

电弧离子镀方法制备的 Ti/TiN 多层膜的结构与耐腐蚀性能

宋贵宏, 娄 茁, 李 锋, 陈立佳

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

摘 要: 采用电弧离子镀技术, 通过周期性变换环境气氛, 在 7075Al 合金上制备了 Ti/TiN 多层膜, 并研究调制周期对多层膜的结构组成和腐蚀性能的影响。结果表明: 多层膜与铝合金衬底界面结合较好, 基本没有孔洞等缺陷。多层膜具有明显的层状特征, 层间界面清晰。多层膜中 TiN 与单层中 TiN 薄膜有着相同的晶体结构, 并存在 (111) 择优取向, 每个调制周期内的 TiN 层都呈柱状生长。随着调制周期变小, 多层膜阳极极化曲线的腐蚀电位增加, 交流阻抗谱的阻抗值增大, 容抗弧的半径也增大, 即膜层的耐腐蚀性增加。多层膜调制周期的减小使得薄膜中含有的层界面增多, 而贯穿至衬底表面的针孔等缺陷的数量将减少, 这样, 腐蚀性介质经过针孔等缺陷与衬底接触的机会变少, 这将使薄膜的抗腐蚀能力得到改善。

关键词: Ti/TiN 多层膜; 电弧离子镀; 择优取向; 耐腐蚀性

中图分类号: TB43, TG174, TG115

文献标志码: A

Structure and corrosion properties of Ti/TiN multilayers prepared by arc ion plating

SONG Gui-hong, LOU Zhuo, LI Feng, CHENG Li-jia

(School of Materials Science and Technology, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: The Ti/TiN multilayers were prepared using cathodic arc ion plating on 7075 Al alloy by periodically adjusting the environmental atmosphere, and the influence of the modulation period on their structure and corrosion properties was studied. There basically are no defects, such as pinholes, on the interface between multilayers and Al alloy substrate and the adhesion is high. The multilayers characterize the obvious layer growth and there is a clear interface between the individual layers. The TiN individual layer in multilayers has obvious (111) preferred grain orientation as same as single TiN film. The TiN individual layer in every modulation period grows in column characteristic. The corrosion potential of polarization curves, electrochemical impedance and radius of capacitive reactance increase respectively, namely, the corrosive resistance of multilayers improves, with shortening the modulation period. The corrosive resistance of the small modulation period films is improved because more interfaces reduce the chance of the contact between the corrosive solution and substrate by decreasing the quantity of penetrating pinholes and defects.

Key words: Ti/TiN multilayers; arc ion plating; preferred orientation; corrosive resistance

过渡金属氮化物如 TiN、CrN、ZrN 等具有较高的硬度、高热导率和较好的化学稳定性, 广泛应用于刀具、模具和各种减磨抗磨部件及装饰涂层。然而, 这些普通二元氮化物薄膜已不能满足现代工业越来越苛刻和复杂的使用环境。特别是在腐蚀与磨损共同存在

条件下, 薄膜不仅要求高性能而且需要优异综合性能。为了进一步提高这些二元薄膜的性能, 很多研究者^[1-5]通过“合金化”制备和研究了三元及多元薄膜, 薄膜的综合性能得到极大的改善。然而, PVD 技术(电弧离子镀、磁控溅射等)制备这些薄膜时, 不可避免存在

基金项目: 辽宁省科委博士科研启动基金资助项目(20041022); 辽宁省教育厅科技研究项目 (20092464)

收稿日期: 2010-12-02; **修订日期:** 2011-03-20

通信作者: 宋贵宏, 副教授, 博士; 电话: 024-25497101; E-mail: ghsongsut@126.com

贯通的针孔、孔隙和裂纹等结构缺陷,这使得薄膜的性能,特别是耐腐蚀性能没有预期的那么好^[6]。因为虽然金属氮化物本身的化学稳定性很好,不易遭受化学介质的侵蚀,然而,薄膜的这些结构缺陷将造成薄膜的耐蚀性能发生恶化,加剧了薄膜与衬底之间的电化学反应过程。为了减少这些缺陷,提高薄膜的耐腐蚀性,近年来,BRADY等^[7]采用对薄膜的表面进行氮化处理的方法,以减少薄膜表面的缺陷;BRAND和GENDIG^[8]、CREUS等^[9]用化学镀、HAN等^[10]用电镀Cr来阻挡由膜层缺陷引起的介质与金属衬底的电化学反应过程;LIN和DUH^[11]通过先沉积100 nm厚的多元金属薄膜,然后再沉积其氮化物,以减少薄膜中的针孔等缺陷;CHANG和WANG^[12]通过对CrN膜离子注入Nb,用Cr-Nb-N来改善薄膜的耐蚀性。CONDE等^[13]通过周期性改变氮分压获得纳米多层结构,缩小薄膜的针孔尺寸;ZHANG等^[14]、BAYON等^[15]、钟彬等^[16]和董超苏等^[17]通过沉积多层膜结构来降低缺陷密度,改善腐蚀性能。其中,利用PVD技术制备多层结构和多相结构是提高薄膜耐蚀性最有效和方便的技术。尽管人们已经对多层膜的腐蚀性进行初步研究,但大多文献主要讨论多层膜与单层膜的性能差别。目前,多层膜的调制周期对腐蚀性能的影响规律还缺少深入探讨,多层膜耐蚀性改善的微观机制还缺乏深入研究。

1 实验

实验用衬底材料为7075铝合金,加工成17 mm×14 mm×6 mm的长方形试样,采用机械研磨,最后喷砂处理。试样经丙酮溶液超声清洗后,置于真空沉积室内。实验所用薄膜是利用MIP-8-800型电弧离子镀制备的,采用99.9%Ti(质量分数)靶。沉积前,在-800 V偏压、占空比为40%下,对衬底进行离子轰击溅射清洗3 min。沉积过程中,腔体压强为0.6 Pa,占空比为20%,脉冲衬底偏压值为-150 V,电弧电压为20 V左右,电弧电流为60 A,靶与衬底的间距为20 cm。镀膜时,周期性地改变沉积环境气氛。每个周期内,在Ar气氛中保持3 min,而在N₂气氛中分别保持10、7、5、3 min时,获得不同调制周期的多层膜。4种条件下沉积时间都为90 min。薄膜的表面及横截面由S-3400扫描电镜观察,晶体结构由X射线衍射谱确定。

薄膜的极化曲线和交流阻抗谱是利用电化学综合测试仪系统进行的。测试时,试样为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极,腐蚀介质

为3.5%的NaCl溶液,温度为室温。试样在腐蚀电解质溶液中浸泡1 h后,腐蚀电位稳定后开始进行电化学腐蚀实验。线性极化的电位扫描范围为±10 mV(相对腐蚀电位),扫描速度为0.617 mV/s。交流阻抗谱的测量频率范围为10 mHz~100 kHz,扰动信号为±5 mV(相对腐蚀电位)。

2 结果与分析

2.1 沉积膜的表面形貌

图1所示为在Ar气氛中保持3 min,而在N₂气氛中分别保持10、7、5和3 min周期条件下制备的Ti/TiN多层膜表面形貌。制备时,最外层都是沉积TiN相。由图1中可以看到,4种膜的表面没有太多的区别,和其他单一的TiN膜一样,表面较粗糙,有一些大颗粒。大颗粒的产生是由于金属靶在放电蒸发过程中,金属不是以原子状态而是以液滴的形式脱离靶并运动到衬底表面,形成大颗粒。而大颗粒表面是氮化物而内部却是金属相,这会明显地降低薄膜的耐腐蚀性能。

2.2 沉积膜的横截面形貌及能谱分析

图2所示为不同时间薄膜的横截面形貌及Ti、Al和N元素的线扫描。该截面利用1% HF和9% HNO₃,90%蒸馏水(体积分数)腐蚀溶液腐蚀过的。由图2可见,薄膜与铝合金衬底界面结合较好,基本没有孔洞等缺陷;沉积膜具有明显的层状特征,亮处(TiN)和暗处(Ti)界面清晰,且随着N₂中沉积周期时间的延长,TiN层(亮层)的厚度增加。

由于保持Ar周期时间(3 min)不变,薄膜层的Ti层(暗层)的厚度基本没有变化。通过图像粗略地测量得到,在N₂分别保持10、7、5和3 min时间周期下,膜的调制周期分别约为1.5、1.1、0.9和0.7 μm。观察图2的元素线扫描发现,横截面的Ti和N元素的扫描线呈波浪状,基本上符合暗处对应Ti线的峰值,而亮处对应N线的峰值,左侧对应Al合金衬底。图3(a)和(b)所示分别为图2中(b)和(d)样品的放大图。仔细观察图3还可发现,除了层状特征明显,界面清晰外(图3(b)中间有一不规则的Ti层厚度,是由于沉积时间记错造成的),多层膜中每个TiN单层都呈柱状生长。

2.3 薄膜的晶体结构

图4所示为薄膜的XRD谱。由图4可见,每种条件下多层膜,都含有TiN和Ti两相。面心立方结构

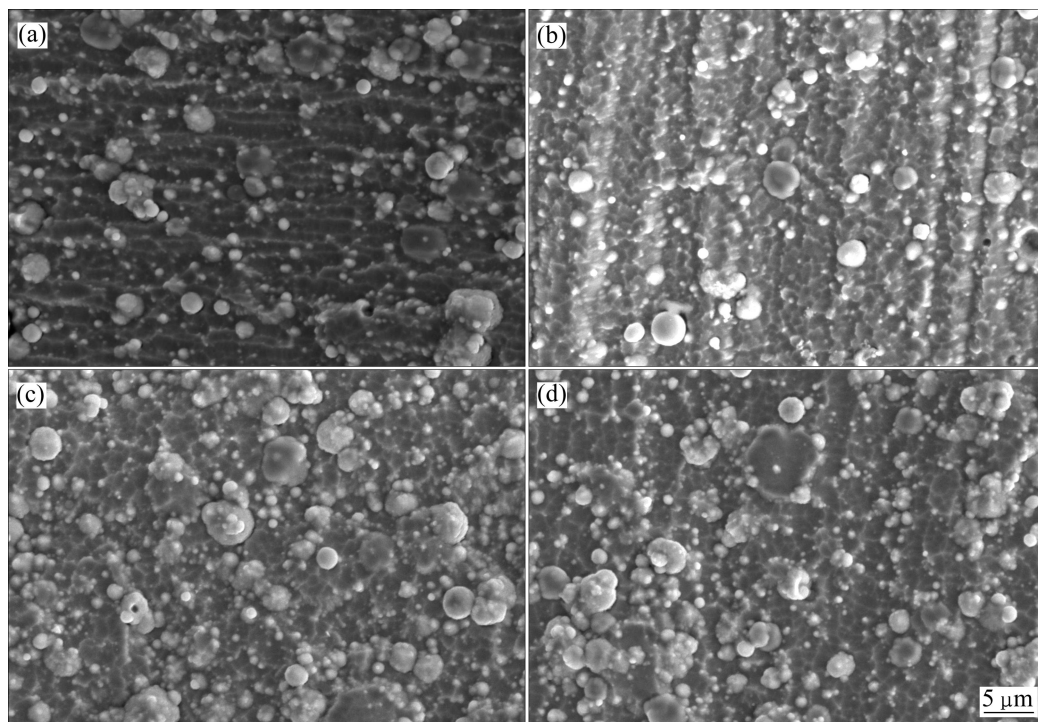


图 1 在 Ar 中保持 3 min 而在 N_2 保持不同时间下 Ti/TiN 多层膜的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of Ti/TiN multilayers in Ar for 3 min and in N_2 for different times: (a) N_2 , 10 min; (b) N_2 , 7 min; (c) N_2 , 5 min; (d) Ar, 3 min

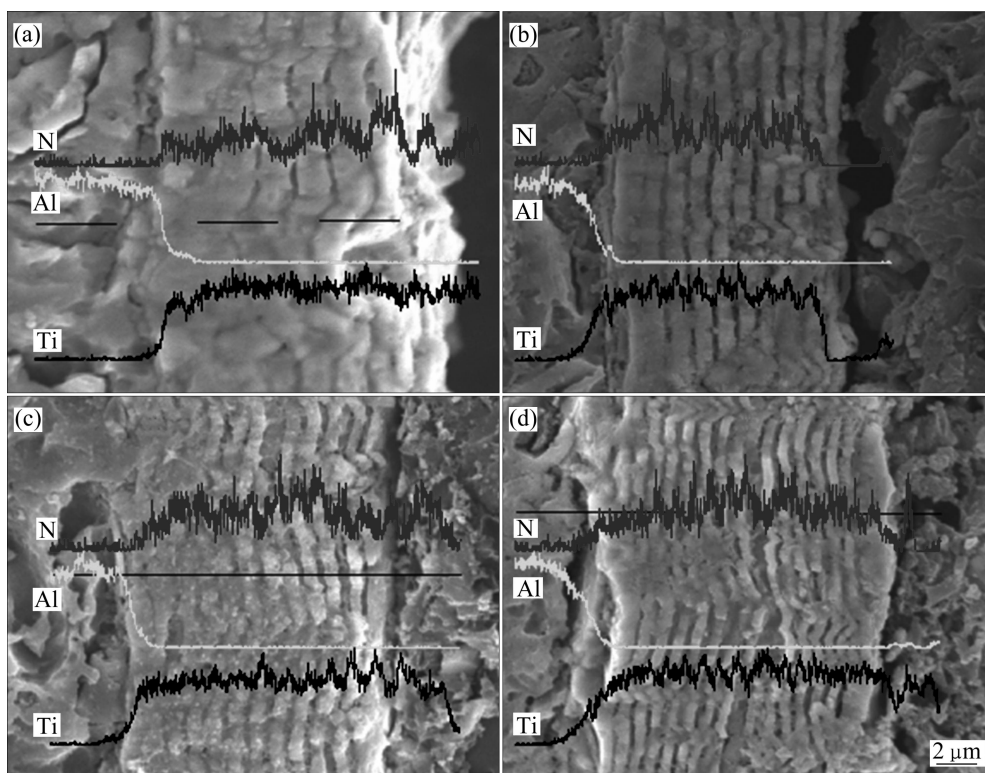


图 2 在 Ar 中保持 3 min 及 N_2 中保持不同时间下 Ti/TiN 多层膜的截面形貌和元素能谱线扫描

Fig. 2 Cross-section morphologies of growth Ti/TiN multilayers in Ar for 3 min and N_2 for different times and line scan of elements: (a) N_2 , 10 min; (b) N_2 , 7 min; (c) N_2 , 5 min; (d) Ar, 3 min

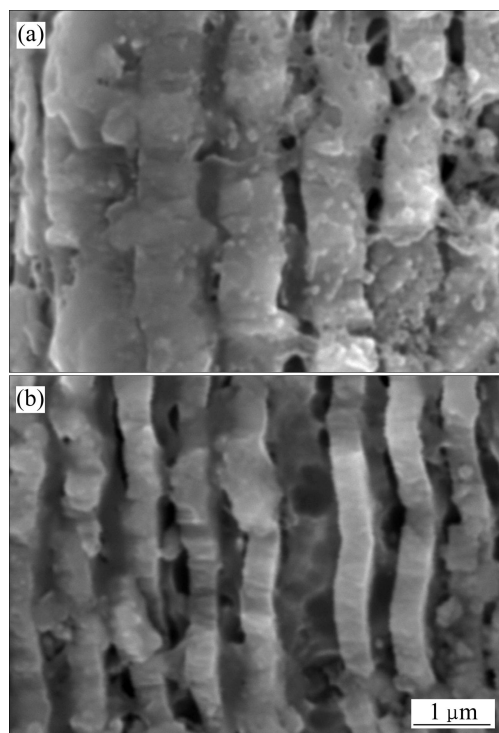


图3 图2(b)和(d)放大的横断面形貌

Fig. 3 Magnified cross-section morphologies of Figs. 2(b) and (d): (a) Fig. 2(b); (b) Fig. 2(d)

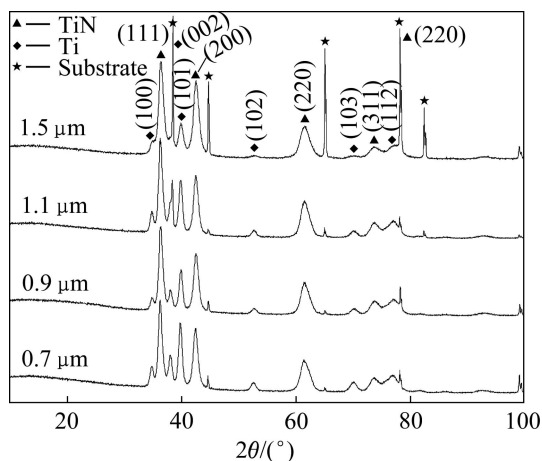


图4 多层膜的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of multilayers

的TiN相有明显的(111)、(200)、(311)和(222)晶面的衍射峰,六方结构的Ti相的(100)、(002)、(101)、(112)晶面衍射峰也很明显,这表明薄膜中含有面心结构的TiN相和六角结构的Ti相。由图4还可以发现,TiN相的(111)晶面衍射峰强度明显高于(200)晶面的衍射峰,且每个衍射峰呈漫散峰,半高宽较大。在正常TiN相PDF卡片中,(111)晶面衍射峰强度约是(200)晶面的75%,这表明,多层膜中的TiN相具有明显的(111)

晶面择优取向;由于衍射峰呈漫散宽化状,可知膜中TiN晶粒细小。六方结构的金属Ti衍射峰也比较漫散宽化,这也表明多层膜中Ti相的晶粒也很细小。观察图4还能发现,随着多层膜中TiN单层厚度由大到小变化,TiN相各衍射峰强度没有显著的变化,但金属Ti相的(002)晶面衍射峰强度逐渐减小,而(101)晶面衍射峰强度逐渐增加。这表明多层膜中TiN层厚度会影响金属Ti层生长取向。

2.4 薄膜的腐蚀性能

图5所示为不同调制周期多层膜在3.5%NaCl溶液下的阳极极化曲线。由图5可见,调制周期为1.5 μm多层膜的腐蚀电位较低约为0.84 V,而调制周期为0.9 μm和0.7 μm多层膜的腐蚀电位比较接近,其值约在0.78 V。一般认为,材料的腐蚀电位越高,材料的耐蚀性越好。这说明多层膜中调制周期对膜的腐蚀性能有影响。尽管调制周期为0.9 μm和0.7 μm多层膜的腐蚀电位相同,但还是可以看出,调制周期越小,层数越多,多层膜的耐蚀性越好。图6所示为多层膜在3.5%NaCl溶液中的电化学交流阻抗谱、Nyquist曲线和Bode曲线。由图6(a)可见,在低频端,随着多层膜调制周期由大变小,其阻抗值却依次明显增加,这表明多层膜的耐蚀性增加。由图6(b)可以看出,这3种多层膜的交流阻抗谱都有明显的单一容抗弧,而且随着调制周期由大变小,它们的容抗弧半径增加,材料容抗弧半径的增加,意味着材料腐蚀反应的电荷转移电阻在增大,即腐蚀的阻力加大。由图6(c)可以看出,这3种多层膜都出现一个时间常数,这表明该多层膜较为完整、致密,孔隙很少。图6的结果表明,多层膜的调制周期越小,层数越多,其耐蚀性越好。一般来讲,相对金属而言,金属氮化物薄膜的化学稳定性

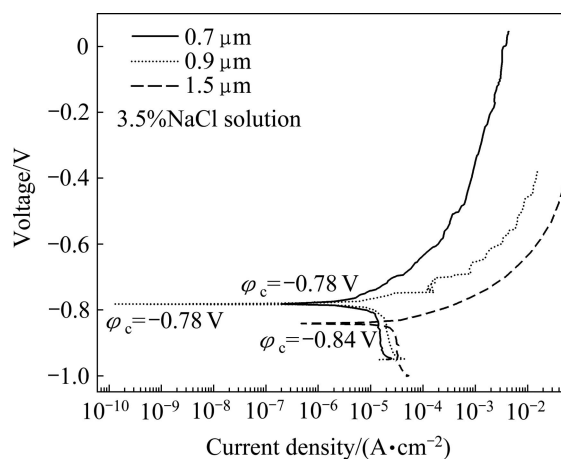


图5 多层膜的阳极极化曲线

Fig. 5 Polarization curves of multilayers

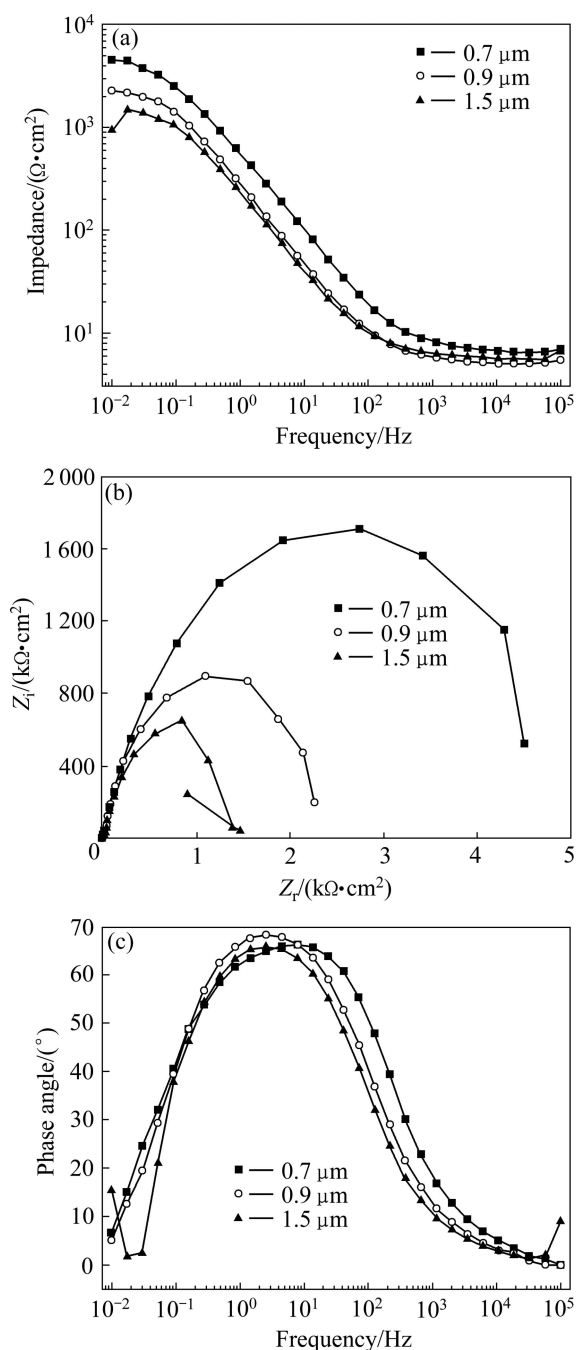


图6 3.5%NaCl 溶液中不同调制周期多层膜的电化学交流阻抗谱、Nyquist 曲线和 Bode 曲线

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra, Nyquist diagrams and bode diagrams of multilayers with different modulation periods in 3.5%NaCl solution

较好, 不易遭受化学介质的浸蚀。在腐蚀过程中, 薄膜与腐蚀介质接触表面的一些点或微小区域出现腐蚀小孔(点蚀), 而其他大部分表面不发生腐蚀或腐蚀很轻微。点蚀的出现与介质的活性阴离子(如 Cl^-)有关, 半径很小的 Cl^- 会吸附在薄膜的某些缺陷位置, 且逐渐通过这些缺陷到达金属衬底, 与衬底中的阳离子结

合成可溶性氯化物, 形成点蚀核, 并随着点蚀处金属的阳极不断溶解, 形成蚀孔。对于采用物理气相沉积方法(如离子镀和磁控溅射等)沉积的薄膜, 都不可避免地存在针孔等缺陷, 这些缺陷直接成了腐蚀介质的点蚀部位。如果针孔等缺陷从膜表面贯穿到衬底, 在腐蚀介质存在时, 就会发生电偶腐蚀, 衬底的金属材料就作为电偶腐蚀对的阳极, 而膜层作为阴极。此时, 不管薄膜材料化学稳定性如何, 衬底材料的腐蚀将变得十分明显。薄膜中针孔越多或贯穿的针孔越多, 薄膜的腐蚀就越快。多层膜的层界可以减少针孔特别是显著减少贯穿到衬底的针孔数量, 这样就减少腐蚀介质通过针孔与衬底接触的几率, 减少了介质的腐蚀几率, 增大了多层膜的耐腐蚀阻力。因此, 多层膜调制周期越小, 层数越多, 贯穿的针孔越少, 多层膜的耐腐蚀性越好。

3 结论

- 1) 利用电弧离子镀, 通过周期性变换沉积气氛可以制备出 Ti/TiN 多层膜。多层膜界面清晰, 调制周期决定于换气沉积时间。
- 2) 多层膜中 TiN 单层膜晶体结构与沉积单一膜相同, 一般存在(111)择优取向, 多层膜中每一 TiN 单层都呈柱状晶生长。
- 3) 多层膜的调制周期越小, 膜层的耐腐蚀性越好, 这是由于层界多, 阻碍腐蚀介质通过针孔与衬底的接触, 增大多层膜的抗腐蚀能力。

REFERENCES

- [1] 史新伟, 李春明, 邱万起, 刘正义. Cr 对多弧离子镀 TiN 及其复合膜(Ti,Cr)N 性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1227-1232.
SHI Xin-wei, LI Chun-ming, QIU Wang-qi, LIU Zheng-yi. Effect of Cr element on (Ti, Cr)N composite films deposited by multi-arc ion plating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(7): 1227-1232.
- [2] 马胜利, 马青松, 牛新平, 徐可为. KARVANKOVA P, VEPREK S. 射频等离子体辅助化学气相沉积 Ti-B-N 薄膜的结构与性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(12): 1985-1989.
MA Sheng-li, MA Qing-song, NIU Xin-ping, XU Ke-wei, KARVANKOVA P, VEPREK S. Tribological behavior of Ti-Si-N coatings prepared by magnetron sputtering reactive deposition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(12): 1985-1989.
- [3] 马大衍, 马胜利, 徐可为, VEPREK S. 反应磁控溅射制备

- Ti-Si-N 薄膜的摩擦磨损性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(8): 1308-1312.
- MA Da-yan, MA Sheng-li, XU Ke-wei, VEPREK S. Tribological behavior of Ti-Si-N coatings prepared by magnetron sputtering reactive deposition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(8): 1308-1312.
- [4] 聂朝胤, AKIRO A, 卢春灿, 贾晓芳. 电弧离子镀制备高硬度 Cr-Si-C-N 薄膜[J]. 金属学报, 2009, 45(11): 1320-1324.
- NIE Chao-yin, AKIRO A, LU Chun-can, JIA Xiao-fang. Cr-Si-C-N hard films prepared by arc ion deposition method[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(11): 1320-1324.
- [5] 林松盛, 代明江, 朱霞高, 李洪武, 侯惠君, 林凯生, 况敏, 戴达煌. CrTiAlCN 多元多层梯度膜的制备及其结构[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 259-264.
- LIN Song-sheng, DAI Ming-jiang, ZHU Xia-gao, LI Hong-wu, HOU Hui-jun, LIN Kai-sheng, KUANG Min, DAI Da-huang. Growth and microstructure of CrTiAlCN multi-composite thin films[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 259-264.
- [6] 万先松, 师玉英, 马军, 李海庆, 宫骏, 孙超. 电弧离子镀 CrN 涂层盐雾腐蚀行为[J]. 金属学报, 2010, 46(5): 600-606.
- WAN Xian-song, SHI Yu-ying, MA Jun, LI Hai-qing, GONG Jun, SUN Chao. Salt spray corrosion behavior of CrN coatings deposited by arc ion plating[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(5): 600-606.
- [7] BRADY M P, WEISBROD K, PAULAUSKAS I, BUCHANAN R A, MORE K L, WANG H, WILSON M, GARZON F, WALKER L R. Preferential thermal nitridation to form pin-hole free Cr-nitrides to protect proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates[J]. Scripta Materialia, 2004, 50(7): 1017-1022.
- [8] BRANDL W, GENDIG C. Corrosion behaviour of hybrid coatings[J]. Thin Solid Films, 1996, 290/291: 343-347.
- [9] CREUS J, IDRISI H, MAZILLE H, SANCHETTE F, JACQUOT P. Improvement of the corrosion resistance of CrN coated steel by an interlayer[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 107(2/3): 183-190.
- [10] HAN S, LIN J H, TSAI S H, CHUNG S C, WANG D Y, LU F H, SHIH H C. Corrosion and tribological studies of chromium nitride coated on steel with an interlayer of electroplated chromium[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133/134: 460-465.
- [11] LIN C H, DUH J G. Corrosion behavior of (Ti-Al-Cr-Si-V)_xN_y coatings on mild steels derived from RF magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(5/7): 558-561.
- [12] CHANG Yin-yu, WANG Da-yun. Corrosion behavior of CrN coatings enhanced by niobium ion implantation[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 188/189: 478-483.
- [13] CONDE A, NAVAS C, CRISTÓBAL A B, HOUSDEN J, DAMBORENEA J D. Characterization of corrosion and wear behaviour of nanoscaled e-beam PVD CrN coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 2690-2695.
- [14] ZHANG Q, LENG Y X, QI F, TAO T, HUANG N. Mechanical and corrosive behavior of Ti/TiN multilayer films with different modulation periods[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2007, 257: 411-415.
- [15] BAYÓN R, IGARTUA A, FERNÁNDEZ X, MARTÍNEZ R, RODRÍGUEZ R J, GARCÍA J A, FRUTOS A de, ARENAS M A, DAMBORENEA J de. Corrosion-wear behaviour of PVD Cr/CrN multilayer coatings for gear applications[J]. Tribology International, 2009, 42(4): 591-599.
- [16] 钟彬, 徐小连, 陈义庆, 艾芳芳, 胡绍伟, 王永, 李国卿. Cr/CrN 多层膜的结构及腐蚀性能研究[J]. 真空, 2009, 46(5): 23-25.
- ZHONG Bin, XU Xiao-lian, CHEN Yi-qing, AI Fang-fang, HU Shao-wei, WANG Yong, LI Guo-qing. Study on the microstructure and corrosion behavior of Cr/CrN multilayer thin films[J]. Vacuum, 2009, 46(5): 23-25.
- [17] 董超苏, 代明江, 邱万奇, 林松盛, 胡芳. 阴极电弧离子镀 ZrN 梯度膜和 Zr/ZrN 多层膜的腐蚀特性[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(6): 37-39.
- DONG Chao-su, DAI Ming-jiang, QIU Wan-qi, LIN Song-sheng, HU Fang. Corrosive behavior of ZrN gradient and Zr/ZrN multilayer coatings deposited by cathodic arc ion plating[J]. Electroplating & Finishing, 2009, 28(6): 37-39.

(编辑 李艳红)