Hz,输出波形为矩形波。通过固定其他参数,改变脉冲电源的占空比,制备了 5 组不同的涂层,具体制备参数见表 1。

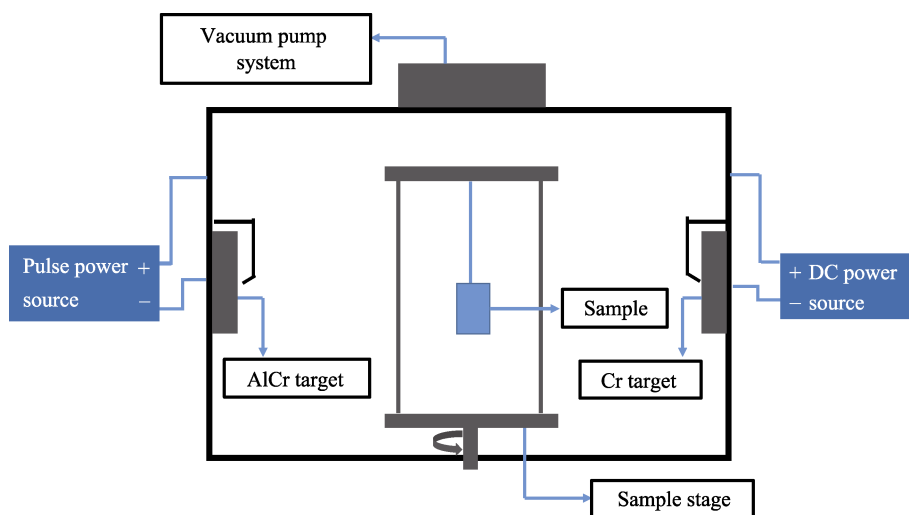


图 1 脉冲电弧离子镀系统
Fig.1 Pulse arc ion plating system

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

Coating	Current/A		Frequency/Hz	Duty cycle/%
	I_{\min}	I_{\max}		
CrAlN-10%	30	300	200	10
CrAlN-15%	30	300	200	15
CrAlN-20%	30	300	200	20
CrAlN-25%	30	300	200	25
CrAlN-30%	30	300	200	30

1.2 结构表征及性能测试

采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, MIRA3) 观

察涂层的表面及截面形貌,涂层表面颗粒的面积分数(P_f)采用图像处理软件(image-pro plus)进行统计,该软件能根据设定的灰度阈值,自动识别颗粒边缘并统计颗粒面积分数(P_f), P_f 定义为 $P_f=A_p/A_{total}$,其中 A_p 为颗粒在图像中的总面积, A_{total} 为图像的总面积。通过原子力显微镜 (AFM, Nano Wizard 4, JPK Inc.)测定涂层的粗糙度,每个样品选取 2 个区域进行测试,区域的大小为 $20 \mu m \times 20 \mu m$,表面粗糙度用轮廓算术平均偏差(Ra)进行表征。通过 X 射线衍射仪 (XRD, Tongda TDM-10)测试涂层的相结构,通过纳米压痕仪 (Nano G200)测量涂层的硬度和弹性模量,每个样品选取 4 个点进行测试,最大压入载荷为 650 mN,保载 10 s,为避免基底对涂层硬度的影响,纳米压痕

的深度应控制在涂层厚度的 1/10 左右。采用划痕测试系统 (Reveterst) 评价涂层的结合力, 划痕的初始载荷为 1 N, 最终载荷为 100 N, 加载速率为 29.7 N/min, 划痕长度为 5 mm, 划痕速度为 1.5 mm/min, 每个样品测试两次, 选择声发射信号监测模式, 并用光学显微镜分析划痕形貌^[24]。在加载过程中, 将声信号发生连续突变的位置作为涂层破裂的临界点, 该处的加载力作为涂层与基底的结合力 (L_c)。

在 3.5% (质量分数) 的 NaCl 溶液中, 采用电化学工作站 (Chi650e) 测试涂层的动电位交流阻抗谱 (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) 和极化曲线, 通过阻抗谱圆弧半径及腐蚀电流的大小来判断涂层的抗腐蚀性能。实验采用三电极模式, 参比电极为饱和甘汞电极, 工作电极在不同占空比的 AlCrN 涂层, 工作电极用亚克力树脂粉和固化剂固化封装, 电极面积为 1 cm², 辅助电极为铂片电极。动电位测试电压的范围为 -0.4~0.4 V, 扫描速率为 1 mV/s, 电化学阻抗谱测试的频率范围为 0.01~10⁵ Hz。实验前先将样品在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 1 h, 待开路电压稳定后再开始测试。

2 结果与讨论

2.1 涂层的微观组织

图 2 为不同占空比下制备 AlCrN 涂层的表面形貌, 从图中可以看出, 涂层表面存在明显的大颗粒和颗粒脱落形成的孔洞。当占空比从 10% 增加到 20% 时, 涂层表面颗粒的面积分数 P_f 从 1.8% 增加至 5.7%;

当占空比大于 20% 后, 涂层表面颗粒的面积分数趋于平稳。随着占空比的增加, 输入功率增加, 阴极的电子发射增强, 靶材表面的热量累积增加, 导致靶材熔化体积增加, 颗粒的数量和尺寸增加^[20]。同时, 随着占空比的增加, 峰值电流作用时间加长, 在大电流作用过程中, 阴极弧斑移动速度增加, 占空比大于 20% 后, 占空比对热输入的影响减弱而对阴极弧斑速度的作用增强^[22], 阴极弧斑的驻留时间缩短, 阴极材料熔化体积减小, 同时离子化率增加, 基底受到的轰击作用增强, 部分颗粒由于轰击作用而脱落, 故涂层表面大颗粒的数量趋于平稳。

图 3 为 AlCrN 涂层的 SEM 截面图, 从中可以看出, 随着占空比的增加, 涂层的厚度逐渐增加, 表明涂层的沉积速率逐渐提高。当占空比低于 20% 时, 涂层中存在较多的孔洞, 其尺寸在 1 μm 以下; 当占空比大于 20% 后, 涂层中可见的孔隙较少, 表明涂层结构较为致密。涂层中孔洞的形成主要受到靶材离子化率和表面颗粒的影响。当占空比较低时, 靶材离子化率较低, 到达涂层表面的离子扩散能力不足, 不能填充由于液滴颗粒的“阴影效应”形成的孔隙^[25], 因而出现多孔结构, 导致涂层的致密度下降; 当占空比较高时, 虽然功率的增加会产生更多的颗粒^[26], 但由于靶材的离子化率更高, 离子能量大, 轰击作用增强, 表面原子更容易扩散到涂层的疏松处, 提高涂层的致密性。涂层的粗糙度主要受到表面颗粒的影响, 从图 4 可以看出, 随着脉冲电源占空比的增加, 靶材的总输入功率增加, 涂层表面颗粒呈先增加后趋于平稳的趋势, 表面粗糙度也随之先增加后趋于平稳。

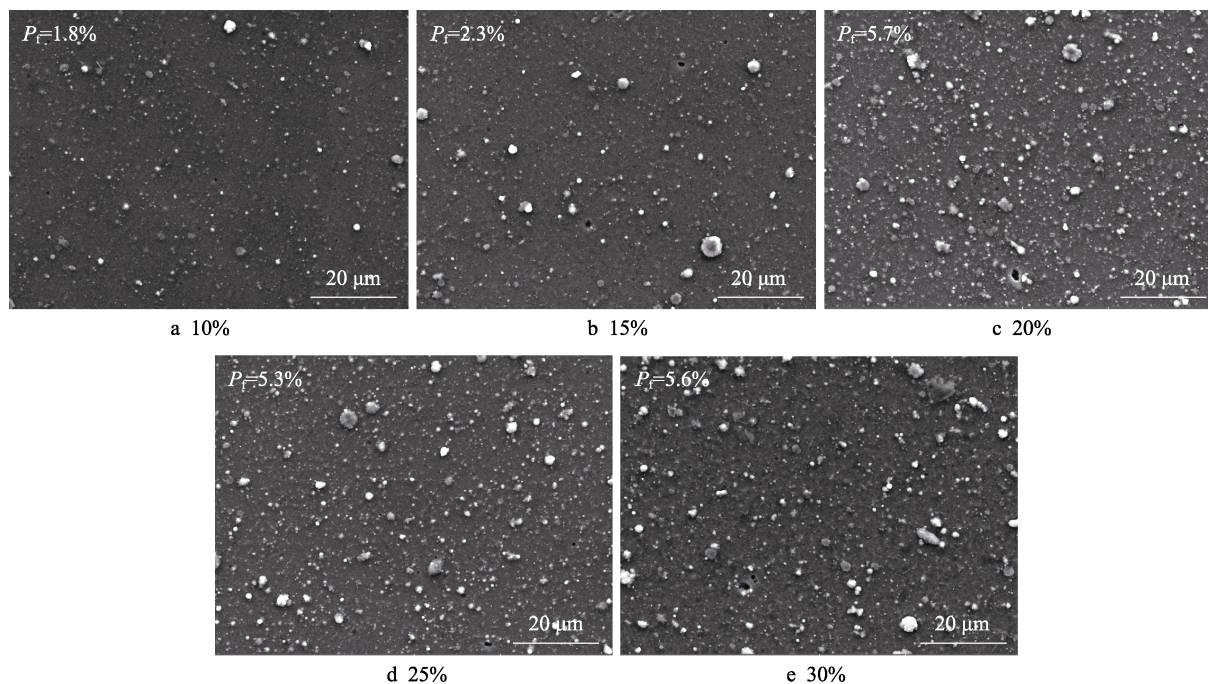


图 2 不同占空比 AlCrN 涂层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of AlCrN coatings with different duty cycles

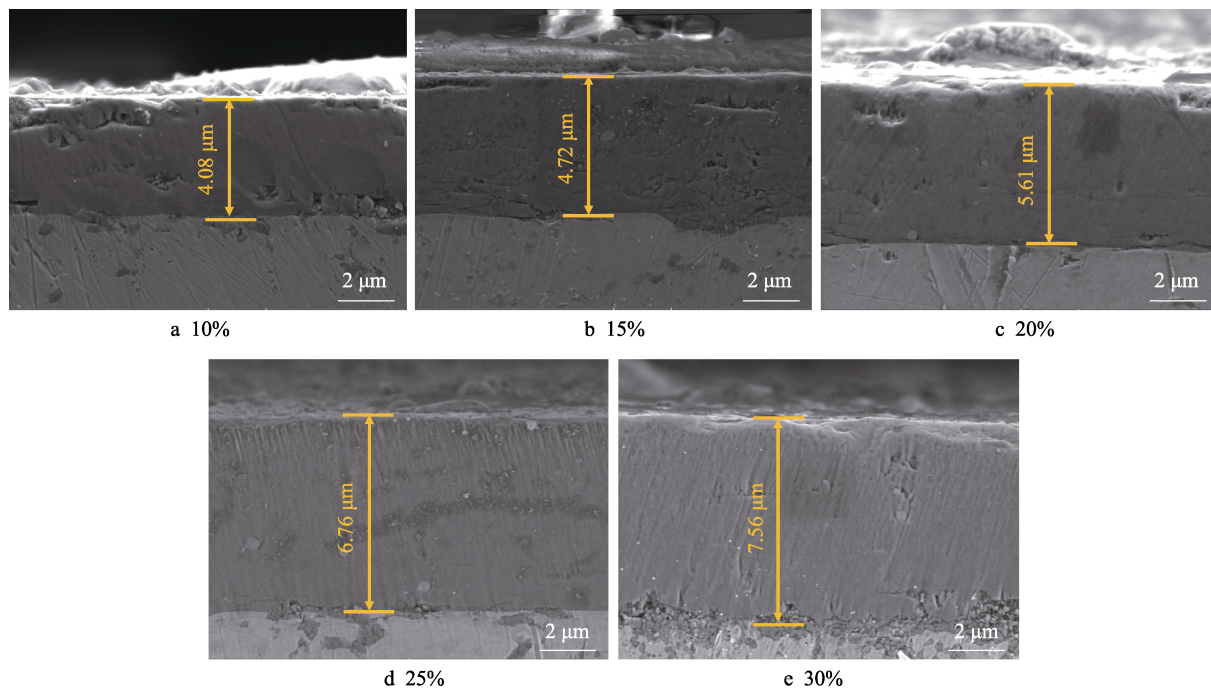


图3 不同占空比 AlCrN 涂层的截面图

Fig.3 Cross-sectional images of AlCrN coatings with different duty cycles

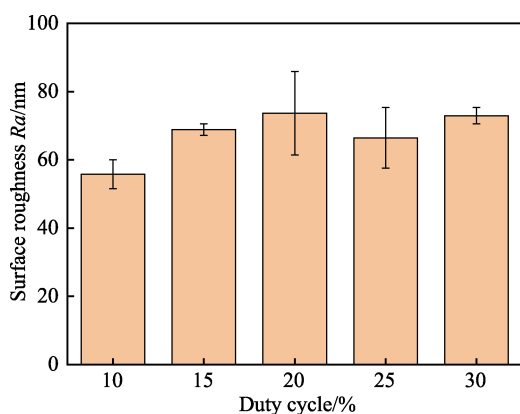


图4 不同占空比 AlCrN 涂层的表面粗糙度

Fig.4 Surface roughness of AlCrN coatings with different duty cycles

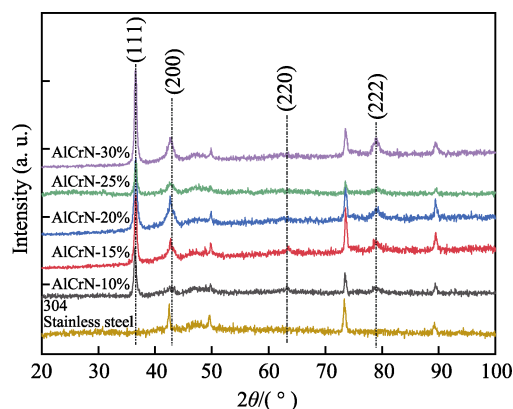


图5 不同占空比 AlCrN 涂层的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of AlCrN coating with different duty cycles

2.2 涂层的结构和力学性能

图5为不同占空比下 AlCrN 涂层的 XRD 图。从图中可以看出,涂层中主要存在立方相 AlCrN,即大量的 Al 元素固溶进面心立方的 CrN 晶格中。其中, 36.5° 、 42.8° 、 63.2° 、 78.9° 处的衍射峰分别对应 AlCrN 相的 (111)、(200)、(220) 和 (222) 晶面。涂层存在一定的 (111) 择优取向,这是因为 (111) 为密排面,表面能较低,容易形成,所以优先生长^[27]。根据 (111) 晶面的衍射峰参数,采用 Debye-Scherrer 公式计算晶粒尺寸,结果如图6所示,涂层的晶粒大小随占空比的变化不明显,在 14.9~18 nm 之间;当占空比为 20% 时,涂层的晶粒最小为 14.9 nm。

表2给出了 AlCrN 涂层纳米压痕的测试结果。

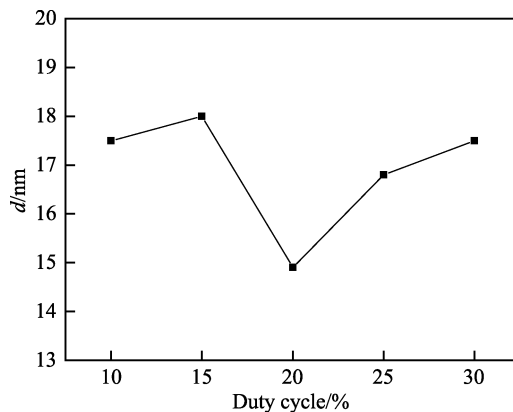


图6 不同占空比 AlCrN 涂层的晶粒尺寸

Fig.6 Grain sizes of AlCrN coatings with different duty cycles

当占空比从 10%增加到 25%时,涂层的硬度随之从 26.92 GPa 上升到最大值 35.19 GPa,对应的弹性模量为(536.19±40.17) GPa;当占空比为 30%时,涂层的硬度降至 30.62 GPa。涂层硬度主要受到晶粒大小以及涂层致密度的影响。由 Hall-Petch 定律可知,晶粒越细小,阻碍滑移的晶界就越多,材料的强度和硬度就越高。由 XRD 的结果可知,涂层中 AlCrN 的晶粒大小均为较小的纳米晶,因此具有较高的硬度(≥26.92 GPa)。同时,涂层致密度也会影响涂层的硬度,涂层越致密,其硬度就越高。随着占空比的增加,涂层中的孔隙有所下降,因此其硬度逐渐增加;当占空比为 25%时,涂层中的缺陷最少,结构最为致密,因此其硬度最高;继续增加占空比,涂层的致密度有所下降,其硬度随之下降。

表 2 AlCrN 涂层的力学性能
Tab.2 Mechanical properties of AlCrN coatings

Coatings	Hardness/GPa	Elastic modulus/GPa	H/E	H ³ /E ²
AlCrN-10%	26.92±1.48	462.07±16.45	0.058	0.091
AlCrN-15%	29.67±3.61	506.20±20.13	0.059	0.102
AlCrN-20%	33.74±1.97	526.98±21.58	0.064	0.138
AlCrN-25%	35.19±4.7	536.19±40.17	0.066	0.152
AlCrN-30%	30.62±2.9	495.28±26.60	0.061	0.117

涂层与基底的结合力对涂层的服役寿命起到重要作用。图 7 为不同占空比下 AlCrN 涂层的结合力 L_c 的变化图。随着占空比的增加,涂层的结合力呈现先增大后减小的趋势。涂层的结合力与涂层的结构、残余应力和膜基硬度差相关^[9]。占空比较低时,涂层中的孔隙较多,脆性较大,硬度也较低,因此膜基结合力较小,仅为 20 N;随着占空比的增加,涂层的致密度提高,硬度也增加,结合力增加,在占空比为 25%时,涂层的结合力最大,为 83.7 N;进一步提高占空比,由于涂层的致密度和硬度下降,膜基结合力降至 33.9 N。涂层的韧性可以用 H/E 表征,该比

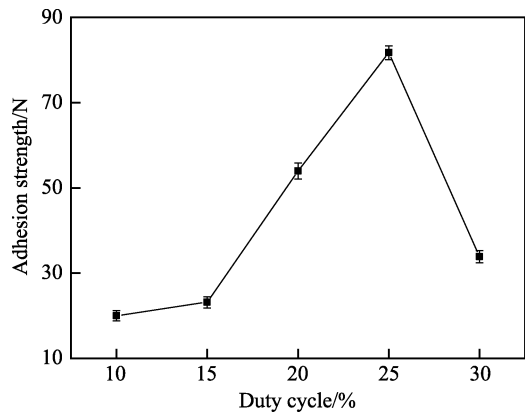


图 7 不同占空比 AlCrN 涂层的结合力 L_c
Fig.7 Adhesion strength L_c of AlCrN coating with different duty cycles

值越大,涂层的韧性越好^[28]; H^3/E^2 值与涂层塑性变形抗力成正比^[29], H^3/E^2 值越大,涂层的结合力就越高^[30]。由表 2 可知,涂层的韧性和抵抗塑性变形的能力也呈现先增加后减小的趋势,这与涂层的结合力测试结果一致。占空比为 10%的涂层孔隙较多,韧性较低,涂层塑性变形抗力较差,导致涂层在较低加载力下开裂剥落;占空比为 25%的涂层较为致密,韧性较高,塑性变形抗力较好,可以承受较高的载荷而不破裂^[18,31]。

2.3 涂层的抗腐蚀性能

图 8a 是不同占空比 AlCrN 涂层的极化曲线,由 Tafel 曲线可获得涂层的自腐蚀电位 (E_{corr}) 和自腐蚀电流密度 (J_{corr})。其中,腐蚀电位表明了腐蚀反应发生的难易程度,腐蚀电位越高,材料越不易发生腐蚀^[32];腐蚀电流则代表腐蚀反应速度的快慢^[33]。Tafel 曲线拟合的结果如表 3 所示:在占空比为 25%时,涂层的自腐蚀电流密度最小,为 $4.689 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$,腐蚀电位也较高,为 -0.168 V ,涂层的耐蚀性最强。

EIS 测试结果如图 8b 的 Nyquist 图谱所示。一般来说, Nyquist 图中圆弧直径的大小表征涂层抗腐蚀

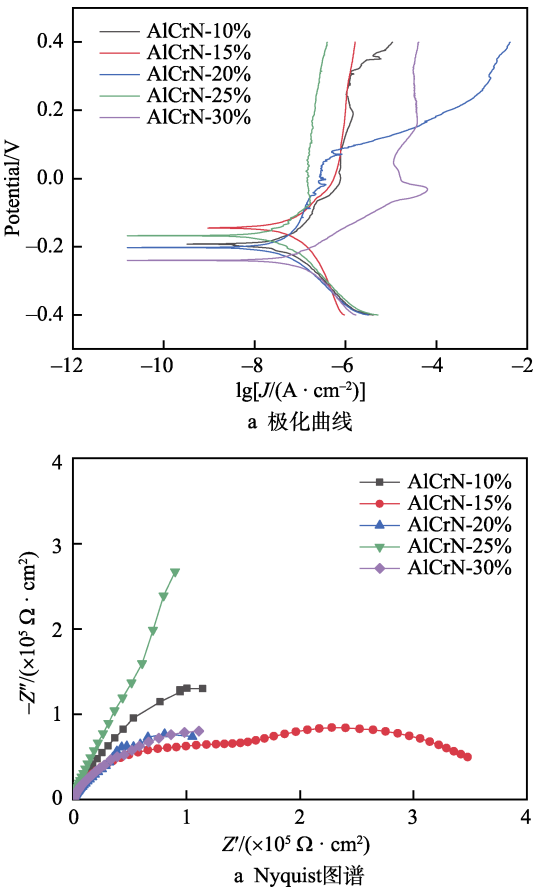


图 8 不同占空比 AlCrN 涂层的极化曲线及 Nyquist 图谱
Fig.8 Potentiodynamic polarization curves (a) and EIS spectra diagrams (b) of AlCrN coatings with different duty cycles

表 3 不同占空比 AlCrN 涂层的腐蚀电位和腐蚀电流密度
Tab.3 Corrosion potentials and corrosion currents of AlCrN coatings with different duty cycles

Coatings	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
AlCrN-10%	-0.192	5.719
AlCrN-15%	-0.145	9.525
AlCrN-20%	-0.203	5.939
AlCrN-25%	-0.168	4.689
AlCrN-30%	-0.240	7.474

性的强弱,圆弧的直径越大,涂层的抗腐蚀性越强^[34]。从图 8b 中可得,涂层的抗腐蚀性从强到弱依次为: AlCrN-25%>AlCrN-10%>AlCrN-20%>AlCrN-30%>AlCrN-15%,即占空比为 25% 时,涂层的抗腐蚀性最强。涂层的耐蚀性与涂层的表面颗粒、致密度以及厚度密切相关,其中表面颗粒与涂层基体之间由于凝固收缩形成缝隙,可为腐蚀液的扩散提供通道;同样,涂层的孔隙也是腐蚀液的扩散通道。因此,涂层的表面颗粒越少,致密度越高,孔隙越少,厚度越厚,涂层对基底的保护作用就越强,涂层的耐腐蚀性也就越强^[25]。当占空比为 10% 时,从 SEM 的表面和截面形貌图可知,虽然涂层厚度较薄,但涂层表面的颗粒和孔隙较少,因此具有较高的抗腐蚀性;当占空比为 15% 时,由涂层表面 SEM 可以看出,涂层表面由于颗粒脱落出现明显的大孔洞,颗粒尺寸分布在 1~5 μm ,而涂层厚度仅为 4.72 μm ,因此颗粒及部分颗粒脱落形成的孔洞可以贯穿涂层^[35],腐蚀介质最容易扩散,其抗腐蚀性能最差。对于占空比为 20% 和 30% 的涂层,表面存在一些孔洞,但涂层较厚,颗粒周围的缝隙及颗粒脱落形成的孔洞不能贯穿涂层与基底接触,因此具有比 AlCrN-15% 更好的抗腐蚀性能。而占空比为 25% 的涂层,涂层表面孔洞较少,内部结构非常致密,并且厚度高达 6.67 μm ,腐蚀介质扩散较为困难,因此具有最高的抗腐蚀性能。

3 结论

1) AlCrN 涂层为立方结构固溶体,且呈现 (111) 晶面的择优取向,不随占空比的增加而发生改变,晶粒大小在 14.9~18 nm 之间。随着占空比的增加,涂层表面颗粒的面积分数先增加后趋于平稳;而在低占空比时,涂层存在较多孔隙,高占空比时孔隙较少,涂层较为致密。

2) 随着占空比的增加,涂层的硬度和附着力均先增加后减少,占空比为 25% 时,涂层的硬度和附着力均分别达到最大值 35.19 GPa 和 81.7 N。这主要是该条件下制备的涂层孔隙较少,结构致密。

3) 占空比主要通过改变涂层的厚度、表面颗粒和致密度来影响涂层的抗腐蚀性能,当占空比为 25% 时,涂层的自腐蚀电流最小,自腐蚀电位较高,耐蚀

性最好。因此,可以适当提高脉冲电源的占空比,调控 AlCrN 涂层的厚度、表面颗粒和致密度,来获得优良的综合力学性能和抗腐蚀性能。

参考文献:

- [1] CHEN W, ZHENG J, MENG X, et al. Investigation on microstructures and mechanical properties of AlCrN coatings deposited on the surface of plasma nitrocarburized cool-work tool steels[J]. Vacuum, 2015(121): 194-201.
- [2] CHIM Y C, DING X Z, ZENG X T, et al. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and AlCrN coatings deposited by lateral rotating cathode arc[J]. Thin solid films, 2009, 517(17): 4845-4849.
- [3] 郑康培, 刘平, 李伟, 等. AlCrN 硬质涂层材料的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(17): 44-48.
ZHENG Kang-pei, LIU Ping, LI Wei, et al. Progress in research of AlCrN hard coating materials[J]. Materials reports, 2010, 24(17): 44-48.
- [4] DEARNLEY P A, NEVILLE A, TURNER S, et al. Coatings tribology drivers for high density plasma technologies[J]. Surface engineering, 2010, 26(1-2): 80-96.
- [5] BOXMAN R L, GOLDSMITH S. Macroparticle contamination in cathodic arc coatings: Generation, transport and control[J]. Surface and coatings technology, 1992, 52(1): 39-50.
- [6] JUTTNER B. Erosion craters and arc cathode spots in vacuum[J]. Beitrage aus der plasmaphysik, 1979, 19(1): 25-48.
- [7] 陈昌浩, 金永中, 刘东亮, 等. 负偏压对多弧离子镀 TiN 涂层大颗粒形貌及像素分布的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(11): 29-34.
CHEN Chang-hao, JIN Yong-zhong, LIU Dong-liang, et al. Influence of negative bias voltage on microparticles morphology and pixel distribution of TiN coatings deposited by multi-arc ion plating[J]. Surface technology, 2015, 44(11): 29-34.
- [8] 李洪, 杨鸿泰, 林松盛, 等. 电弧离子镀电磁线圈电压对 TiAlN 涂层结构及性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 273-279.
LI Hong, YANG Hong-tai, LIN Song-sheng, et al. Effect of electromagnetic coil voltage on microstructure and properties of TiAlN coating prepared by arc ion plating[J]. Surface technology, 2019, 48(9): 273-279.
- [9] WANG H W, STACK M M, LYON S B, et al. The corrosion behaviour of macroparticle defects in arc bond-sputtered CrN/NbN superlattice coatings[J]. Surface and coatings technology, 2000, 126(2-3): 279-287.
- [10] ADESINA A Y, GASEM Z M, KUMAR A M. Electrochemical evaluation of the corrosion protectiveness and porosity of vacuum annealed CrAlN and TiAlN cathodic arc physical vapor deposited coatings[J]. Materials and corrosion, 2019, 70(9): 1601-1616.

- [11] KEIDAR M, BEILIS I, BOXMAN R L, et al. Macroparticle interaction with a substrate in cathodic vacuum arc deposition[J]. Surface and coatings technology, 1996(86-87): 15-20.
- [12] SANDERS D M, ANDRÉ A. Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium[J]. Surface and coatings technology, 2000(133-134): 78-90.
- [13] WANG S, LIN Z, QIAO H, et al. Influence of a scanning radial magnetic field on macroparticle reduction of arc ion-plated films[J]. Coatings, 2018, 8(2): 49.
- [14] KARPOV D A. Cathodic arc sources and macroparticle filtering[J]. Surface and coatings technology, 1997, 96(1): 22-33.
- [15] 曾小安, 邱长军, 张文, 等. 负偏压对纯 Cr 涂层表面液滴及涂层结合力的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2017, 37(2): 177-181.
ZENG Xiao-an, QIU Chang-jun, ZHANG Wen, et al. Effect of negative bias on droplet deposition and interfacial adhesion of chromium coating[J]. Journal of vacuum science and technology, 2017, 37(2): 177-181.
- [16] BAOUCHI A W, PERRY A J. A study of the macroparticle distribution in cathodic-arc-evaporated TiN films[J]. Surface and coatings technology, 1991, 49(1-3): 253-257.
- [17] 钟星, 王启民, 许雨翔, 等. 占空比对脉冲电弧离子镀 AlCrSiN 涂层热稳定性和抗氧化性的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(5): 99-107.
ZHONG Xing, WANG Qi-min, XU Yu-xiang, et al. Effects of duty cycle on thermal stability and oxidation resistance of AlCrSiN coatings deposited by pulsed arc ion plating [J]. China surface engineering, 2018, 31(5): 99-107.
- [18] MA YH, YANG JG, TIAN XB, et al. Microstructure, adhesion, mechanical and corrosion properties of TiN coatings deposited by high energy pulse-enhanced vacuum arc evaporation[J]. J adhes sci technol, 2019, 45: 1-22.
- [19] KEUTEL K, FUCHS H, MECKE H, et al. Modified pulse arc deposition for reducing of droplet emission[J]. Discharges and electrical insulation in vacuum, 1998, 2: 562.
- [20] HU Y, LI L, HUA D, et al. Effects of pulse parameters on macro-particle production in pulsed cathodic vacuum arc deposition[J]. Surface & coatings technology, 2007, 201(15): 6542-6544.
- [21] HUA D, LI L, HU Y, et al. Effects of pulsing frequencies on macro-particle contamination during pulsed vacuum arc deposition[J]. Surface & coatings technology, 2007, 201(15): 6545-6549.
- [22] MA Y H, GONG C Z, TIAN X B, et al. Imaging and motion of cathode group spots during pulse-enhanced vacuum arc evaporation[J]. Vacuum, 2017, 139: 37-43.
- [23] MA Y H, GONG C Z, TIAN Q W, et al. Discharge and plasma characteristics of pulse-enhanced vacuum arc evaporation (PEVAE) for titanium cathode[J]. IEEE transactions on plasma science, 2018, 46(7): 2619-2625.
- [24] 魏徐兵, 张明蓝, 王焱, 等. 304 不锈钢管内壁沉积耐磨防腐 DLC 涂层[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 87-96.
WEI Xu-bing, ZHANG Ming-lan, WANG Yan, et al. Deposition of anti-corrosion and wear-resisting DLC coatings on inner wall of 304SS tube[J]. Surface technology, 2019, 48(9): 87-96.
- [25] 林爱国. AlCr 靶高电流脉冲电弧放电及 AlCrN 薄膜沉积[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
LIN Ai-guo. AlCr target high current pulse arc discharge and AlCrN thin film deposition[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [26] MATTOX D M. Surface effects on the growth, adhesion and properties of reactively deposited hard coatings[J]. Surface and coatings technology, 1996(81): 8-16.
- [27] MACHUNZE R, EHIASARIAN A P, TICHELAR F D, et al. Stress and texture in HiPIMS TiN thin films[J]. Thin solid films, 2009, 518(5): 1561 -1565.
- [28] 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.
- [29] MUSIL J, KUNC F, ZEMAN H, et al. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings[J]. Surface and coatings technology, 2002, 154(2-3): 304-313.
- [30] DANIEL J, SOUČEK P, GROSSMAN J, et al. Adhesion and dynamic impact wear of nanocomposite TiC-based coatings prepared by DCMS and HiPIMS[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2020(86): 105123.
- [31] BARANOV O O, FANG J, RIDER A E, et al. Effect of ion current density on the properties of vacuum arc-deposited TiN coatings[J]. IEEE transactions on plasma science, 2013, 41(12): 3640-3644.
- [32] 王凤平, 康万利. 腐蚀电化学原理、方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
WANG Feng-ping, KANG Wan-li. Corrosion electrochemical principle, methods and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [33] 张鉴清, 曹楚南. 电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层[J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(3): 99-104.
ZHANG Jian-qing, CHAO Chu-nan. Evaluation of organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Corrosion and protection, 1998, 19(3): 99-104.
- [34] 吴玉美, 葛芳芳, 黄峰, 等. N 含量对 ZrCuAl(N) 涂层结构及抗腐蚀性能的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(1): 53-62.
WU Yu-mei, GE Fang-fang, HUANG Feng, et al. Effects of N content on microstructure and anticorrosion behavior of ZrCuAl(N) coating[J]. China surface engineering, 2019, 32(1): 53-62.
- [35] 陈浩, 万强, 刘念, 等. 氮气气压对多弧离子镀 TiSiN 涂层显微结构与腐蚀行为的影响[J]. 材料保护, 2018, 51(4): 29-34.
CHEN Hao, WAN Qiang, LIU Nian, et al. Effect of nitrogen pressure on microstructure and corrosion behavior of multi-arc ion plating TiSiN coating[J]. Materials protection, 2018, 51(4): 29-34.