

# CrN 薄膜掺杂 Mo 元素改性研究

宋沂泽, 高原, 王成磊, 彭 凯

(桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 广西 桂林 541004)

**摘 要:** 利用多弧离子镀技术, 在 4Cr13 不锈钢表面制备 CrN 薄膜, 并掺杂不同含量的 Mo 原子, 制备 CrMoN 复合薄膜。用 XRD、附着力划痕仪、显微硬度计和电化学测量仪分别检测复合薄膜的相结构、结合力、硬度以及在 3.5% NaCl 溶液、1 mol L<sup>-1</sup> NaOH 溶液和 1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的电化学腐蚀性能。结果表明: CrMoN 复合薄膜形成了以 NaCl 型面心立方 CrN 结构为基础的(Cr, Mo)N 结构; 当 Mo 含量达到 31.08% (原子分数) 时, 在 (311)、(111) 方向上出现 Mo<sub>2</sub>N 的衍射峰, 此时薄膜出现了 CrN、(Cr, Mo)N 和 Mo<sub>2</sub>N 相结构并存的情况。当 Mo 的原子分数为 7.09% 时, 结合力最大为 57 N, 显微硬度 (HV) 达到最大值 29623 MPa; 当 Mo 含量为 14.26% 时, 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液和 NaOH 溶液中耐腐蚀性能最好; 当 Mo 含量为 5.15% 时, 在 NaCl 溶液中耐腐蚀性能最好。复合薄膜腐蚀机理主要是局部腐蚀中的小孔腐蚀, 缝隙腐蚀和电偶腐蚀也会发生。

**关键词:** 多弧离子镀; CrMoN 复合薄膜; 耐腐蚀性能

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3503-05

4Cr13 不锈钢制造的量具有良好的耐腐蚀性能和一定的耐磨性能<sup>[1]</sup>; CrN 薄膜硬度高、耐蚀性能好, 在 3Cr13、4Cr13 不锈钢表面沉积 CrN 薄膜, 可大大提高其使用寿命。在 CrN 薄膜掺杂 Mo 原子, 可进一步提高薄膜性能。此项研究已经得到了工业应用方面的重视<sup>[2,3]</sup>。本研究在 4Cr13 不锈钢基体上镀一层掺杂不同 Mo 含量的 CrMoN 复合薄膜, 考核不同含量 Mo 元素对薄膜的耐蚀性能的影响。

## 1 实 验

实验材料选择 4Cr13 不锈钢, 作为试验的基体材料 (基体淬火后进行 180 °C 的低温回火, 得到回火马氏体组织, 基体硬度 HV<sub>0.25</sub> 为 6500 MPa)。把试样切割成 30 mm×20 mm×2 mm, 将基体试样放在不同型号的砂纸上打磨, 然后进行抛光, 使其表面粗糙度达到 Ra<0.8 μm, 将抛光后的试样先后放入乙醇和丙酮中进行超声波清洗, 时间均为 20 min, 最后将清洗过的试样进行烘干。基体材料化学成分见表 1。

腐蚀性能试验采用三电极测量体系, 采用 PS-268A 型电化学测量仪。辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 工作电极为薄膜试样。

表 1 基体材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of matrix material 4Cr13 (ω/%)

C	Si	Mn	S	P	Cr
0.36~0.45	≤0.60	≤0.80	≤0.030	≤0.035	12.0~14.0

## 2 结果与分析

### 2.1 不同 Mo 含量对硬度和结合力的影响

表 2 为掺杂不同 Mo 含量的 CrMoN 薄膜成分和硬度。随着掺杂时间的增加, CrMoN 薄膜中 Mo 含量增加, 并且随着 Mo 含量的增加, 表面硬度呈现先增加后降低的趋势。图 1 是不同掺杂 Mo 时 CrMoN 的结合力曲线。可见, 当掺杂 Mo 含量较低阶段时, 结合力随着 Mo 含量增加逐步增加, 达到一定数值后开始降低。图 2 为不同掺杂 Mo 时 CrMoN 的显微硬度。可见, 随着 Mo 含量的增加, 薄膜的结合力和显微硬度先增加后减小, 在 Mo 含量为 7.09% (原子分数, 下同) 时, 结合力最大为 57 N, 显微硬度 (HV) 达到最大值 29623 MPa。

### 2.2 不同 Mo 含量的 XRD 图谱

不同掺杂 Mo 含量的 CrMoN 的 XRD 图谱如图 3

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51264007); 国家自然科学基金青年基金 (51201043); 广西科学研究与技术开发科技攻关计划项目 (桂科攻 12118020-2-2-1); 广西信息材料重点实验室项目 (桂科能 1210908-10-Z); 桂林电子科技大学-桂林电科院研究生联合培养基地专项经费资助项目 (20121225-10-Z; 20121225-03-Z)

作者简介: 宋沂泽, 男, 1990 年生, 硕士生, 桂林电子科技大学材料学院, 广西 桂林 541004, E-mail: 15678311129@163.com

表 2 掺杂不同 Mo 含量的 CrMoN 薄膜成分和硬度

Table 2 Atomic percentage of the CrMoN coatings with different Mo contents

Time/s	Content/at%			Hardness, HV/MPa
	N	Cr	Mo	
10	29.93	69.92	0.15	21411
20	20.31	75.47	4.23	24160
30	10.05	84.81	5.15	24160
40	17.08	75.82	7.09	29623
50	17.82	69.92	14.26	25804
60	17.16	61.72	21.12	27105
120	24.77	44.15	31.08	24418

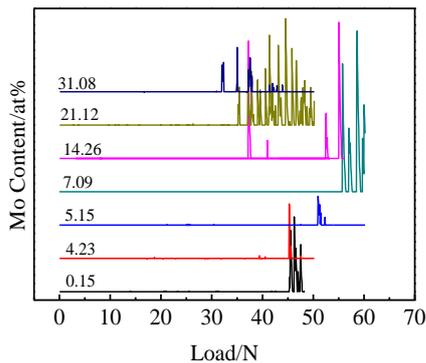


图 1 不同掺杂 Mo 时 CrMoN 的结合力曲线

Fig.1 Scratch resistance of CrMoN coatings with different Mo contents

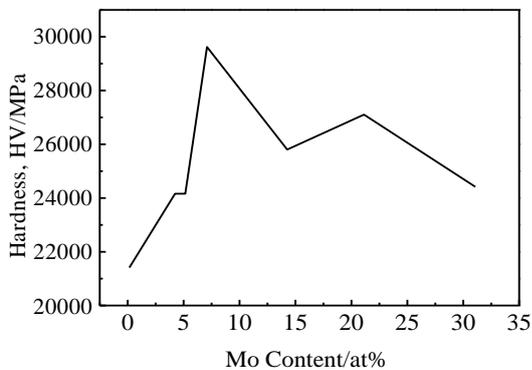


图 2 不同掺杂 Mo 时 CrMoN 的显微硬度

Fig.2 Hardness of the CrMoN coatings with different Mo contents

所示。由图可见，掺杂不同含量的 Mo 原子的 CrMoN 复合薄膜均在 45°(101)、64°(220)和 83°(222)呈现有明显不同强度的衍射峰。薄膜在(220)晶面择优取向生长。随着 Mo 含量的增加，CrMoN 复合薄膜的(222)、(111)衍射峰逐渐向小角度方向移动。因为 Mo 的原子半径 (2.01 nm) 大于 Cr(1.85 nm)原子半径，所以一般认为是 Mo 原子以置换的形式进入 CrN 晶格内，CrMoN 复合薄膜形成了 fcc-CrN 相为基础的(Cr, Mo)N

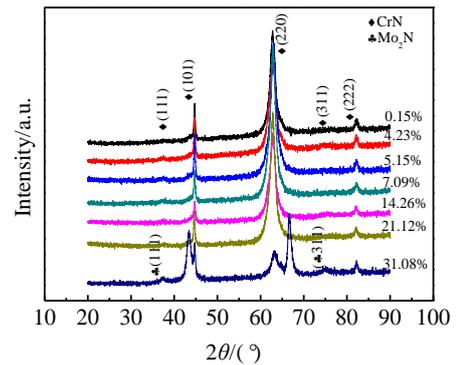


图 3 不同成分掺杂 Mo 含量下的 CrMoN 薄膜 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the CrMoN coatings with different Mo contents

置换式固体<sup>[4]</sup>。但是，随着 Mo 原子含量的进一步增加 (达到 31.08%)，则一部分 Mo 原子和 N 原子形成 Mo<sub>2</sub>N。

### 2.3 不同 Mo 含量的耐蚀性能

#### 2.3.1 在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的腐蚀

图 4 为试样在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的阴阳极极化曲线。表 3 为试样在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的电化学腐蚀参数。

从图 4 和表 3 中可以看出，在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中不同 Mo 含量的 CrMoN 复合薄膜自腐蚀电位相差不是很明显约在 -450 mV。但是随着 Mo 含量的增加，极化曲线先向左移动，然后往回向右移动。复合薄膜的钝化区间都比较窄，没有明显的钝化现象。根据塔费尔直线外推法得出的自腐蚀电流密度在 Mo 含量为 14.26% 时，出现最小值为 0.065 272 mA cm<sup>-2</sup>，Mo 含量进一步增加，自腐蚀电流密度也递增；当 Mo 含量分别为 0.15%、4.23%、5.15%、7.09%、21.12%、31.08% 时，它们的相对腐蚀速率分别是 Mo(14.26%)的 9.20、4.10、10.31、9.25、3.29、7.46 倍。薄膜自腐蚀电位

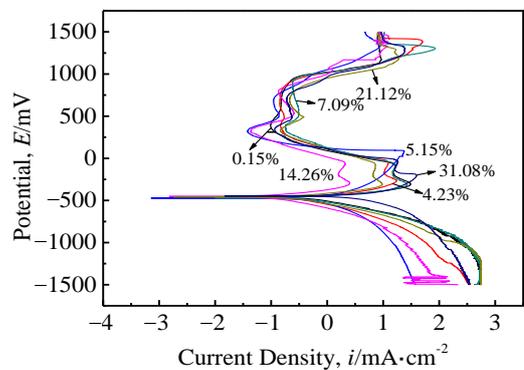


图 4 不同 Mo 含量试样在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的阴阳极极化曲线

Fig.4 Cyclic polarization curves of samples with different Mo

contents in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

表 3 试样在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的电化学腐蚀参数

Table 3 Electrochemical corrosion parameters of samples in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

Mo content/at%	Self-corrosion potential, E <sub>k</sub> /mV	Self-corrosion current density, i <sub>corr</sub> /mA cm <sup>-2</sup>	Initial-passive current density, i <sub>b</sub> /mA cm <sup>-2</sup>	Relative corrosion rate
0.15	-426	0.60030	1.21411	9.20
4.23	-468	0.26766	1.24577	4.10
5.15	-468	0.67331	1.37931	10.31
7.09	-471	0.60378	1.21661	9.25
14.26	-451	0.06527	0.31850	1.00
21.12	-460	0.21487	0.86092	3.29
31.08	-452	0.48681	1.58391	7.46

约为 20 mV 时, 发生致钝, 薄膜抗蚀性能与钝化维持在低电流有直接的关系, 电流越低, 抗蚀性能越好<sup>[5,6]</sup>, 当 Mo 含量为 14.26% 时, 致钝电流密度最小为 0.318 50 mA cm<sup>-2</sup>, 这也可看出在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中, 此时它的耐蚀性最好。

2.3.2 在 NaCl 溶液中的腐蚀

图 5 是试样在 NaCl 溶液中的阴阳极极化曲线。表 4 是试样在 NaCl 溶液中的电化学腐蚀参数。如图 5 和表 4 所示, 在 NaCl 溶液中不同 Mo 含量的 CrMoN 复合薄膜的自腐蚀电位相差较大, 在热力学中, 一般以自腐蚀电位的大小来辅助判断某金属材料在某腐蚀溶液中的耐蚀性能, 若自腐蚀电位数值越大, 则能从热力学角度判断得出抗腐蚀性能越优异<sup>[7,8]</sup>。当 Mo 含量为 4.23% 时, 它的自腐蚀电位为 -329 mV, 而当 Mo 含量为 0.15%、21.12% 时, 它的自腐蚀电位分别为 -806、-794 mV, 电位值相差约 450 mV, 所以 Mo 含量为 4.23% 时, 从热力学角度看, 它在 NaCl 溶液中的耐腐蚀性能比 Mo 含量为 0.15%、21.12% 的要好很多。另一方面, 从自腐蚀电流密度可以看出, 当 Mo 含量为 5.15% 时, 自腐蚀电流密度最小为 0.000 641 mA cm<sup>-2</sup>, 当 Mo 含量为 0.15%、4.23%、7.09%、14.26%、

Fig.5 Cyclic polarization curves of samples with different Mo contents in NaCl solution

表 4 试样在 NaCl 溶液中的电化学腐蚀参数

Table 4 Electrochemical corrosion parameters of samples in NaCl solution

Mo content/at%	Self-corrosion potential/mV	Self-corrosion current density/mA cm <sup>-2</sup>	Initial-passive current density/mA cm <sup>-2</sup>	Passive current density/mA cm <sup>-2</sup>	Relative corrosion rate
0.15	-806	0.00419	0.71160	1.67398	6.53
4.23	-329	0.00265	-	-	4.12
5.15	-431	0.00064	-	2.17241	1
7.09	-709	0.00142	-	2.24765	2.22
14.26	-479	0.00559	-	2.28997	8.72
21.12	-794	0.00155	-	-	2.42
31.08	-375	0.00157	-	-	2.44

21.12%、31.08% 时, 它们的相对腐蚀速率分别是 Mo (5.15%) 的 6.53、4.12、2.22、8.72、2.42、2.44 倍; 图中当极化电位升高到一定程度时, 极化曲线出现拐点, 在拐点以上极化电流迅速增加, 说明膜中出现了点蚀现象, 局部活性点构成了大阴极小阳极的腐蚀原电池, 从而加速了薄膜的腐蚀。

2.3.3 在 NaOH 溶液中的腐蚀

图 6 为试样在 NaOH 溶液中的阴阳极极化曲线。表 5 为试样在 NaOH 溶液中的电化学腐蚀参数。如图 6 和表 5 所示, 在 NaOH 溶液中不同 Mo 含量的 CrMoN 复合薄膜的自腐蚀电位相差较大, 最高与最低相差为 425 mV。当 Mo 含量分别为 14.26% 时, 自腐蚀电流密度最小 0.000 353 mA cm<sup>-2</sup>, 并且出现 2 次钝化现象, 其它含量时, 也出现 1~3 次不同程度的钝化。当 Mo 含量分别为 0.15%、4.23%、5.15%、7.09%、21.12%、31.08% 时, 它们的相对腐蚀速率分别是 Mo (14.26%) 的 6.74、5.29、1.49、2.82、2.57、7.25 倍。由此可见, 最佳的 Mo 的原子分数为 14.26% 时, 复合薄膜的在 NaOH 溶液中的耐腐蚀性能达到最佳, 加入的量过多

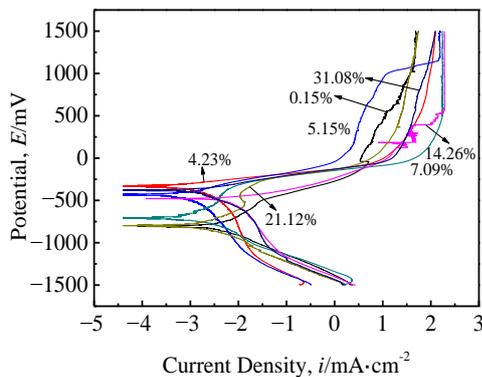


图 5 不同 Mo 含量试样在 NaCl 溶液中的阴阳极极化曲线

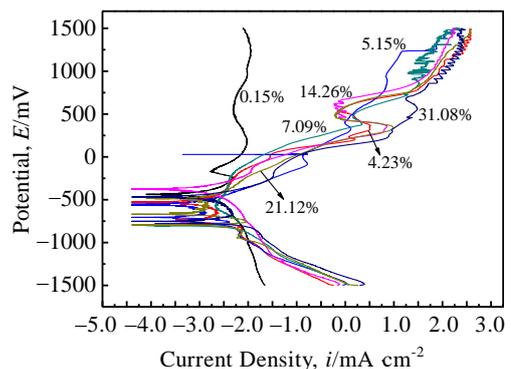


图 6 不同 Mo 含量试样在 NaOH 溶液中的阴阳极极化曲线

Fig.6 Cyclic polarization curves of samples with different Mo contents in NaOH solution

表 5 试样在 NaOH 溶液中的电化学腐蚀参数

Table 5 Electrochemical corrosion parameters of samples in NaOH solution

Mo content/ at%	Self-corrosion potential/ mV	Self-corrosion current density/ mA cm <sup>-2</sup>	Initial-passive current density/ mA cm <sup>-2</sup>	Passive current density/ mA cm <sup>-2</sup>	Relative corrosion rate
0.15	-436	0.00238	-2.313636	-	6.74
4.23	-766	0.00187	-2.33897	-	5.29
5.15	-558	0.00053	-	-	1.49
7.09	-800	0.00100	-2.20292	-	2.82
14.26	-375	0.00035	0.859979	-0.09801	1
21.12	-668	0.00091	-	-	2.57

31.08	-754	0.00256	-	-	7.25
-------	------	---------	---	---	------

或过少都会使薄膜耐腐蚀性能变差。

多弧离子镀制备的薄膜不可避免的会存在液滴，液滴是阴极靶材料蒸发后，未来得及与 N 原子结合，直接溅射到基体表面<sup>[9,10]</sup>，实验用的是 Cr 靶和 Mo 靶，所以其成分富含 Mo、Cr。由于液滴可能贯穿薄膜，可能在薄膜表面，也可能被薄膜覆盖，所以使基体-薄膜的腐蚀过程变的复杂<sup>[11]</sup>。但是液滴的存在中断了薄膜柱状晶的生长，与在周围树枝间存在孔隙，因此易发生小孔腐蚀和缝隙腐蚀，同时因液滴富含金属，还会发生电偶腐蚀。如图 7 所示，薄膜均发生了小孔腐蚀，它发生在薄膜表面局部区域，造成洞穴或坑点，

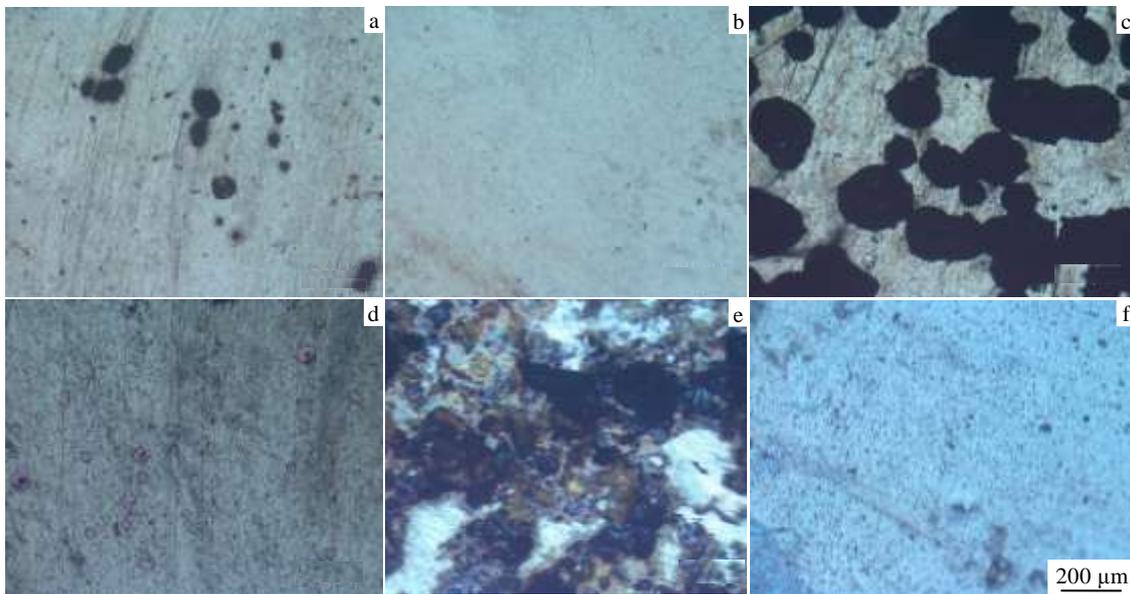


图 7 不同 Mo 掺杂试样在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaCl、NaOH 溶液中的腐蚀形貌

Fig.7 Surface corrosion morphologies of the samples with different Mo contents in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (a, b), NaCl solution (c, d) and NaOH solution (e, f): (a, c, e) 0.15%, (b) 14.26%, (d) 5.15%, and (f) 14.26%

严重一点的如图 (7a、7c、7d)，洞穴向内部扩展，已经造成穿孔，使薄膜局部被腐蚀光了；其中 C 最严重，这是因为溶液是 NaCl 溶液，溶液中的卤素原子 (Cl<sup>-</sup>) 与配位体可以破坏薄膜，造成薄膜局部破坏<sup>[12]</sup>。

### 3 结 论

1) 当 Mo 的原子分数为 7.09% 时，结合力最大为 57 N，显微硬度 (HV) 达到最大值 29 623 MPa。

2) CrMoN 复合薄膜形成了以 NaCl 型面心立方 CrN 结构为基础的 (Cr, Mo)N 结构，当 Mo 含量达到 21.12% 时，在 (200) 方向上出现 Mo<sub>2</sub>N 的衍射峰，此时薄膜出现了 CrMoN、CrN 和 Mo<sub>2</sub>N 相结构并存的情况。

3) 在 1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中，当 Mo 含量分别为 0.15%、4.23%、5.15%、7.09%、21.12%、31.08% 时，它们的相对腐蚀速率分别是 Mo(14.26%) 的 9.20、4.10、10.31、9.25、3.29、7.46 倍。

4) 在 3.5% NaCl 溶液中，当 Mo 含量分别为 0.15%、4.23%、7.09%、14.26%、21.12%、31.08% 时，它们的相对腐蚀速率分别是 Mo(5.15%) 的 6.53、4.12、2.22、8.72、2.42、2.44 倍。

5) 在 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH 溶液中，当 Mo 含量为 0.15%、4.23%、5.15%、7.09%、21.12%、31.08% 时，它们的相对腐蚀速率分别是 Mo(14.26%) 的 6.74、5.29、1.49、2.82、2.57、7.25 倍。

6) 复合薄膜腐蚀机理主要是局部腐蚀中的小孔腐蚀, 缝隙腐蚀和电偶腐蚀也会发生。其中在 3.5% NaCl 溶液中, 腐蚀更为严重。

#### 参考文献 References

- [1] Zhang Yan(张炎), Gao Yuan(高原), Wu Weiqin(吴炜钦). *Materials Protection*(材料保护)[J], 2014, 47(5): 8
- [2] Yu Chunyan(余春燕), Wang Shebin(王社斌), Yin Xiaoding(尹小定) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(6): 1015
- [3] Song Yingliang(宋应亮), Xu Junwu(徐君伍), Ma Xuanxiang(马轩祥) *et al. West China Journal of Stomatology*(华西口腔医学杂志)[J], 1997, 4(3): 206
- [4] Tan Shuyong, Wu Xiangjun, Zhang Haixu *et al. Journal of Materials Engineering*[J], 2014(11): 28
- [5] Li Yao(李垚), Ma Bin(马彬), Zhao Jiupeng(赵九蓬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(12): 2181
- [6] Yao Xiaohong(姚晓红), Tian Linhai(田林海), Zhang Yang(张扬) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(3): 589
- [7] Song Guihong(宋贵宏), Zhang Shuo(张硕), Li Feng(李峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(1): 259
- [8] Cai Zhihai(蔡志海), Yang Zhen(杨臻), Li Qi(李奇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S2): 504
- [9] Wang Jingfeng(王敬丰), Wei Yiyun(魏怡芸), Wu Xia(吴夏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(6): 1060
- [10] Kim K H, Choi E Y, Hong S G *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201(7): 4068
- [11] Ao Y W, Tian L, Gong J H. *Advanced Material Research*[J], 2010, 177: 129
- [12] Kim Y J, Byun T J, Han J G. *Superlattices and Microstructure*[J], 2009, 45(2): 73

## Modification of CrN Film by Mo Element Doping

Song Yize, Gao Yuan, Wang Chenglei, Peng Kai

(Guangxi Key Laboratory of Information Materials, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** CrMoN coatings with different Mo contents were deposited on 4Cr13 stainless steel by multi-arc ion plating (MAIP). The binding force, hardness and corrosion resistance properties of CrMoN coatings were investigated by adhesion scratch tester, hardness instrument, and electrochemical measuring instrument, respectively. The electrochemical corrosion property was studied in 3.5% NaCl solution, 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH solution and 1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. The results indicate that NaCl-type fcc-phased (Cr, Mo)N is observed in the CrMoN composite coatings; when the Mo content is 31.08%, diffraction peaks of Mo<sub>2</sub>N are observed in the direction of (311) and (111), with the coexisting of CrN, (Cr,Mo)N and Mo<sub>2</sub>N. When the Mo content is 7.09%, the largest binding force 57 N and micro-hardness (HV) 29623 MPa are obtained; when the Mo content reaches to 14.26%, the corrosion resistance of CrMoN coating is the optimum in 1 mol L<sup>-1</sup> NaOH solution; when the Mo content is 5.15%, the corrosion resistance of CrMoN coatings is the best in 3.5% NaCl solution. Corrosion mechanism of the coatings is mainly pitting corrosion with crevice corrosion and galvanic corrosion.

**Key words:** MAIP; CrMoN; corrosion resistance

Corresponding author: Gao Yuan, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, P. R. China, E-mail: gaoyuanguilin@126.com