

阴极弧径向不同位置膜层性能分布规律

魏永强, 巩春志, 田修波, 杨士勤

(哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 利用阴极弧沉积的方法在 201 不锈钢基体上制备了 TiN 薄膜, 研究了阴极弧径向不同位置大颗粒、膜厚以及膜层性能的分布规律。分别采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析了膜层的相结构、膜层的表面形貌和截面形貌。研究了镀膜试样和基体在 3.5%(质量分数)NaCl 溶液中的腐蚀行为, 并利用电化学方法分析其抗腐蚀性能, 并采用球-盘式摩擦磨损、划痕测试以及微小压痕等方法测试了径向不同位置沉积的 TiN 薄膜摩擦磨损性能、膜基结合力以及硬度。结果表明, 靠近靶材中心的位置, 膜层的硬度、厚度最大, 电化学腐蚀电位最高, 在径向夹角 20° 处的膜层厚度、硬度最小。在靠近出气位置侧沉积的 TiN 薄膜大颗粒数目较多, 造成表面缺陷增加, TiN 薄膜的抗腐蚀性能下降。靠近弧源中心位置沉积的膜层摩擦磨损系数较大, 两侧处的膜层摩擦系数较小, 膜基结合力与表面形貌和膜层厚度有很大关系。

关键词: 多弧离子镀; 硬度; TiN; 摩擦磨损; 电化学腐蚀

中图分类号: TG1703; TG115.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)05-0788-06

阴极弧镀膜具有高的离化率(70%~80%)、高的离子能量、多种离子放电状态等优点, 已经广泛应用于沉积 TiN^[1]、TiCN^[2]、(Ti,Al)N^[3]、(Ti,Cr)N^[4,5]和 DLC^[6]等单层或者多层复合薄膜。但在阴极弧放电过程中, 由于弧流、本底气体的组成和气压值的变化, 会产生 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ 的颗粒^[7], 尤其是低熔点靶材, 特别容易产生大颗粒, 对阴极弧镀膜均匀性产生了不利的影响^[8]。因此, Poirier 等人^[9]研究了 304 不锈钢阴极弧源在沉积过程中, 大颗粒的分布模型及与弧源等距但轴向夹角不同时膜层成分的变化; Vershinin 等人^[10]研究了沉积速率与弧流和试样与阴极间距之间的关系, Fuchs 等人^[11]研究了脉冲阴极弧沉积过程中沉积速率和膜层均匀性与弧流参数的关系; Tuma 等人^[12]研究了阴极弧等离子体中粒子的种类和密度分布; 国内的弥谦等人^[13]研究了脉冲真空电弧离子源的离子密度及其空间分布。但以上研究都没有对阴极弧径向不同沉积位置制备的膜层性能之间的差异和大颗粒的存在对其的影响进行深入研究。因此, 本工作在以上研究成果与实验数据的基础上, 主要研究了直流阴极弧沉积 TiN 膜层的均匀性(包括形貌和厚度)、大颗粒的径向分布规律及其对膜层性能的影响, 为消除阴极弧镀膜中存在的“斑马线”问题奠定基础。

基体材料尺寸为 $35\ \text{mm}\times 40\ \text{mm}\times 0.7\ \text{mm}$ 201 不锈钢片, 经过金相砂纸研磨后抛光, 在丙酮中进行超声清洗 10 min 后, 用热风快速吹干, 然后放置于 $\Phi 400\ \text{mm}\times 400\ \text{mm}$ 的真空室中, 试样与弧源中心的轴向距离为 200 mm。如图 1 所示, 试样放置在与弧源中心的夹角为 $-20^\circ\sim 20^\circ$ 。

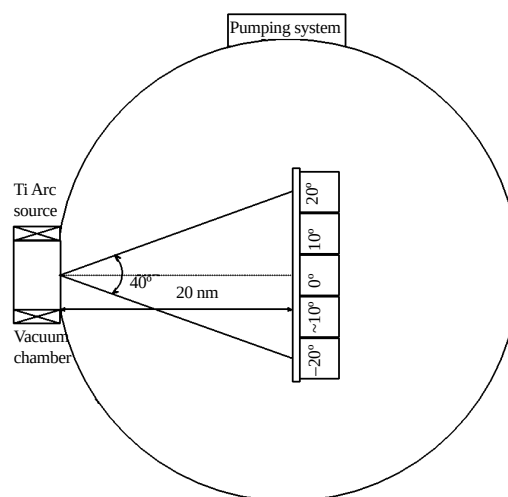


图 1 阴极弧离子沉积系统

Fig.1 Schematic diagram of cathodic vacuum arc deposition system

1 实 验

收稿日期: 2008-05-30

基金项目: 国家自然科学基金(10575025); 哈尔滨市优秀学科带头人基金(2006RFXXS012)联合资助

作者简介: 魏永强, 男, 1980 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学现代焊接技术国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86418784, E-mail: weiyongqiang@gmail.com; 通讯作者: 田修波, E-mail: xiubotian@163.com

采用的靶材为 99.9%Ti 靶，靶材直径为 60 mm。将本底气压抽到 5×10^{-3} Pa 之后，通入氩气，流量为 $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ ，保持工作气压 1.0 Pa，接通电弧电源，引弧后调整电流至 80 A，接通试样负偏压电源，调整电压为脉冲直流 -400 V，占空比为 30%，偏压电流为 2.0 A，频率为 20 kHz，进行钛离子轰击溅射清洗，同时沉积 Ti 过渡层。5 min 后通入 N_2 ，控制 N_2 分压为 1.0 Pa，工件的负偏压仍保持不变，进行 TiN 涂层的沉积，沉积时间为 30 min。沉积结束后，继续通入 N_2 ，随真空室冷却 15 min，具体的工艺参数如表 1 所示。

表 1 膜层沉积工艺参数

Table 1 Summary of deposition conditions for Ti and TiN film

Film	Arc current/ A	Arc voltage/ V	Ar flow rate / $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	N_2 flow rate / $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	Pressure/ Pa	Time/ min
Ti	80	23	10	0	1.0	5
TiN	80	22	0	30	1.0	30

采用日本 Hitachi-S3400N 扫描电镜(SEM)在放大 500 倍下观察膜层表面形貌，并观察了放大 5000 倍下膜层的断面形貌；XRD 测试分析采用日本理学电机公司生产的 D/max-rB 旋转阳极 X 射线衍射仪分析了膜层的相结构，工作条件为：Cu $K\alpha$ ，管压 45 kV，管流 40 mA，扫描步长为 0.05° ，扫描范围 $20^\circ \sim 100^\circ$ ；用球盘式(ball-on-disk)摩擦磨损试验机测试膜层的摩擦磨损性能，测试参数为载荷 100 g，转速为 50 r/min，转动半径为 4.0 mm，测试时间为 1500 s。电化学耐蚀性测试在上海辰华仪器公司产的电化学分析仪上进行，采用 3.5%NaCl(质量分数)水溶液，测试温度 25°C ，参比电

极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂电极，研究电极为待测试样，扫描速度 2 mV/s，测定试样的腐蚀极化曲线。显微硬度测试采用日本岛津公司的 DUH-W201S-E 型微小压痕仪，采用的载荷为 250 mN，加载速度 70 mN/s，载荷保持时间 10 s。膜基结合力采用 MFT-4000 多功能材料表面性能试验机通过划痕试验获得，最大加载载荷为 80 N，加载速度 50 N/min，划痕长度 4 mm，压头为锥角 120° 、尖端半径为 0.2 mm 的金刚石压头。

2 结果与分析

2.1 不同位置膜层的表面形貌

图 2 为不同位置沉积的 TiN 膜层表面形貌。可以看出，靠近弧源中心位置处膜层表面的大颗粒最少，利用 ImageJ 软件对膜层表面大颗粒的尺寸分布进行分析，结合软件像素和照片放大倍数，颗粒分析的最小尺寸为 $1 \mu\text{m}$ ，分析结果如图 3 所示。可以发现，大颗粒的直径主要集中在 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 之间，大颗粒直径最大可达 $10.5 \mu\text{m}$ 。大颗粒主要集中分布在与弧源的中心存在偏角的位置，并且随着偏角的增大，大颗粒数目增加。另外溅射出的颗粒大部分残留在试样的表面，少部分由于膜层内应力的作用，发生脱落使膜层表面产生残余微坑。图 4 为不同位置沉积的 TiN 膜层横截面形貌。可以看出，局部区域的大颗粒在膜层中产生镶嵌，甚至贯穿整个膜层，造成膜层成分和结构的不均匀，对膜层的抗腐蚀性能和膜基结合力产生不利影响。同时发现正夹角位置 TiN 薄膜大颗粒数目较多，表面缺陷增加，这和真空室抽气位置是一致的，气体流动的吸引使大颗粒运动方向发生偏转，进而影响了缺陷分布。

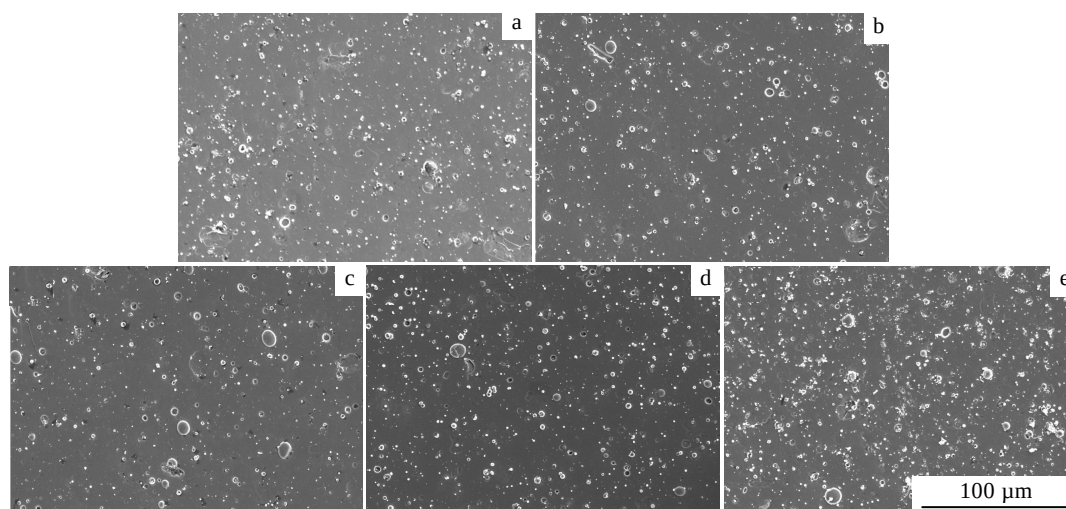


图 2 不同位置沉积的 TiN 膜层表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of TiN films at different sites: (a) -20° , (b) -10° , (c) 0° , (d) 10° , and (e) 20°

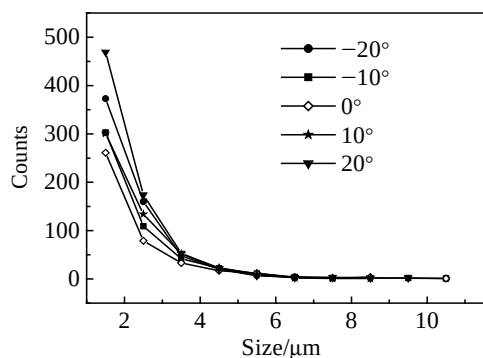


图3 不同位置沉积的 TiN 膜层表面大颗粒直径及数目
Fig.3 Surface macroparticle sizes and counts of TiN films at different sites

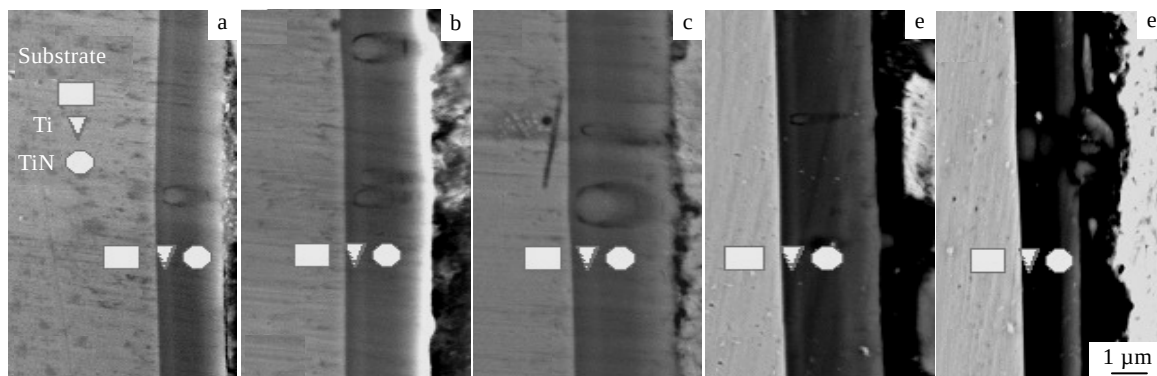


图4 不同位置沉积的 TiN 膜层横截面形貌

Fig.4 SEM cross-section morphologies of the films at different sites: (a) -20° , (b) -10° , (c) 0° , (d) 10° , and (e) 20°

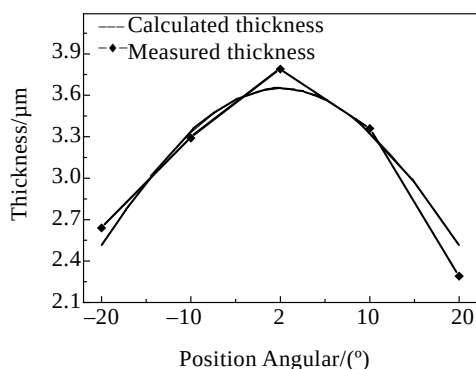


图5 不同位置沉积 TiN 膜层的厚度值

Fig.5 Thickness of TiN films at different sites

2.3 相结构分析结果

对不同位置沉积得到的 TiN 薄膜进行了 X 射线衍射分析, 其结果如图 7 所示。可见, TiN 膜层的峰值

2.2 不同位置膜层的厚度与结合力

对图 4 截面形貌 SEM 分析表明, 随着距离靶材中心位置的偏差增大, 膜层的厚度逐渐减小, 弧源中心两侧的膜层厚度呈对称分布, 随着距离弧源中心位置偏角的增加膜层厚度逐渐减小。

膜层的厚度均匀性利用 Fuchs. H 等人^[14]采用的公式(1)来计算:

$$d(\varphi) = d(0) \cdot \cos^{n+3} \varphi \quad (1)$$

式中的 $n=3$, φ 为与弧源轴线的夹角。将计算结果与测试结果相比, 发现具有较好的吻合, 其结果如图 5 所示。

采用 MFT-4000 多功能材料表面性能试验机通过划痕试验获得膜层与基体之间的结合力, 其结果如图 6 所示。可以看出, 在弧源中心位置和偏角 20° 位置处的膜层结合力较好, 分别为 38.2 和 38.5 N。

主要分布在 5 个晶面, 即(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面, 在不同位置沉积 TiN 的 XRD 分析结果相同。从图中还可以看出, TiN 主要以(111)面为主强峰, (220)面次之, 对应的衍射峰强度随着镀膜位置不同, 在各个晶面上发生了一定的变化。在弧源中心位置处的 TiN 膜层, (200)晶面、(220)晶面和(311)晶面的峰值增强, TiN 在这 3 个晶面的择优取向增加。因此, 在不同位置沉积 TiN 薄膜时, 晶粒的择优取向的比例会发生一定程度的变化, 但 TiN 膜层呈现出明显的沿(111)和(220)晶面择优生长。

2.4 电化学腐蚀结果

图 8 为不同位置沉积的 TiN 薄膜和基体的动电位极化曲线。腐蚀结果表明, 与基体相比, 经过多弧离子镀处理之后, -20° 、 -10° 和 0° 位置沉积的试样表面抗腐蚀性能得到了一定的提高, 然而处于 10° 和 20° 位置沉积的试样表面抗腐蚀性能反而降低。

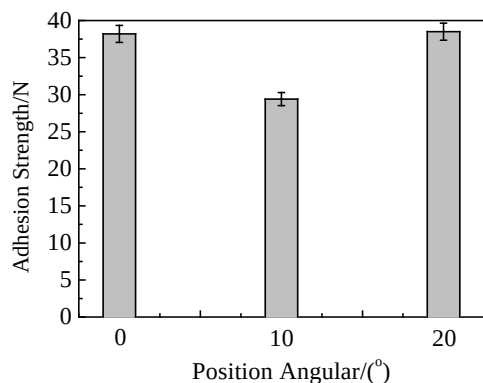


图6 不同位置 TiN 膜层的结合力

Fig.6 Adhesion strength of TiN films at different sites

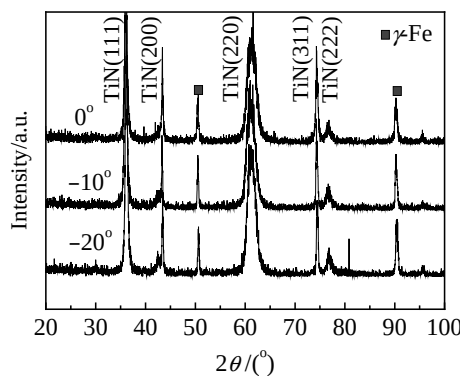


图7 在不同位置沉积 TiN 的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of TiN films at different sites

图9为不同位置TiN膜层的腐蚀电位和腐蚀电流,与基体201不锈钢的腐蚀电位 -0.458 V 相比,最大升高了 143 mV ,并且随膜层厚度的升高腐蚀电位上升,腐蚀电流下降,表明TiN薄膜具有较好的抗Cl⁻能力。随着试样偏角位置的增加,薄膜厚度减小,不能有效地保护基体材料。另外,在膜层厚度相当的情况下,由于正夹角膜层大颗粒数目较多,引起的缺陷也较多,大颗粒的尺寸大小不一、形状各异,镶嵌在薄膜内部,导致TiN薄膜柱状晶生长的中断(如图2和图4所示),大颗粒还与周围的枝晶之间存在针孔和缝隙^[15~19],使腐蚀溶液通过缺陷位置进入薄膜内部,特别容易发生小孔腐蚀和缝隙腐蚀,在膜/基界面处腐蚀基体;而同时富含Ti的大颗粒又与基体之间发生电偶腐蚀^[19],随着腐蚀程度的逐步增加,膜/基界面处的腐蚀区域进一步增加,最终将会导致薄膜对基体保护的失效。腐蚀测试结果表明,经过沉积TiN薄膜,在负夹角(-20° 、 -10° 和 0°)位置沉积试样的腐蚀电流降低,腐蚀电位升高,试样的抗腐蚀性能增强。相反在

正夹角方向沉积TiN膜层的试样,由于其表面大颗粒缺陷数目较多(如图2和图3所示),导致沉积试样的腐蚀电流反而增加,而腐蚀电流的增加也反映了膜层中贯通孔隙率的增加^[18],这和该处大颗粒多、膜层厚度较薄是一致的。可见,沉积位置对膜层表面大颗粒数目和膜层厚度的分布影响很大,进而引起不同位置沉积TiN薄膜的试样抗腐蚀性能有较大差异。

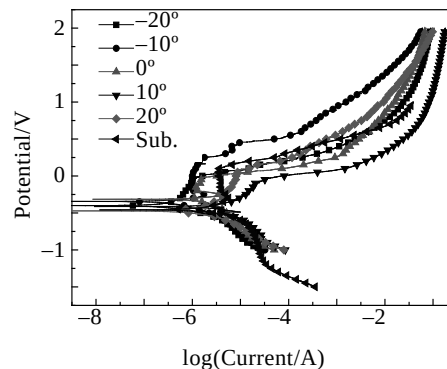


图8 不同位置沉积 TiN 在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线

Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of TiN films in 3.5% NaCl solution

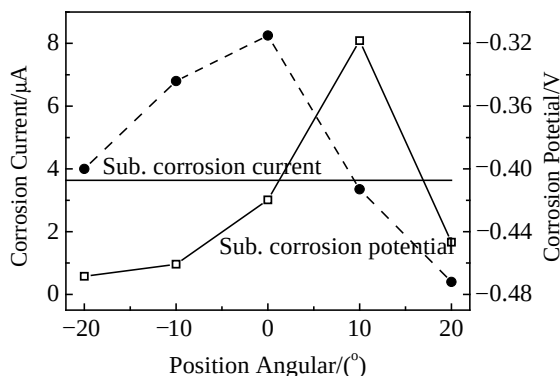


图9 不同位置膜层在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀电流和腐蚀电位

Fig.9 Corrosion current and corrosion potential of TiN films at different sites in 3.5% NaCl solution

2.5 硬度和摩擦磨损性能

图10为不同位置的膜层硬度值和加载曲线。可见,由于受到膜层厚度的影响,靠近弧源中心位置沉积的TiN薄膜的硬度最高,往两侧逐渐递减。但是与基体相比,硬度值提高了2~4倍。

不同位置沉积TiN膜层的摩擦磨损性能结果如图11所示。结果表明,TiN膜层增强了201不锈钢基体的耐磨性,TiN膜层的摩擦系数变化比基体稳定,在摩擦磨损测试中,一直处于稳定的摩擦磨损状态,尤其是在后期的摩擦磨损过程中,TiN薄膜的摩擦系数

同基体相比大幅下降。但是中心位置沉积的 TiN 膜层, 由于表面形貌的不均匀(如图 2 所示), 摩擦状态在开始阶段出现了起伏, 随着摩擦行程的增加, 摩擦系数也逐渐减小。两侧沉积的 TiN 膜层则随着摩擦时间的增加, 摩擦磨损处的表面逐渐变得不均匀, 使摩擦系数呈逐渐上升的趋势, 但是摩擦系数仍然比基体要低很多。中间位置试样由于较大的硬度而表现出较大的摩擦系数, 但磨损并不严重, 随着磨合的进行, 摩擦系数逐渐降低。

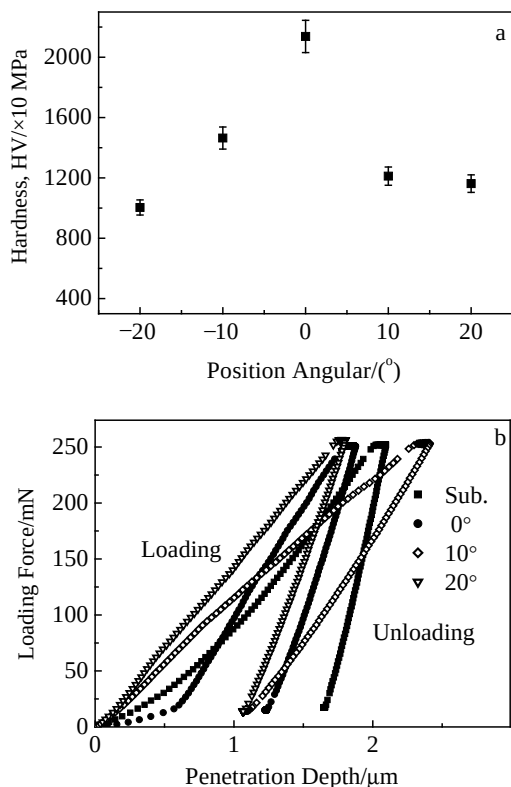


图 10 不同位置的膜层硬度值和加载曲线

Fig.10 Hardness (a) and load-unload curves (b) of TiN films at different sites

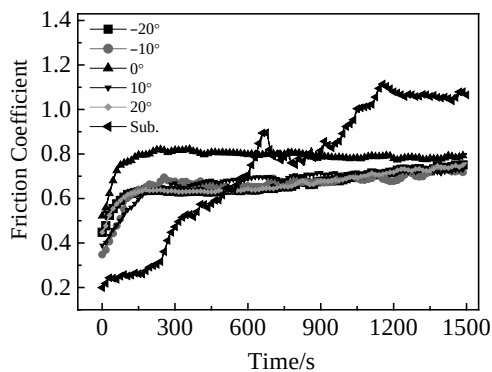


图 11 不同位置沉积 TiN 膜层的摩擦磨损性能

Fig.11 Tribological properties of TiN films at different sites

3 结 论

1) 不同径向位置沉积的 TiN 薄膜, 靠近弧源中心获得膜层最厚, 随着距离弧源轴心偏转角度的增加, 膜层厚度逐渐减小, 以弧源轴线为中心呈对称分布; 由于出气位置的原因, 气体流动对大颗粒的运动方向产生一定的牵引作用, 造成正夹角沉积的 TiN 薄膜大颗粒数目增加, 引起表面缺陷的增加。

2) 靠近弧源中心位置获得的膜层硬度最大, 可达到 18580 MPa, 相比于基体 3540 MPa, 提高了 4 倍。

3) 由于靠近弧源中心位置获得膜层最厚, 其腐蚀电位也最高, 随着厚度的减小以及膜层表面缺陷的增加, 其抗腐蚀能力也逐渐减弱。

参考文献 References

- [1] Liu Tianwei (刘天伟), Xian Xiaobin (鲜晓斌), Wu Sheng (武胜) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(9): 1437
- [2] Huang Yuanlin (黄元林), Ma Shining (马世宁), Li Changqing (李长青) et al. *Journal of Materials Engineering* (材料工程)[J], 2004(5): 23
- [3] Hsu C H, Chen M L, Lai K L. *Mat Sci Eng A*[J], 2006, 421(1~2): 182
- [4] Shi Xinwei (史新伟), Li Chunming (李春明), Qiu Wanqi (邱万起) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(7): 1227
- [5] Xu Xiangrong (徐向荣), Huang Nacan (黄拿灿), Lu Guohui (卢国辉) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2005, 30(7): 40
- [6] Chen Zhaoping (陈朝平), Zhu Chang (朱昌), Guo Rui (郭芮). *Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2006, 26(3): 228
- [7] Daalder J E. *J Phys D: Appl Phys*[J], 1976, 9(16): 2379
- [8] Tay B K, Z W Zhao, Chua D H C. *Mat Sci Eng R*[J], 2006, 52(1~3): 1
- [9] Poirier D M, Lindfors P A. *J Vac Sci Tech A*[J], 1991, 9(2): 278
- [10] Vershinin N, Straumal B, Gust W. *J Vac Sci Tech A*[J], 1996, 14(6): 3252
- [11] Fuchs H, Mecke H, Ellrodt M. *Surf Coat Tech*[J], 1998, 98(1~3): 839
- [12] Tuma DT, Chen C L, Davies D K. *J Appl Phys*[J], 1978, 49(7): 3821
- [13] Mi Qian (弥谦), Cai Changlong (蔡长龙), Ma Weihong (马卫红) et al. *Vacuum*(真空)[J], 2006, 43(1): 43

- [14] Fuchs H *et al.* *Surf Coat Tech*[J], 2001, 142~144: 655 315
- [15] Chen Y M, Yu G P, Huang J H. *Corrosion*[J], 2002, 58(10): 846 [18] Chen B F, Pan W L, Yu G P *et al.* *Surf Coat Tech*[J], 1999, 111(1): 16
- [16] Chen Y M, Yu G P, Huang J H. *Surf Coat Tech*[J], 2002, 150(2~3): 309 [19] Shi Xinwei (史新伟), Li Xingrui (李杏瑞), Qiu Wanqi(邱万起) *et al.* *Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2006, 26(4): 330
- [17] Arata Y, Ohmori A, Li C J. *Thin Solid Films*[J], 1988,156:

Uniformity of Thickness and Surface Properties of TiN Films Deposited by Vacuum Arc

Wei Yongqiang, Gong Chunzhi, Tian Xiubo, Yang Shiqin

(State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: During vacuum arc deposition processes, non-uniformity of thickness and surface properties of deposited films may be induced due to the line-of-sight of vacuum arc plasma. In this paper TiN films were deposited on AISI201 stainless steel horizontally located in front of the arc source and the uniformity of macroparticle, film thickness and surface properties is focused on. The phase structure, surface morphology and corrosion-resistance were analyzed by XRD, SEM and electrochemical method. The frictional behavior of uncoated and coated stainless steel was evaluated by pin-on-disk tribometer. The scratch test and micro indenter were utilized to determine the adhesion and hardness of TiN films. The experimental results have demonstrated that TiN film deposited at center site possesses maximal hardness, highest corrosion-resistance and largest thickness. In contrast the TiN films at angle of 20° display minimal thickness and hardness. There are more macroparticles on films deposited at positive angles leading to weak corrosion-resistance. This may be attributed to the force of gas flow induced by pumping system. The friction coefficient and adhesion of TiN films at central site are larger compared to those at other sites.

Key words: cathodic vacuum arc deposition; hardness; TiN; friction wear; electrochemical corrosion

Biography: Wei Yongqiang, Candidate for Ph. D., State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86418784, E-mail: weiyongqiang@gmail.com; Corresponding Author: Tian Xiubo, E-mail: xiubotian@163.com