

碳化钨模仁表面沉积 Re-Ir 抗高温黏连涂层研究

魏俊俊, 朱小研, 陈良贤, 刘金龙, 黑立富, 李成明

(北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 采用射频磁控溅射技术, 在 WC 模仁基材表面分别生长 Re、Ir 单层膜及 Re/Ir 复合多层膜 3 种膜系。通过扫描电子显微镜、表面轮廓仪、X 射线衍射仪以及纳米压痕仪等对所制备涂层的表面形貌、结构以及涂层力学性能进行表征, 同时采用高温润湿角测量仪结合常用的镜头玻璃硝材 D-ZK3 与模仁进行高温浸润测试。结果表明, 涂覆 3 种膜系后模仁力学性能及抗玻璃高温黏连性能都得到了明显改善, 且 Re/Ir 多层膜系综合性能优于 Re 和 Ir 单层膜系, 在延续基材表面精度的同时, 较大幅度地提高了模仁表面硬度及弹性模量, 高温状态下与玻璃硝材浸润性明显减弱, 接触界面未观察到元素互扩散现象, 显示良好的应用前景。

关键词: 铼; 铱; 硬质合金; 玻璃模造; 高温润湿

中图分类号: TG76

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0227-05

近年来, 随着光电技术的快速发展, 各种光学产品的应用越来越广泛。高精度光学透镜组件已经大量应用到各种光电成像系统中^[1,2], 如摄像机的取景器、变焦镜头; 数码相机、VCD、DVD、大屏幕投影电视机等图像处理产品; 医疗诊断用的间接眼底镜, 内窥镜等等。随着这些技术对光学成像质量的要求越来越高, 以及对光学透镜的需求量不断增大, 传统机械研磨技术加工光学镜头已难以满足要求。

在所有光学透镜成型技术中, 模造成型技术最具实用性^[3]。在模造成型技术中, 模仁是获得高精度光学透镜的核心部件。一般模仁材料均要求具有高强度、高硬度、高耐磨性以及耐热冲击等性能。目前较广泛使用的模仁基材为超硬合金材料, 其中较常使用的超硬合金以碳化钨(WC)为主要成分。模仁的氧化与磨损、应力作用以及反复的热冲击都会大大缩短模仁的使用寿命^[4,5]。此外, 模仁与玻璃硝材在高温时会产生相当激烈的化学反应、离子交换反应、热反应, 使得两者相互扩散, 或是在界面生成新的化合物。因此, 对模仁表面的防护处理十分关键。一般来说, 通过镀膜能有效解决或减缓表面反应, 减轻热压过程中的机械伤害, 提高对玻璃的脱模性, 而膜层品质的好坏将会直接影响模仁的寿命, 也会直接影响镜片的最终质量以及镜片生产成本。

本实验采用射频磁控溅射技术, 在 WC 模仁表面

分别生长了 Re、Ir 单层膜以及 Re/Ir 复合多层膜 3 种膜系。通过扫描电镜及表面轮廓仪对涂层形貌及表面精度进行表征。采用纳米压痕仪及 X 射线衍射技术对披覆涂层进行力学性能及微观结构分析。最后通过引入目前市场上常见的光学玻璃硝材 D-ZK3, 与披覆涂层前后的模仁进行高温浸润性测试, 从高温状态下的润湿角, 以及润湿测试后的玻璃体质量来对生长的涂层进行比较, 从而分析披覆涂层前后模仁防玻璃高温黏连性能以及阻碍元素扩散能力。

1 实验

本实验采用 TSU-600 多功能磁控溅射镀膜系统(北京泰科诺), 应用射频磁控溅射法制备 Re、Ir 涂层。实验用靶材为纯贵金属 Re 靶和 Ir 靶(Re、Ir 纯度均为 99.99%, 北京普瑞新材), 直径 50.8 mm(2 吋)。选用 WC 硬质合金片(YG-10, 直径 15 mm, 厚度 2 mm, 硬度约 80 GPa)作为基片。该基片先在帆布上分别用粒度为 NW200~230 和 NW5 两种金刚石微粉研磨, 随后依次用 3.5、2.5、1.5、0.5 μm 金刚石抛光膏抛光, 精抛后硬质合金表面粗糙度 2.5~3.5 nm, 表面最大峰谷值均不超过 25 nm。基片经丙酮超声清洗 15 min, 之后用无水乙醇清洗 15 min, 快速烘干后放入真空腔室。

采用阳极层离子源对基片预清洗, 离子源电压 1350 V, 基片偏压 200 V, 清洗时间 15 min, 以清除

收稿日期: 2015-01-16

基金项目: 国家自然科学基金(51272024); 中央高校基本科研业务费(FRF-TP-14-094A2); 教育部博士点基金(20110006110011)

作者简介: 魏俊俊, 男, 1981 年生, 博士, 讲师, 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083, 电话: 010-62332475, E-mail: weijj@ustb.edu.cn

基片表面杂质和吸附气体，同时增加形核点密度。基底真空度为 5×10^{-4} Pa，工作气体为 99.99% 高纯 Ar 气，工作气压为 0.32 Pa。射频功率 120 W，靶/基距 55 mm，基片偏压 -100 V，基底温度 300 °C。在 Re、Ir 膜沉积前，先沉积一层 Ta 过渡层，沉积时间 10 min，厚度约 50 nm，以进一步提高涂层与基片的结合力，同时减少基底与贵金属膜间的元素互扩散。

Re、Ir 单层膜沉积时间各为 80 min，且衬底旋转，转速 15 r/min。沉积 Re/Ir 复合多层膜时，沉积顺序依次为 Re-Ir...Re-Ir，即最底层为 Re，最外层为 Ir。Re、Ir 对应的单次沉积时间分别为 1 和 2 min，交替次数 20 次（Re、Ir 各 20 层），总沉积时间为 1 h，衬底不旋转。

光学玻璃硝材的选择，主要是基于目前国内普遍使用的 D-ZK3 光学玻璃球。其成分及光学信息如表 1 所示。

采用扫描电子显微镜 (JSM-6510A) 以及表面轮廓仪 (Dektak150) 对涂层的表面形貌及精度进行表征。用掠入角 X 射线衍射仪 (X Pert PRO，掠入角 5°) 及纳米压痕仪 (Nano Indenter II) 对涂层的晶体结构及力学性能进行测试。纳米压痕测试过程中，最大载荷 300 μ N，最大压入深度 300 nm，采用连续刚度法。同时采用高温润湿测试仪 (OCA20LHT-SV) 对高温状态下玻璃硝材与模仁表面的浸润性进行测试。高温润湿测试仪温度范围 25 °C 至 631 °C (T_g+120 °C)，升温速

率 5 °C/min。保温过程中腔室真空度 1×10^{-3} Pa，保温温度 631 °C，时间 1 h。相片拍摄速率 0.5 frame/s，保温结束后随炉降温。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及精度

图 1 为 WC 基材生长 3 种膜系后断面的扫描电镜照片。由断面照片可计算 Re 薄膜厚度约为 377 nm，薄膜沉积速率约为 4.5 nm/min。Ir 薄膜厚度 329 nm，薄膜沉积速率 3.9 nm/min。Re/Ir 多层膜厚度 1090 nm，平均沉积速率为 18 nm/min。多层膜沉积速率大幅提高的原因在于沉积多层膜时为了精确控制调制周期，衬底台未进行旋转。

从照片中可以看出，对于单层膜系来说柱状生长的特征非常明显。涂层与基材具有很好的附着（有 Ta 过渡层），且组织非常致密。表面基本没有明显异常生长颗粒出现，从而延续了基材的良好表面精度。对于 Re/Ir 多层膜，可以模糊地观察到 Re 层和 Ir 层界面的存在。这种结构特征使得一方面由于界面的大幅增加，从而导致基底与涂层元素互扩散的阻力增大；另一方面，界面相互嵌合可能会使得涂层机械强度得到改善。由于沉积多层膜时，调制周期较短，因此每次切换靶材时，溅射到基底上的原子仅有有限的时间进行形核生长，晶粒异常长大的可能性大大降低，形成的膜层晶粒会更加细小，进而有利于提高膜层整体强度，并使膜层更加均匀致密。

图 2 是 WC 基材表面沉积单层 Re、单层 Ir 以及 Re/Ir 多层膜后粗糙度和表面最大峰谷值的数据图。硬质合金表面沉积单层 Re 和 Ir 薄膜后，基片的表面粗糙度分别为 3.5 和 4.1 nm，沉积前后粗糙度增加值都不超过 1.1 nm；而两者表面最大峰谷值分别为 42.9 和 35.9 nm，沉积前后表面最大峰谷值增加值都不超过 18 nm。

对于 Re/Ir 多层膜来说，尽管膜厚较单层 Re 或 Ir 有较大提高，但是其表面粗糙度及表面最大峰谷值也只有 2.9 和 20.8 nm，甚至较单层膜系更低。其原因可

表 1 D-ZK3 光学玻璃参数

Table 1 Parameters of D-ZK3 glass

Size/mm	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_s/^\circ\text{C}$	n_d	v_d	Component/%
7.6	511	546	1.589	61.15	SiO ₂ 30~40
					B ₂ O ₃ 20~30
					CaO 0~10
					Al ₂ O ₃ 0~10
					BaO 10~20
					Sb ₂ O ₃ 0~10

T_g : Glass transition temperature; T_s : Softening temperature; n_d : Refractive index; v_d : Abbe number

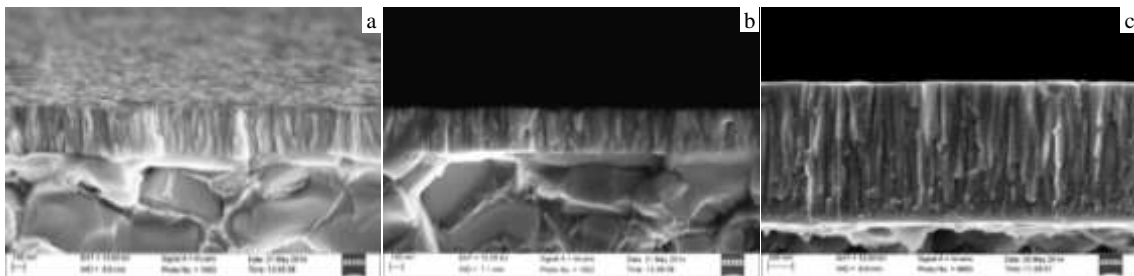


图 1 3 种涂层断面形貌的扫描电镜照片

Fig.1 Cross section micrographs of the coatings: (a) monolayer Re, (b) monolayer Ir, and (c) multilayer Re/Ir

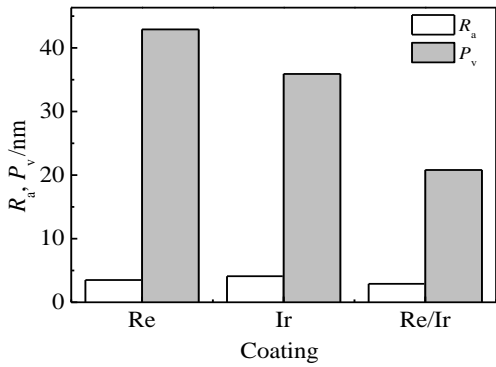


图 2 WC 基材沉积 3 种膜系后粗糙度(R_a)和表面最大峰谷 (P_v)

Fig.2 Roughness and peak-valley value of the coatings

能是调制振幅很小，每一单层膜中异常长大现象尚来不及发生就已经进入下一个膜层的生长，从而使得 Re/Ir 多层膜的最终表面精度好于持续生长单一膜层。

总之，基材表面沉积 Re 和 Ir 单层膜，或者生长 Re/Ir 多层膜后，基片表面粗糙度均小于 5 nm，表面最大峰谷差小于 60 nm，均满足玻璃模造模具对表面精度的要求 ($R_a \leq 5 \text{ nm}$, $P_v \leq 150 \text{ nm}$)。

2.2 结构特征

图 3 为 3 种膜层的掠入角 X 射线衍射 (GIXRD) 图谱。对于 Re 膜层，从衍射峰位来看，在衍射角为 37.12° 、 40.26° 、 42.5° 、 56.2° 、 67.2° 、 87.7° 出现了 Re 的不同晶面衍射峰，分别对应 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(004) 晶面，峰的强度都比较弱，这说明薄膜结晶状态较差，薄膜中存在较多的非晶态成分。对于 Ir 膜层，在衍射角为 40.75° 、 47.16° 、 69.21° 、 83.59° 出现了衍射峰，其分别对应 Ir 的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面，且 (220) 面为择优面，其次为 (111) 面。此外在 65.95° 处出现了 (Ir,Ta) 固溶相的衍射峰，这可能是由于晶格常数较大的 Ir 在界面附近溶解了部分晶格常数较小的 Ta 而形成 IrTa 的固溶相^[6]。

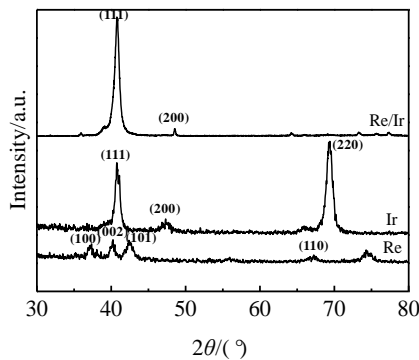


图 3 单层 Re、Ir 及多层 Re/Ir 复合多层膜的掠入角 XRD 图谱

Fig.3 GIXRD patterns of monolayer Re, Ir and multilayer Re/Ir

多层膜 XRD 峰型质量较单层膜有所改善，Re/Ir 多层膜在 38.6° 出现 Re(002)晶面衍射峰，在 40.8° 、 48.7° 出现了 Ir (111)、(200) 的晶面衍射峰。相较于单层 Ir 膜的 XRD 峰位，Ir (111)、(200) 的晶面衍射峰略有偏移，可能是少量 Re 掺入 Ir 晶格中造成 Ir 晶格畸变，从而使得衍射峰出现偏移。此外，对于 Re/Ir 复合多层膜，Ir 的择优取向明显从 $\langle 220 \rangle$ 向 $\langle 111 \rangle$ 转变。一般认为，面心立方金属中的 (111) 面具有最低比表面积，界面反应能力最弱，从而表面最稳定^[7]。Ir (111) 择优面形成的原因可能在于采用 Re 作为底层材料起到类似于模板生长的作用。

2.3 力学性能

图 4 为单层 Re、Ir 膜及 Re/Ir 多层膜力学性能统计，图 4a 为弹性模量 (Young's Modulus)，图 4b 为硬度 (Hardness)。硬质合金表面沉积单层 Re 膜后，其平均弹性模量为 338.2 GPa，膜的平均硬度为 11.7 GPa；表面沉积单层 Ir 膜后平均弹性模量为 304.5 GPa，膜的平均硬度为 12.9 GPa。两种薄膜的硬度都高于常用光学玻璃硬度 7.3~10 GPa (常温硬度)。而对于 Re/Ir 多层膜，其硬度相比于单层 Re 膜或 Ir 膜有近 1 倍的提升，达到了 21.0 GPa。薄膜硬度的提高可从多层强化机制理论进行解释^[8,9]。该理论认为，多层膜硬度提高的原因主要在于位错运动受到界面限制。贵金属 Re/Ir 多层薄膜由于其多层结构导致界面大幅增加，此情形下涂层内位错运动穿过界面时需要克服 2 种材料剪切

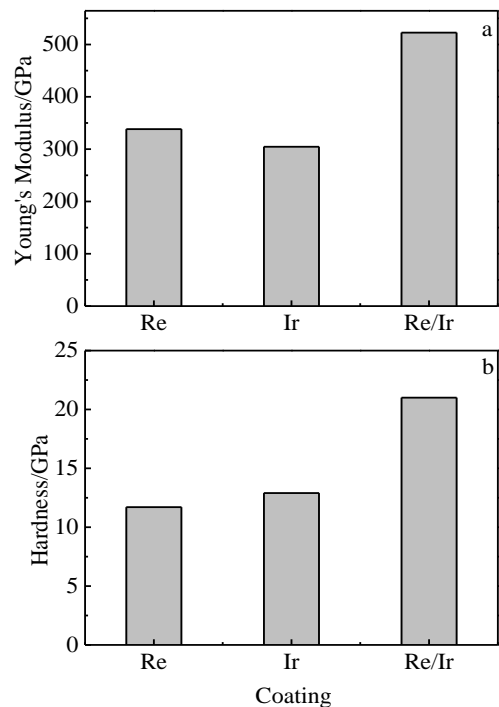


图 4 3 种膜系的弹性模量及硬度对比

Fig.4 Young's modulus (a) and hardness (b) of the coatings

模量差所带来的阻力,从而使得膜层表现出的抗变形能力更强,硬度更高。

2.4 高温润湿性能

原始 WC 基底以及涂覆不同膜系后,在 631 °C 温度下,测试模仁与 D-ZK3 玻璃硝材的高温润湿角,其测量值如图 5a 所示。未涂覆保护层时,WC 表面与玻璃高温润湿角平均值约为 127°,涂覆单层 Re 和单层 Ir 后,其高温润湿角分别增大至 141°和 143°。而涂覆 Re/Ir 多层膜后,润湿角更是增加到 166°。很明显,随着 WC 基底上沉积保护膜层后,与 D-ZK3 玻璃硝材的高温润湿性能得到明显的抑制,从而减少了玻璃体与模仁的接触区域,防黏连性得到加强,进而有利于阻碍界面两边元素的互扩散。从该图中可以推断出,Re/Ir 多层膜体现出更好的高温稳定性及防玻璃黏连性。

未披覆涂层的 WC 基底与玻璃硝材在高温下易发生界面化学作用,玻璃中的网络形成元素易与基底发生反应,从而导致界面玻璃沾黏。而涂覆贵金属膜后,阻隔了高温玻璃液与 WC 基底的直接接触,加上贵金

属本身具有很好的稳定性,其与玻璃硝材的界面反应非常弱,从而使整个模仁在高温下的抗玻璃黏连性得到改善。而对于 Re/Ir 复合多层膜来说,一方面由于多层膜界面的大量存在,玻璃体与基底间的元素互扩散行为得到了进一步抑制,提高了玻璃体的稳定性以及模仁的稳定性;同时,如前所述,Re/Ir 多层膜以最为稳定的 Ir (111) 密排面作为择优面,其具有最低的比表面能,抗化学反应能力较其它取向更为优越,从而使得表面更加稳定,抗玻璃黏连性进一步提高。

从润湿后光学玻璃形貌来看,如果 WC 基材未披覆保护层,则光学玻璃与 WC 基体接触区域不再透明。这是由于玻璃体与基体接触部位发生了元素或成分互扩散所致。而涂覆 Re 膜或 Ir 膜的模仁,润湿后光学玻璃与基体膜层接触区域仍然透明,表面没有发现明显的粘结。涂覆 Re/Ir 多层膜后,高温状态下润湿角度非常大,几乎无黏连性(图 5b)。且从测试后的玻璃球体来看(图 5c),玻璃球几乎仍保持透明的球型,与衬底连接处也没有观察到浑浊现象,说明基底元素未扩散进玻璃球体。由此证明,高温下 Re/Ir 涂层具有良好的防玻璃黏连及阻止元素互扩散效果。

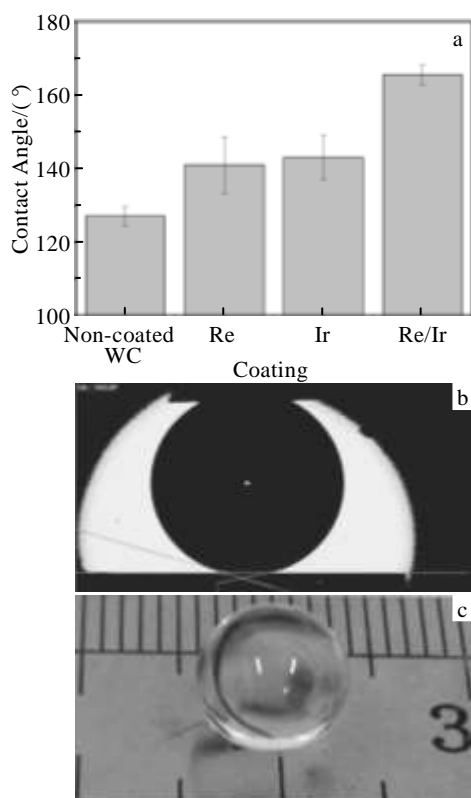


图 5 模仁与 D-ZK3 玻璃硝材在高温下的润湿性

Fig.5 High temperature wetting with optical glass: (a) contact angle of different protective coatings, (b) wetting photograph of Re/Ir layer, and (c) glass photograph after high temperature wetting test

3 结 论

1) WC 表面沉积单层 Re、Ir 薄膜及 Re/Ir 多层膜,3 种膜系的表面精度都满足模压玻璃模具精度要求。

2) Re/Ir 多层膜硬度相比于单层膜有近 1 倍的提升,达到了 21.0 GPa。3 种膜系硬度均满足模压玻璃模具硬度要求。

3) 涂覆保护层后,模具与 D-ZK3 玻璃硝材高温润湿得到抑制,防玻璃黏连性能得到提高。其中多层膜抗粘性优于单层膜。

参考文献 References

- [1] Wu Qihai(吴启海). *Camera(照相机)*[J], 2000(2): 11
- [2] Yin Shaohui(尹韶辉), Zhu Kejun(朱科军), Yu Jianwu(余剑武) et al. *Journal of Mechanical Engineering(机械工程学报)*[J], 2012(8): 67
- [3] Lin C H, Duh J G, Yau B S. *Surf Coat Technol*[J], 2006, 201(3): 316
- [4] Ishiguro Y, Kanamori H, Urano A et al. *U S Patent*, US5217516[P], 1993
- [5] Brand J, Gadow R, Killinger A. *Surf Coat Technol*[J], 2004, 180: 213
- [6] Stearns M B. *Phys Rev B, Condens Matter*[J], 1988, 38: 8109
- [7] Zhu L A, Bai S, Zhang H et al. *Int J Refract Met. Hard Mater* [J], 2014, 44: 42

- [8] Misra A, Kung H, Embury J D. *Scripta Mater*[J], 2004, 50: 707
[9] Chu X, Barnett S A. *J Appl Phys*[J], 1995, 77(9): 4403

Antistick Re-Ir Protective Coating Deposited on WC Mould Substrate

Wei Junjun, Zhu Xiaoyan, Chen Liangxian, Liu Jinlong, Hei Lifu, Li Chengming

(University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Re, Ir monolayer and Re/Ir multilayer were deposited on the WC substrate by RF magnetron sputtering deposition system. SEM, XRD, Nano Indenter and contour graph were used to characterize the protective coatings. The wetting angle at high temperature was adopted to evaluate the sticking situation between mould and D-ZK3 glass. The results demonstrate that the mechanical property and antistick performance of the mould after coating are both improved significantly. Re/Ir multilayer shows the best antistick capability as well as mechanical property among these three types of coating. Meanwhile, the glass with Re/Ir multilayer coating after wetting contact test still have high transparency, which demonstrate that almost no interfacial reaction between glass gob and protective coating happens. This study displays a promising application of Re/Ir multilayer protective coating in glass moulding technology.

Key words: Re; Ir; WC; glass moulding; wetting contact

Corresponding author: Li Chengming, Ph. D., Professor, Institute of Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332390, E-mail: chengmli@mater.ustb.edu.cn