

真空阴极离子镀膜法制备 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜

李福球^{1,2}, 洪瑞江², 余志明¹, 代明江², 林松盛²

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

[摘 要] 过去,在不锈钢上沉积 10 μm 以上多元多层软硬交替 Ti/TiN/Zr/ZrN 厚膜用以提高材料耐腐蚀性能的报道不多。采用阴极电弧离子镀结合脉冲偏压的方法制备了厚度达 15 μm 的 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜。运用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、显微硬度计、划痕仪等考察了多层膜的形貌、厚度、相组成、硬度以及膜/基结合力,并利用电化学方法评价了基体、单层 TiN 薄膜以及多层膜的电化学腐蚀性能。结果表明:制备的 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜界面明晰、结构致密、晶粒细小;膜/基结合力大于 70 N,显微硬度达 28 GPa;多层膜比单层 TiN 膜在提高 1Cr11Ni2W2MoV 基体的抗腐蚀能力方面具有更显著的作用。

[关键词] 离子镀; Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜; 显微结构; 耐腐蚀性

[中图分类号] TG 174.444 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-1560(2009)10-0017-03

0 前言

直升飞机在沙尘、海洋环境中飞行时,其部件特别是压气机叶片很容易被冲蚀和腐蚀。为了达到理想的防护效果,压气机叶片抗冲蚀涂层既要具备足够的硬度和韧性,又要具备优良的抗冲蚀和耐腐蚀性能^[1]。

TiN、ZrN 等硬质膜层具有硬度高、耐磨损、耐腐蚀和耐高温等特点,因而在实际工程中得到了广泛应用^[2,3]。由于膜层内应力的影响,膜/基结合强度随膜厚的增加而下降,以致常用的单层 TiN 或 ZrN 膜层厚度一般不能超过 8 μm ^[4],而对于耐腐蚀膜层,有时要求其膜层更厚,以便能完全包覆沉积过程中存在的液滴、微孔等缺陷,提高基材的抗腐蚀性能。

国内外已在不锈钢基体上沉积二元或多元氮化物硬质膜层,提高了材料耐磨和耐蚀性能^[5-7],但在沉积多元多层软硬交替 Ti/TiN/Zr/ZrN 厚膜(膜厚大于 10 μm)、提高压气机不锈钢叶片耐蚀性方面却少有报道。

本工作采用真空阴极电弧沉积技术,结合脉冲偏压,利用多靶位阴极电弧沉积主体设备,在不同靶位装上各种靶材,制备多元多层软硬交替的 Ti/TiN/Zr/ZrN 厚膜,研究了其显微结构和耐腐蚀性能。

1 试验

1.1 试样制备与设备

基材分别选用尺寸为 10 mm × 10 mm × 8 mm 的 1Cr11Ni2W2MoV 不锈钢和 Si 片,经研磨、抛光以及超声清洗等预处理,沉积前用 -1 000 V 偏压进行离子轰击清洗。

采用 AS700DTX 型自动控制多弧离子镀膜机制膜,炉内分 3 列共装 12 个圆形靶材,分别为 4 个 Cr 靶、4 个 Ti 靶和 4 个 Zr 靶,靶材纯度均为 99.9%。选用纯度均为 99.999% 的氢气、氮气和氩气。开始镀膜前开启 Cr 靶,沉积 1 层金属 Cr 作为过渡层,以提高膜层与基体之间的结合强度。通过调节 N_2 流量,依次启动 Ti 靶和 Zr 靶,沉积 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜。以 Ti/TiN/Zr/ZrN 4 层结构为 1 个周期,通过计算机程序自动控制,重复相同的工艺沉积多个周期,获得多元多层软硬交替的 Ti/TiN/Zr/ZrN 膜。主要沉积参数:沉积温度 300 ~ 350 $^{\circ}\text{C}$,偏压 -200 ~ -100 V, N_2 压强 0.5 ~ 1.0 Pa,靶电流 80 ~ 100 A,1 个周期内金属层沉积 5 min,氮化物层沉积 10 min。

1.2 测试方法

采用 LEO 1530 VP 型场发射扫描电镜和 JEOL JSM-5910 型扫描电镜观察膜层形貌与结构。利用 Philips Xpert MPD 型 X 射线衍射仪分析薄膜相组成。采用 MD-5 型努氏硬度计测量膜层显微硬度,载荷 0.25 N,保载 15 s,每个试样测量 10 个数据点,每个数据点测量 3 次,取

[收稿日期] 2009-04-15

[通信作者] 李福球,硕士,电话:020-37239039, E-mail: steve_lee@163.com

平均值。采用 HH-3000 薄膜结合强度划痕试验仪测试膜/基结合强度,最大载荷 100 N,加载速度 100 N/min,划痕速度 5 mm/min,划痕长度 5 mm,每个试样做 3 次划痕试验。电化学测量在 CHI650C 电化学工作站上进行,采用三电极体系,工作电极为待测试样,控制工作表面为 1 cm^2 ,非工作表面用环氧树脂密封,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极,腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液,电位扫描范围为 $-0.8 \sim 0.5\text{ V}$,扫描速率为 1 mV/s 。

2 结果与分析

2.1 薄膜形貌

图 1a 是 1Cr11Ni2W2MoV 基材上沉积 18 个周期的 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的表面形貌,可以看出:多层膜的表面较为平整、致密;膜层表面分布有一些色浅、大小不等的球形颗粒,这是阴极电弧离子镀沉积工艺存在的“液滴”造成的。图 1b 是 1Cr11Ni2W2MoV 基材上沉积 18 个周期的 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的截面形貌,可以看到:Ti/TiN/Zr/ZrN 4 层结构为 1 个周期,截面显示有 18 个周期,每个周期厚 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 左右,总膜约厚 $15\text{ }\mu\text{m}$,其中暗处为 Ti/TiN 层,亮处为 Zr/ZrN 层;同时有液滴的痕迹,大的可以贯穿几个周期的膜厚。采用多层结构可以将液滴包覆,这对提高膜层的耐腐蚀性非常重要^[8]。图 1c 是 Si 片上沉积 3 个周期的多层膜截面形貌,可以看出:多层膜在 1 个周期内,层与层之间界面明晰,各层薄膜呈柱状生长方式。在多层膜调制周期中,金属层的存在会阻断氮化合物层柱状晶的生长,从而限定晶粒的生长。图 1d 是 Si 片上沉积 2 h 得到的 TiN 单层薄膜的截面形貌,可以看出:对于单层 TiN 薄膜,随着沉积时间的增加,细小的晶粒合并成大

的晶粒,并以柱状的方式生长。与图 1d 相比,图 1c 中的多层膜由于采用多层结构,金属层的插入有效地阻断了柱状晶的进一步长大,达到了细化晶粒、减少穿透性针孔的作用。

2.2 多层膜的相组成

图 2 为 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的 X 射线衍射谱。由图 2 可知,多层膜中主要存在 ZrN 和 TiN 2 个相,含少量的 Zr 和 Ti 相,其中 ZrN 与 TiN 均为面心立方结构。

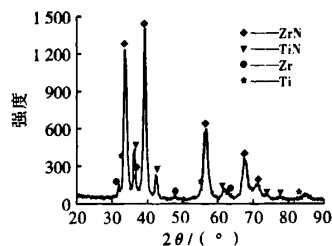


图 2 多层膜的 X 射线衍射谱

2.3 硬度与结合强度

图 3 是 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜与 TiN、ZrN 单层薄膜的显微硬度。由图 3 可知,单层 TiN 薄膜的显微硬度在 $2\ 000 \sim 2\ 300\text{ HV}$ 之间;单层 ZrN 薄膜的显微硬度在 $2\ 400 \sim 2\ 700\text{ HV}$ 之间;多层膜的硬度在 $2\ 800 \sim 3\ 100\text{ HV}$ 之间,高于单层 TiN 和 ZrN 薄膜的硬度。

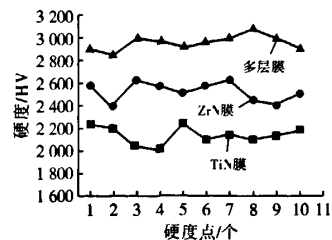


图 3 多层膜与单层 TiN、ZrN 薄膜的硬度对比

多层膜硬度的提高可能是由于金属层的插入细化了膜层的晶粒而引起的。当多层膜的调制周期在微米尺度范围时,多层膜的硬度提高机制是 Hall-Petch 效应^[9]。

图 4 为 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜的声信号曲线。由图 4 可以看出,多层膜与基体结合良好,结合力超过 70 N。图 5 为划痕的形貌,与图 4 相对应,当压头在试样表面从左到右匀速滑动时,在划痕的末端,膜层开始脱落,此时产生声信号。

2.4 腐蚀性能

图 6 为多层膜、单层 TiN 薄膜和 1Cr11Ni2W2MoV 基材在 3.5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线。表 1 为图 6

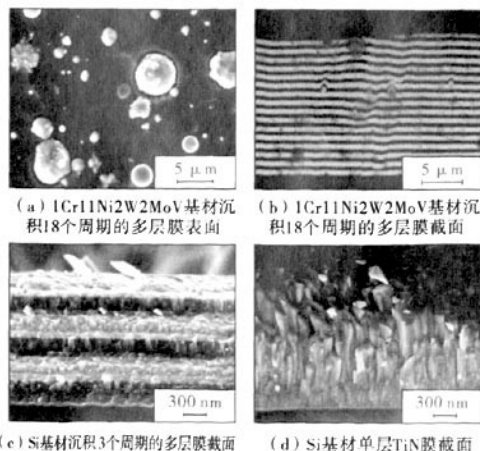


图 1 膜层的 SEM 形貌

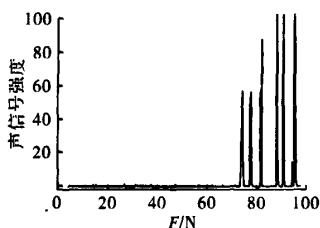


图4 声信号曲线



图5 划痕形貌

Tafel 曲线经电化学工作站软件拟合得到的自腐蚀电位和自腐蚀电流密度。

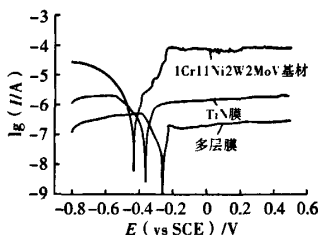


图6 多层膜、单层 TiN 薄膜和基材的 Tafel 曲线

表1 多层膜、单层 TiN 薄膜和基材的
自腐蚀电位和自腐蚀电流密度

试样	E_{corr}/V	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
基材	-0.437	5.85×10^{-7}
TiN 膜	-0.361	1.91×10^{-7}
多层膜	-0.260	4.85×10^{-8}

由图6和表1可以看出:在1Cr11Ni2W2MoV 基材上镀 TiN 涂层后,自腐蚀电位上升,自腐蚀电流密度变小,对基体起到了保护作用。在腐蚀介质中,TiN 涂层基本上不发生化学反应,对基体的保护作用近似于一种机械阻挡作用^[10]。材料失效来自于涂层微孔下基材的腐蚀,只有当腐蚀介质透过涂层到达金属基体表面并积累一定量时,腐蚀才得以发生。涂层的微观缺陷以及侵蚀性离子在缺陷处的传输行为是影响材料腐蚀的主要因素。与1Cr11Ni2W2MoV 基材相比,镀 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜后,自腐蚀电位升高 177 mV,自腐蚀电流密度约降低了1个数量级。与单层 TiN 薄膜相比,在1Cr11Ni2W2MoV 不锈钢基材上镀Ti/TiN/Zr/ZrN多层膜后,其自腐蚀电位上升近 100 mV,自腐蚀电流密度变小,表明多层结构的膜层比单层结构的 TiN 膜层在提高基体抗腐蚀能力方面具有更显著的作用。这可能是由于多层结构降低了膜层的

内应力,得到了比单层薄膜更厚的膜层,厚度的增加延长了侵蚀性离子的传输路径,从而对基体材料起到了保护作用;另一方面可能是由于多层膜结构的界面增多,不同膜层的交错生长有利于隔断微孔、裂纹等缺陷,堵塞了侵蚀性离子的传输路径,从而达到保护基体材料的目的。

3 结 论

(1)采用阴极电弧离子镀工艺成功制备了大厚度的 Ti/TiN/Zr/ZrN 多层膜,膜层之间界面明晰,膜层晶粒细小、结构致密。

(2)膜基结合性能良好,结合力大于 70 N,显微硬度在 2 800 ~ 3 100 HV_{0.25 N} 之间。

(3)多层膜中主要存在 ZrN 和 TiN 相,含有少量的 Zr 和 Ti。

(4)Ti/TiN/Zr/ZrN 多层厚膜比单层 TiN 膜层提高 1Cr11Ni2W2MoV 基体抗腐蚀能力的作用更显著。

[参 考 文 献]

- [1] 吴小梅,李伟光,陆 峰,等. 压气机叶片抗冲蚀涂层的研究及应用进展[J]. 材料保护,2007,40(10):54~57.
- [2] Vetter J. Vacuum arc coatings for tools: potential and application[J]. Surf and Coat Technol, 1995, 76/77: 719~724.
- [3] Zhitomirsky V N, Grimberg I, Boxman R L, et al. Vacuum arc deposition and microstructure of ZrN - based coatings [J]. Surf and Coat Technol, 1997, 94/95:207~212.
- [4] 闻立时,黄荣芳. 离子镀膜硬质薄膜技术的最新进展和展望[J]. 真空,2000(1):1~11.
- [5] Yang Q, Seo D Y, Zhao L R, et al. Erosion resistance performance of magnetron sputtering deposited TiAlN coatings [J]. Surf and Coat Technol, 2004, 188/189:168~173.
- [6] Li Y, Qu L, Wang F H. The electrochemical corrosion behavior of TiN and (Ti, Al)N coatings in acid and salt solution[J]. Corrosion Science, 2003, 45(7): 1 367~1 381.
- [7] Lang F Q, Yu Z M. The corrosion resistance and wear resistance of thick TiN coatings deposited by arc ion plating [J]. Surf and Coat Technol, 2001, 145(1): 80~87.
- [8] 李成明,孙晓军,张 勇,等. 电弧离子镀薄膜中的颗粒尺寸及其影响的扫描电镜观察[J]. 电子显微学报, 2004,23(3):252~256.
- [9] Wen L S, Huang R F, Guo L P, et al. Microstructure and mechanical properties of metal/ceramic Ti/TiN multilayers[J]. J Magnetism and Magnetic Mat, 1993, 126(1):200~202.
- [10] 李 瑛,屈 力,王福会,等. TiN 涂层电化学腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2003,23(2):65~69.

[编辑:郑 霞]

真空阴极离子镀法制备Ti/TiN/Zr/ZrN多层膜

作者：[李福球](#)，[洪瑞江](#)，[余志明](#)，[代明江](#)，[林松盛](#)
作者单位：[李福球](#)(中南大学材料科学与工程学院, 湖南, 长沙, 410083; 广州有色金属研究院, 广东, 广州, 510651)，[洪瑞江](#), [代明江](#), [林松盛](#)(广州有色金属研究院, 广东, 广州, 510651)，[余志明](#)(中南大学材料科学与工程学院, 湖南, 长沙, 410083)
刊名：[材料保护](#) **ISTIC PKU**
英文刊名：[MATERIALS PROTECTION](#)
年，卷(期)：2009, 42(10)
被引用次数：1次

参考文献(10条)

1. [Wen L S;Huang R F;Guo L P](#) [Microstructure and mechanical properties of metal/ceramic Ti/TiN nadtilayers](#) 1993(01)
2. [李成明;孙晓军;张勇](#) [电弧离子镀薄膜中的颗粒尺寸及其影响的扫描电镜观察](#)[期刊论文]-[电子显微学报](#) 2004(03)
3. [李瑛;屈力;王福会](#) [TiN涂层电化学腐蚀行为研究](#)[期刊论文]-[中国腐蚀与防护学报](#) 2003(02)
4. [Lang F O;Yu Z M](#) [The corrosion resistance and wear resistance of thick TiN coatings deposited by arc ion plating](#) 2001(01)
5. [Li Y;Qu L;Wang F H](#) [The dectrochemical corrosion behavior of TiN and\(Ti,Al\)N coatings in acid and salt solution](#) 2003(07)
6. [Yang Q;Seo D Y;Zhao L R](#) [Erosion resistance performance of magnetron sputtering deposited TiAlN coatings](#) 2004
7. [闻立时;黄荣芳](#) [离子镀硬质薄膜技术的最新进展和展望](#)[期刊论文]-[真空](#) 2000(01)
8. [Zhitomirsky V N;Grimberg L;Boxman R L](#) [Vacuum arc deposition and microstructure of ZrN@based coatings](#) 1997
9. [Vetter J](#) [Vacuum arc coatings for tools:potential and application](#) 1995
10. [吴小梅;李伟光;陆峰](#) [压气机叶片抗冲蚀涂层的研究及应用进展](#)[期刊论文]-[材料保护](#) 2007(10)

引证文献(1条)

1. [林松盛](#), [鲍贤勇](#), [代明江](#), [崔晓龙](#), [侯惠君](#), [胡芳](#) [掺钛类金刚石膜的制备及在手表外观件上的应用](#)[期刊论文]-[真空](#) 2011(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_clbh200910006.aspx