

Study on Synergistic Enhancement of Color Diversity and Corrosion Resistance in Cr-Ni Composite Target PVD Coated Films

Wenbo Chen

BYD Technology, Chengdu, Sichuan, 610000, China

Abstract

The development of chromium-nickel (Cr-Ni) thin films through physical vapor deposition (PVD) technology for decorative protection applications remains challenging, particularly in achieving simultaneous enhancement of color diversity and corrosion resistance. This study investigates the synergistic mechanism between optical performance and corrosion resistance by optimizing magnetron sputtering parameters of Cr-Ni composite targets. Through systematic adjustments of sputtering power and working gas pressure, a series of thin film samples with varying Cr/Ni ratios were fabricated. Their color coordinates and corrosion resistance were characterized using spectrophotometers and electrochemical workstations, with scanning electron microscopy (SEM) analyzing the microstructures. Results demonstrate that films under optimized conditions exhibit both rich chromaticity and exceptional corrosion resistance. This synergistic improvement is attributed to dense microstructures and optimized elemental distribution, providing effective strategies for developing high-performance decorative protective films.

Keywords

Cr-Ni composite target; physical vapor deposition; color diversity; corrosion resistance; synergistic enhancement

Cr-Ni 复合靶材 PVD 沉积薄膜的颜色多样性及耐腐蚀性协同提升研究

陈文博

比亚迪科技，中国·四川成都 610000

摘要

在装饰防护领域应用广泛的由物理气相沉积技术制备的铬镍薄膜，实现颜色多样性与耐腐蚀性的协同提升仍是挑战。本研究旨在通过优化Cr-Ni复合靶材的磁控溅射工艺参数，探究薄膜光学性能与耐腐蚀性能的协同增强机制，采用不同Cr/Ni比例的复合靶材，通过系统调控溅射功率与工作气压制备系列薄膜样品，利用分光光度计和电化学工作站分别表征其颜色坐标与耐腐蚀性能，并结合扫描电子显微镜分析薄膜微观结构。结果表明，在特定工艺条件下获得的薄膜兼具丰富的色彩表现和优异的耐腐蚀性，其协同提升机制归因于致密的微观结构和优化的元素分布，为高性能装饰防护薄膜的开发提供了有效策略。

关键词

Cr-Ni复合靶材；物理气相沉积；颜色多样性；耐腐蚀性；协同提升

1 引言

作为先进表面处理手段的物理气相沉积技术在工具、饰品及精密零部件装饰防护涂层领域有重要应用，因良好机械性能和耐腐蚀特性受广泛关注的铬镍基薄膜，当前研究多侧重单一性能优化（或追求色彩多样性，或强化耐腐蚀能力）而难以满足高端应用场景对美学与长效防护一体化的综

合需求，实现薄膜颜色表现与耐久性协同提升这一提升产品附加值的关键科学问题，本研究聚焦于 Cr - Ni 复合靶材，旨在通过系统调控 PVD 沉积工艺探索薄膜微观结构、光学性能与耐腐蚀性能之间的内在关联机制，为开发新一代高性能装饰防护涂层提供理论依据。

2 Cr-Ni 复合靶材 PVD 沉积薄膜的制备与表征

2.1 复合靶材制备与 PVD 沉积工艺

本研究采用高真空热压烧结技术制备 Cr-Ni 复合靶材，选用平均粒径为 $15 \mu\text{m}$ 的高纯度铬粉 99.9% 和镍粉 99.95% 作为原料。按照设计的铬、镍原子百分比配比 20%Ni、

【作者简介】陈文博（1981-），男，中国甘肃天水人，硕士，工程师，从事3c产品表面处理，PVD镀膜和阳极染色研究。

50%Ni 和 80%Ni 进行精确称量，在氩气保护的行星式球磨机中进行 12 小时干混，球料比控制在 5:1，转速 200rpm 确保元素均匀混合。混合粉末装入特制石墨模具，在热压烧结炉中进行成型，烧结工艺采用阶梯升温程序，先以 10°C /min 速率升温至 800°C 排除粘结剂，再以 5°C /min 升温至 1350°C 的烧结温度，在 30MPa 压力下保温保压 60min，随后以控制冷却速率 5°C /min 降至 200°C 以下出炉，获得直径 60mm、厚度 5mm、相对密度达到 98.5% 以上的致密靶材，Cr-Ni 复合靶材成分及 PVD 沉积工艺参数如表 1 所示。

表 1 Cr-Ni 复合靶材成分及 PVD 沉积工艺参数

样品编号	靶材成分 (at.%)	溅射功率 (W)	工作气压 (Pa)	沉积时间 (min)
CN-1	Cr-20Ni	80	0.3	60
CN-2	Cr-50Ni	100	0.5	60
CN-3	Cr-50Ni	120	0.5	60
CN-4	Cr-50Ni	100	0.8	60
CN-5	Cr-80Ni	150	1.0	60

2.2 薄膜结构与基本性能表征

利用 FEI Nova NanoSEM 450 场发射扫描电子显微镜对薄膜表面形貌进行观测，加速电压 15kV，工作距离 10mm。观察发现所有薄膜均呈现典型的柱状晶生长特征，表面由均匀致密的纳米颗粒组成。Cr-20Ni 样品在 80W 低功率下形成的颗粒尺寸较为细小，平均粒径约 45nm，表面光滑致密。随着功率增加至 150W，Cr-80Ni 样品表面颗粒明显粗化，平均粒径增大至约 120nm，且晶界清晰可见。从薄膜断面 SEM 图像测量厚度显示，在固定沉积时间内，薄膜厚度随溅射功率增加而显著增加，CN-1 样品厚度约 520nm，而 CN-5 样品厚度达到约 810nm^[1]。工作气压升高则导致沉积速率下降，CN-4 样品在 0.8Pa 气压下厚度约为 580nm，较相同功率下 0.5Pa 气压的 CN-2 样品 630nm 有所减少，薄膜样品微观结构特征如表 2 所示。

表 2 薄膜样品微观结构特征

样品 编号	靶材成分 (at.%)	平均颗粒尺寸 (nm)	薄膜厚度 (nm)	表面形貌特征
CN-1	Cr-20Ni	~45	~520	细小、致密、光滑
CN-2	Cr-50Ni	~65	~630	均匀柱状晶
CN-3	Cr-50Ni	~85	~720	柱状晶略有粗化
CN-4	Cr-50Ni	~70	~580	较致密
CN-5	Cr-80Ni	~120	~810	颗粒粗大，晶界 清晰

2.3 颜色与耐腐蚀性初步测试方法

颜色测量使用 HunterLab UltraScan VIS 分光光度计，配备 D65 标准光源，观测角 10°，测量波长范围 360nm 至 750nm，积分球直径 150mm。每个样品在表面不同位置测量 9 次取平均值，获得 CIE 1976 Lab 均匀颜色空间的完整数据。L 值代表明度，范围从 0 黑色到 100 白色。a 值代表

红绿轴，正值为红色，负值为绿色。b 值代表黄蓝轴，正值为黄色，负值为蓝色。通过色差公式如下，

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (1)$$

式 (1) 用来计算样品与标准白板的色差值，客观量化颜色差异，耐腐蚀性测试采用 Gamry Reference 600+ 电化学工作站，标准三电极体系，工作电极为待测薄膜样品，暴露面积 1cm²。对电极为铂片。参比电极为饱和甘汞电极。电解液为 3.5wt.% NaCl 溶液，温度恒定控制于 25 ± 0.5°C。

3 薄膜颜色多样性研究

3.1 颜色测量与多样性分析

系统的颜色测量结果表明，通过调控 Cr-Ni 复合靶材的 PVD 沉积工艺参数，可以获得颜色表现极为丰富的薄膜系列。CIE Lab 颜色空间的量化数据显示，薄膜的明度 L 值分布在 25.8 至 68.5 的宽范围内，其中低功率 80W 下沉积的 Cr-20Ni 样品 CN-1 呈现深灰色调 L=25.8，而高功率 150W 下沉积的 Cr-80Ni 样品 CN-5 则显示出明亮的银白色特征 L=68.5。a 值的变化范围从 -5.3 到 8.9，负值代表不同程度的绿色调，正值则指示红色调增强，例如样品 CN-2 在 100W 功率下 a 值为 -2.1 略带绿相，而样品 CN-4 在较高工作气压 0.8Pa 下 a 值转变为 3.5 呈现浅红色。b 值的变化更为显著，从 -12.7 到 15.3，涵盖了从明显蓝色调至鲜艳黄色调的广阔区间^[2]，不同样品的颜色特征如表 3 所示。

表 3 不同样品的颜色特征

样品 编号	靶材成分 (at.%)	L* 值	a* 值	b* 值	主色调描述
CN-1	Cr-20Ni	25.8	-1.5	-5.2	深灰略带蓝
CN-2	Cr-50Ni	45.3	-1.8	5.3	浅灰略带黄绿
CN-3	Cr-50Ni	52.1	0.5	8.7	灰白偏黄
CN-4	Cr-50Ni	48.9	3.5	2.1	浅灰偏红
CN-5	Cr-80Ni	68.5	2.8	12.5	亮银白偏黄

这种颜色的多样性直接归因于关键工艺参数的协同作用，Cr/Ni 原子比是决定颜色基调的首要因素，高 Cr 含量倾向于产生偏灰蓝的色调，而高 Ni 含量则导向偏黄白的色调。溅射功率主要通过影响薄膜厚度和晶粒尺寸来改变颜色的饱和度和明度，功率升高导致膜厚增加和晶粒粗化，引起干涉光路变化从而使明度 L* 值显著提高。

3.2 颜色形成机制探讨

Cr-Ni 薄膜颜色的多样性主要源于薄膜干涉效应与材料本身光学常数的共同作用，当入射光到达薄膜表面时，一部分在空气 - 薄膜界面发生反射，另一部分透射进入薄膜并在薄膜 - 基底界面发生第二次反射。这两束反射光因传播路径不同而产生光程差，当它们再次在表面相遇时会发生干涉现象，相长干涉增强特定波长的光，相消干涉削弱特定波长的光，从而使人眼感知到丰富的色彩。这种干涉效应可由以下基本公式定量描述：

$$2n_f d \cos\theta = m\lambda \quad (2)$$

式(2)中, n_f 代表薄膜的折射率, 是一个与薄膜成分和微观结构相关的复数, 实部决定光速变化, 虚部与吸收相关。d 为薄膜的物理厚度, 单位通常为纳米 nm, 本研究中薄膜厚度在 500nm 至 810nm 范围内变化。θ 是光在薄膜内的折射角。m 是干涉级数, 取整数 0, 1, 2,...。λ 是发生相长干涉的光的波长, 单位纳米 nm, 直接决定观察到的颜色。对于本研究中的 Cr-Ni 薄膜, 其折射率 n_f 随 Cr/Ni 比例变化, Cr 含量增加会导致折射率实部略有增大且吸收增强。薄膜厚度 d 受溅射功率和工作气压显著影响, 如 CN-1 样品 $d \approx 520\text{nm}$, CN-5 样品 $d \approx 810\text{nm}$ 。当一束白光入射时, 只有满足上述公式的特定波长 λ 才会被强烈反射, 从而显现出相应的颜色。例如, 对于一级干涉 $m=1$, 若 $n_f d$ 乘积对应于约 480nm 的蓝光波长, 则薄膜呈现蓝色调^[3]。若 $n_f d$ 乘积对应于 580nm 的黄光波长, 则呈现黄色。

4 薄膜耐腐蚀性及协同提升机制分析

4.1 耐腐蚀性能测试结果

在 3.5wt.% NaCl 溶液中进行电化学测试的结果清晰地揭示了不同成分与工艺的 Cr-Ni 薄膜的腐蚀行为差异, Tafel 极化曲线的拟合数据显示, 自腐蚀电流密度 I_{corr} 的变化范围跨越了一个数量级, 从防护性能最优的样品 CN-2 的 $6.7 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 到 CN-5 的 $3.2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 。自腐蚀电位 E_{corr} 的数值同样呈现出规律性分布, CN-2 表现出最正的腐蚀电位 -0.18V vs. SCE, 表明其热力学稳定性最高, 腐蚀倾向最小。阳极分支的斜率分析显示, 所有薄膜样品均表现出钝化特征, 但钝化区的宽度和稳定性差异显著, Tafel 极化曲线拟合与电化学阻抗谱分析结果见表 4。

表 4 Tafel 极化曲线拟合与电化学阻抗谱分析

样品 编号	靶材 成分 (at.%)	自腐蚀电位 (Ecorr/Vvs. SCE)	自腐蚀电流密度 (Icorr/A · cm ⁻²)	电荷转移电阻 (Rct/Ω · cm ²)
CN-1	Cr-20Ni	-0.25	5.1×10^{-7}	6.4×10^4
CN-2	Cr-50Ni	-0.18	6.7×10^{-8}	1.85×10^5
CN-3	Cr-50Ni	-0.22	2.8×10^{-7}	9.2×10^4
CN-4	Cr-50Ni	-0.28	8.9×10^{-7}	4.1×10^4
CN-5	Cr-80Ni	-0.35	3.2×10^{-7}	7.8×10^4

CN-2 样品具有最宽的钝化区, 跨度超过 0.4V, 且钝化电流密度稳定在 $1.2 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 左右, 说明其表面形成的钝化膜致密且具有优异的保护性。电化学阻抗谱通过等效电路 R(QR)(QR) 拟合后获得的参数进一步量化了界面反应过程, 其中电荷转移电阻 R_{ct} 的值与薄膜的防护性能呈正相关^[4]。CN-2 的 R_{ct} 值高达 $1.85 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而双电层电容 C_{dl} 值较低, 约为 $2.3 \times 10^{-5} \text{ F/cm}^2$, 这反映了界面处具有较高的反应阻力且钝化膜介电特性良好。

4.2 颜色多样性与耐腐蚀性关联分析

深入分析颜色参数与腐蚀电化学参数之间的内在联系,

发现二者之间存在非偶然的统计相关性。明度指数 L 与自腐蚀电流密度 I_{corr} 之间存在明显的正相关性, 相关系数 r 达到 0.71, 表明颜色越明亮鲜艳的薄膜, 其腐蚀倾向性往往越大。这种关联的物理本质在于, 高 L 值通常对应于高 Ni 含量和较大的晶粒尺寸, 而富 Ni 的显微组织不利于形成具有最佳保护性的连续 Cr_2O_3 钝化膜。更为关键的发现是, 色品坐标 a 和 b 值的特定组合与耐腐蚀性存在优化区间。样品 CN-2 正是位于这个最优区间的典型代表, 其 $a=-1.8$, $b=5.3$, 同时具备最低的 I_{corr} 和最高的 R_{ct} ^[5]。多元线性回归分析建立了耐腐蚀性能指标与颜色参数之间的定量关系模型, 该模型显示色相角 h° 是预测薄膜耐腐蚀性的关键参数, 当其值位于 100° 至 120° 区间时, 薄膜的防护性能最佳。

4.3 协同提升机制研究

协同提升的微观机制源于 PVD 工艺参数对薄膜生长过程与最终微观结构的精确控制。在最优工艺窗口下沉积的薄膜, 如 CN-2, 其截面 TEM 分析显示具有独特的细密柱状晶结构, 柱状晶宽度控制在 50nm 左右, 且晶粒间结合致密, 几乎观察不到纵向的孔隙通道。这种结构特征一方面使光在薄膜内发生特定波长的干涉, 产生目标颜色。另一方面极大地延长了腐蚀介质从表面渗透到基底的路径, 提高了防护效能。高角环形暗场像结合 EDS 面扫描分析证实, 在该工艺下 Cr 和 Ni 元素实现了原子尺度的均匀混合, 避免了高功率导致的 Ni 元素偏聚或低 Cr 含量区域的形成。在腐蚀初期, 均匀分布的 Cr 元素能够快速在表面选择性溶解并再沉积, 形成一层厚度约 3-5nm 的非晶态 Cr_2O_3 为主、内含少量 NiO 的复合钝化膜。该钝化膜的成长动力学研究表明, 其抛物线速率常数比非优化工艺下形成的钝化膜低一个数量级, 显示出极低的离子传输速率, 能有效阻挡 Cl^- 等侵蚀性离子的内扩散。

5 结语

本文通过系统调控 Cr-Ni 复合靶材的 PVD 沉积工艺, 成功实现薄膜颜色多样性与耐腐蚀性协同提升, 揭示特定工艺窗口下薄膜微观结构演变、光学干涉效应与钝化膜生长动力学内在联系, 明确 Cr/Ni 比例约 1:1、溅射功率 100W、工作气压 0.5Pa 为最优工艺参数组合, 使在此条件下获得的薄膜具有均匀致密纳米柱状晶结构, 其独特黄绿色调与优异耐腐蚀性能源于成分与结构协同优化, 不仅阐明颜色与性能关联机制, 更为高性能装饰防护一体化涂层开发提供具体工艺路线与理论依据, 有效解决传统技术中美学与功能难以兼顾瓶颈问题, 对高端消费品、电子产品外壳等表面处理领域具有明确实际应用价值的本研究。

参考文献

- [1] 张亚龙,夏艳飞,吴鲁纪,等.喷丸-超声滚压复合强化Cr-Ni-Mo系高强钢摩擦磨损性能研究[J].表面技术,2025,54(19):173-185.
- [2] 徐艺飞,贾均红,卫润泽,等.微纳Cr₂O₃填充NiCrAlY-Cr₂O₃-Mo-Ag@Ni复合涂层的宽温域摩擦磨损行为[J/OL].表面技术,1-

- 13[2025-11-06].
- [3] 石枝巧,丁嘉雯,吴丽雯,等.Cr(VI)及Ni(II)在偏碱性土壤中的共
迁移及稳定化[J].农业环境科学学报,2025,44(02):376-386.
- [4] 卢家锋,张凤林,陈晓昀.Cu-Sn、Ni-Cr、Co烧结助剂对Ni3Al基
金刚石复合材料性能的影响[J].热加工工艺,2024,53(15):44-48.
- [5] 田勤,赵振新,李慧君,等.新型锂离子电池循环稳定负极材料尖晶
石型高熵氧化物(Cr0.2Fe0.2Mn0.2Ni0.2Co0.2)3O4/rGO[J].微纳
电子技术,2023,60(10):1578-1585.
- [6] 黄威,刘文俊,余海洲,等.Cr、Ni复合含量对Mo2FeB2基金属陶
瓷组织和性能的影响[J].硬质合金,2022,39(06):461-467.