

电场增强的阴极弧放电 TiCN 薄膜结构及性能研究

孔 营, 马英鹤, 李永健, 胡 健, 高峻峰, 巩春志, 田修波

(哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用一种新型的电场增强阴极弧沉积技术在 304 不锈钢表面制备了 TiCN 涂层。研究了附加电极电流对阴极弧放电特性、涂层相结构、截面形貌、耐磨性以及结合力的影响。结果表明: 附加电极的引入显著增加真空室内等离子体密度, 工件偏流提高近 100%; 只有超过一定阈值, 附加电极电流才能有效减小晶粒尺寸、提高膜层致密性, 同时也提高膜基结合力。附加电极电流为 30 A 时, 膜基结合力达到 HF1, 相对于无附加电极情况样品表面摩擦系数降低了 33%, 磨痕宽度最小, 耐磨性最好。可见电场增强阴极弧放电是一种非常有效的 TiCN 制备方法。

关键词: 电场增强; 阴极弧沉积; TiCN; 结构; 表面性能

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)04-1026-07

硬质过渡金属氮化物和碳化物由于具有高的硬度和良好的耐磨性, 能有效提高工具和机械件的摩擦学性能、降低刀具基体磨损、延长刀具的服役寿命, 因而得到了广泛应用^[1-3]。但是, TiC 涂层内应力大^[4,5], 在使用过程中易崩落; TiN 涂层硬度较低, 限制了它们的进一步应用。而 TiCN 是 TiN 和 TiC 2 种面心立方晶格嵌套形成的固溶体, 由 C 原子的固溶和析出形成的 Ti(C_{1-x}N) 薄膜, 由于复合了两者的优势, 具有高硬度、低摩擦系数和良好的耐磨性^[6,7], 在硬质薄膜应用领域得到了人们的重视。

目前制备 TiCN 一般采用多弧离子镀方法。从文献和我们实际研究结果来看, TiCN 沉积较 TiN 沉积更难, 不仅要求有较高的沉积温度, 而且膜基结合力也不高。这应该与 TiCN 的结构和镀膜过程中反应气体 (C₂H₂ 或 CH₄) 离化有关。与氮气相比, C₂H₂ 等含碳气体更容易形成自身沉积层, 这对于获得合适结构的 TiCN 是不利的。因此我们希望 C₂H₂ 等反应气体获得更高的离化率, 以便于能量流和粒子流控制, 进而获得希望的结构和性能。

为此我们提出了电场增强阴极弧离子镀制备 TiCN 的方法, 利用附加电场增加阴极弧产生电子的能量和与中性粒子的碰撞几率, 进而增加等离子体密度。利用附加电场或磁场增加反应气体等离子体密度有很多方法, 如闫少建^[8]等通过阳极层离子源对乙炔和氩气的混合气体进行离化。Li^[9]等在工件上施加脉冲负偏压同时利用外加磁场的方法, 提高气体的离化。

Vetter^[10]等人利用独立阳极的方法有效地提高了阴极弧镀膜膜层的质量。

受到 Vetter 等人研究的启发, 本实验对实验室的 8 个阴极弧/2 个条形磁控复合 PVD 设备进行改进。在真空室内安装了附加电极, 利用外部独立电源供电增强等离子体放电激励, 并利用该改进的装置进行 TiCN 薄膜的制备。利用这种新型的增强阴极弧放电方式沉积 TiCN 薄膜鲜见报道。本实验重点研究了辅加电场对等离子体增强效应、膜层结构以及力学性能的影响。

1 实 验

实验采用的阴极弧离子镀沉积系统如图 1 所示。金属靶位为 $\Phi 100$ mm 的 Ti 靶 (纯度为 99.99%), 基体材料为单晶硅 (100) 和 304 不锈钢 (0Cr18Ni9), 试样尺寸为 20 mm×20 mm×0.7 mm。样品经过除油、无水乙醇擦拭和去离子水超声清洗 10 min 后吹干, 然后装在真空室内可旋转的基片架上, 靶基距设置为 250 mm^[11]。真空室抽气至 5×10^{-3} Pa 以下, 加热基片至 350 °C, 采用偏压 -950 V 离子清洗 5 min, 再通入纯度为 99.99% 高纯 Ar 气至 1.0 Pa, 进行高压自辉光清洗 15 min。清洗结束后, 调整偏压至 -400 V, 占空比 75%, 通入纯度为 99.99% 的高纯 N₂ 至 1.1 Pa, 沉积 TiN 过渡层 10 min。然后调节氮气和乙炔流量分别为 154 和 80 cm³/min, 调节偏压为合适的参数值。沉积时间为 135 min, 基片架转速为 9 r/min。流过辅加电极上的电流分别设置为 0、10、20 和 30 A。

收稿日期: 2016-04-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51175118, U1330110)

作者简介: 孔 营, 男, 1987 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86418784, E-mail: kongying87@163.com

用美国 FEI 公司生产的 Quanta 200FEG 场发射扫描电子显微镜观察薄膜的截面形貌。采用荷兰 Panalytical 公司生产的 Empyrean 锐影 X 射线衍射仪对 TiN 薄膜进行常规 XRD (BBXRD) 分析和小角掠射 XRD (GIXRD) 分析, 掠射角度为 2°。采用 TH 320 全洛氏硬度计进行压痕试验测定膜基结合力, 压头为 120°圆锥形金刚石压头, 施加载荷为 1470 N, 载荷保持时间为 10 s。在自行研制的球-盘式摩擦磨损试验机上进行摩擦磨损试验, 使用 $\phi 6$ mm SiC 球, 载荷 50 g, 转速 50 r/min, 转动半径 3 mm。

2 结果与分析

2.1 附加电极放电增强效应

与磁控溅射等方法相比, 阴极弧放电产生的金属离子化率高、等离子体能量大, 因而膜层致密、结合力好。实际上在阴极弧放电沉积中, 真空室内反应气体的等离子体行为, 如离子能量、离子浓度等, 对膜层结构和质量也具有较大的影响。为了表征附加电极对等离子体放电的增强效应, 本实验测量了不同附加电极电流对工件偏流的影响。图 2 给出了弧流为 75 A 时不同脉冲偏压 (-100, -200, -300, -400 V) 下的基体电流波形 (其中偏压占空比为 75%)。可见, 附加电极引入后基体电流均明显大于不加附加电极时的基体电流, 基体电流分别提高了 78%、90%、95% 和 94%, 表明附加电极显著增强了真空室内的等离子体密度, 必然会使工件附近具有较高的等离子体密度, 进而可以调制粒子/能流比以及膜层的结构和性能。

真空室内引入附加电极, 改变了真空室内的电场结构。附加电极的引入, 在其附近提高了空间电位, 相对于真空室而言电位更正, 这样由阴极弧放电产生的电子就会更多地改变原来的行走路径, 飞向附加电

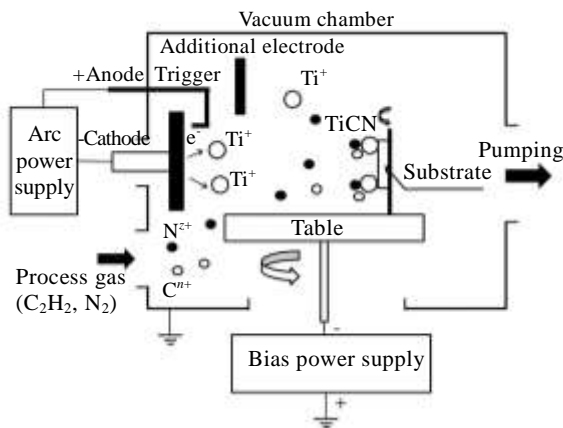


图 1 阴极弧沉积系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of cathodic arc deposition system

极区域。一方面增加了电子的能量, 另一方面, 也延长了电子的空间行程, 综合效果增加了电子和中性粒子的碰撞电离几率、提高了离子化率。

2.2 相结构分析

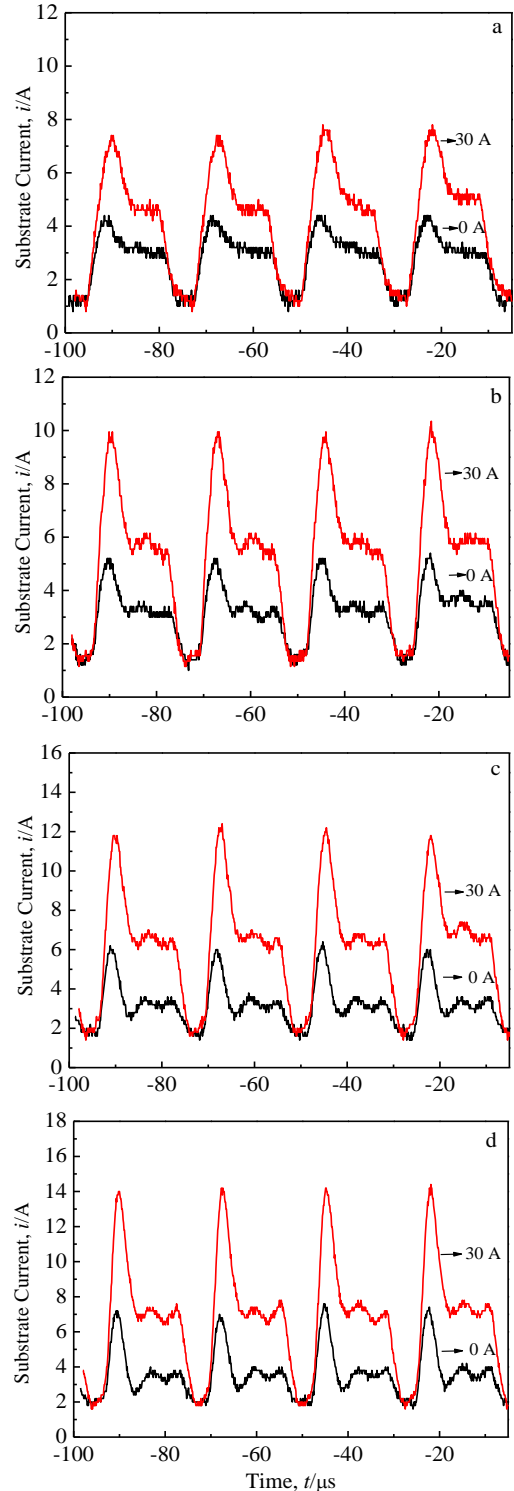


图 2 不同附加电极电流时的工件偏流效应

Fig.2 Effects of different additional electrode currents on substrate current: (a) -100 V, (b) -200 V, (c) -300 V, and (d) -400 V

图 3 为不同附加电场作用下制备的 TiCN 薄膜的 BBXRD 和 GIXRD 衍射图谱。从图 3b 可以看出，不同附加电极电流下，TiCN 薄膜都出现了明显的 (111)、(200) 和 (220) 衍射峰，随着附加电极电流的增大，TiCN 薄膜的各衍射峰增强，说明膜层结晶度变好。图 3a 可以看出，各附加电极电流时，膜层都出现了微弱的 (200) 和较强的 (220) 峰，并且沿着 (220) 面择优生长。通常情况下，膜层生长出现择优取向主要受膜层的表面能、应变能等因素的影响^[12,13]。由于 (200) 面相对比较光滑，晶粒生长所需的能量较低^[14]，而阴极弧沉积过程离子能量较大，离子和原子不易在该晶面“停留、聚集”，所以 (200) 面生长受到限制。当附加电极引入后，等离子体密度提高，粒子动能随之增加，离子轰击效应明显，基体表面的原子和离子可移动能力增强，原本不易沿膜层表面生长 (220) 面，随着入射离子能量密度的增加，出现“通道效应”，从而促使 (220) 面沿着膜层表面择优生长^[14]。

同时，膜层的晶面衍射角取向出现了向大角度偏移的现象，一方面是因为附加电极的引入，加强了气体离化，提高了空间等离子体密度。当工件处于这种高能、高密度的密集等离子体区域时，离子轰击作用相应增强，使得膜层晶格点阵产生畸变，晶面衍射角取向向大角度偏移^[15]；另一方面 TiCN 是 C 取代 N 形成的固溶体，晶格常数介于 TiN 和 TiC 之间，当原子半径较大的碳原子取代氮原子时，也易引起晶格畸变，造成衍射角向大角度偏移^[16]。

电场增强放电对膜层晶粒的大小也有影响，如图 4 所示。这里以图 3a 中 (220) 晶面衍射峰为研究对象。当附加电极电流从 0 到 10 A 时，(220) 面的半峰宽度先降低，继续增加附加电极电流，半峰宽度呈现增大的趋势，主要原因是当引入的附加电极流过的电流较小时，轰击粒子的总能量还不够大，Ti 离子不能和 C 离子发生较好的团簇作用，继续增大附加电极电流，离子束流增加明显，轰击离子总能量也随之增加，当离子总能量达到某一阈值时，Ti 离子才能“包裹”C 离子进入膜层形成尺寸较小的纳米晶^[17]。又根据 Scherer 公式：

$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

其中， D 是晶粒尺寸， B 是衍射峰的半高宽， 2θ 是衍射角， λ 是射线波长，可以计算出膜层的晶粒尺寸。可见，随附加电极电流增大，膜层的晶粒尺寸由 9.35 nm (0 A) 先增大到 9.94 nm (10 A)，再减小到 7.11 nm (30 A)，晶粒得到细化。

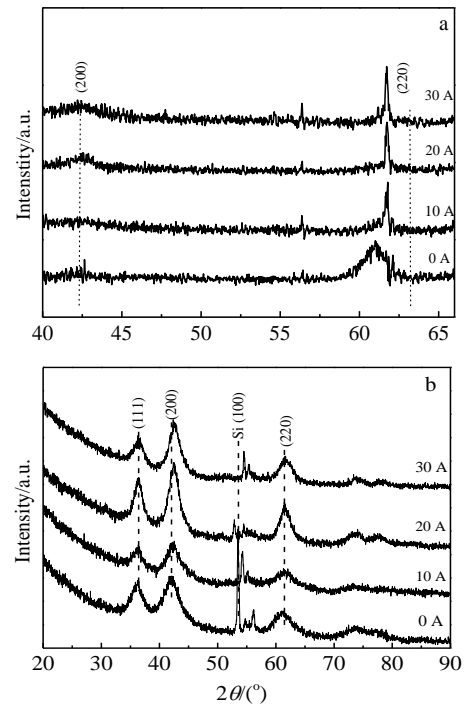


图 3 薄膜在不同模式下的衍射图谱

Fig.3 Different X-ray diffraction patterns of films: (a) BBXRD and (b) GIXRD

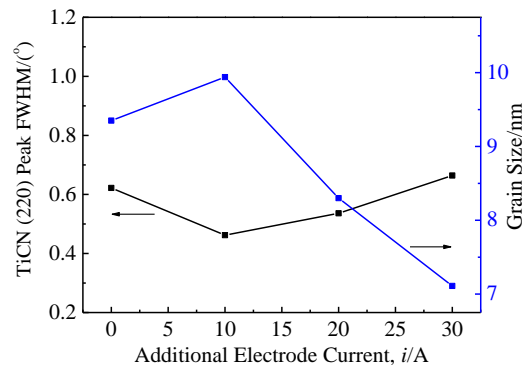


图 4 附加电极电流对半峰宽和晶粒尺寸的影响

Fig.4 Effects of additional electrode current on the FWHM of the TiCN (220) peaks and grain size

图 5 为不同附加电极电流下薄膜截面的 SEM 图像。可见，不引入附加电极时，膜层结构较为致密，当附加电极电流为 10 A 时，膜层呈现明显的柱状生长的特征，且晶粒粗大，可能是初始时附加电极电流较小，增强放电效应使工件处等离子体密度未达到某一适宜值，而沉积速率的突然增加使大量的 C 更多地是以原子态形式堆积在膜层中，导致膜层中间隙原子、孔隙较多，致密度下降；继续增大到 20 A 以后，由于离子轰击加强，“夯实效应”显著，膜层致密度增加，

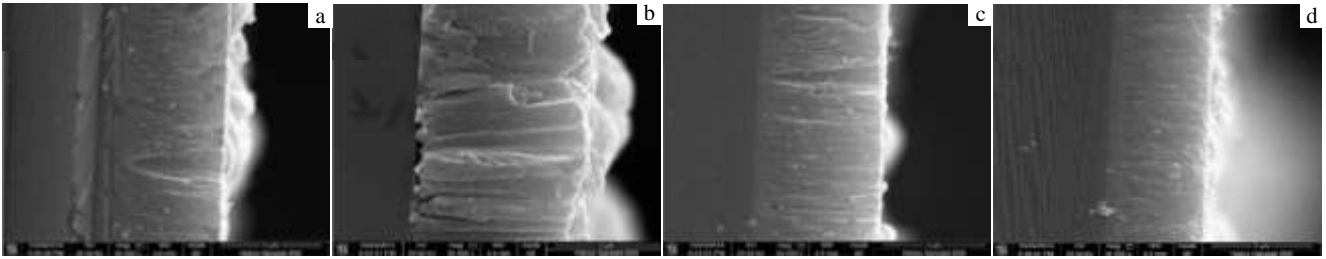


图 5 不同附加电极电流薄膜的 SEM 截面图

Fig.5 Cross-section SEM images of the films with various additional electrode currents: (a) 0 A, (b) 10 A, (c) 20 A, and (d) 30 A

但晶粒仍呈现出柱状生长的特征，且柱状特征在薄膜生长的过程中没有被打断，在垂直于薄膜生长方向，柱状结构的宽度较为均匀；当附加电极电流达到 30 A 时，膜层生长均匀、连续，致密度最优，由图 4 可知，晶粒尺寸也最小。主要的原因是工件浸没在密集的等离子体区域时，粒子轰击作用显著，而薄膜生长时，其结构易受粒子流和粒子能量的影响，因此当高能离子运动到工件表面时，流动性、扩散迁移能力以及夯实效应增强，易于生成较为致密的薄膜^[18]。

图 6 为不同附加电极电流下 TiCN 膜层的厚度，可见，变化附加电极电流对膜层厚度有着较为明显的影响。从 0 到 10 A，膜层厚度明显增加，沉积速率明显加快，主要由于附加电极的引入使得 C₂H₂ 气体离化增强，空间等离子体密度较高，到达基体的金属离子和离化的 C、N 离子增加，同时激发态的中性含 C 粒子沉积效应也较大；继续增大附加电极电流，膜层厚度反而呈现降低的趋势，主要由于此时离子轰击密实效应显著，从而降低了膜层中的空位，致密度提高，而且较高的等离子体密度使得基体处溅射效应明显。

2.3 结合力

图 7 为样品采用 TH320 全洛氏硬度计进行压痕试验测定膜基结合力后表面形貌（载荷为 1470 N）。与压痕结合力标准图 VDI 3198^[19]对比，发现当附加电极电流在 0 和 10 A 时，薄膜均出现了明显的剥落，附加

电极电流 0 A 时薄膜结合力等级为 HF5；采用附加电极电流 10 A 时薄膜结合力等级反而降为 HF6。附加电场激励，一方面激发了 C₂H₂ 离化，另外也伴生了大量的激发态含 C 粒子，这些粒子同时也进入薄层，结合膜层粗糙、膜基结合力较差；在附加电极电流 20 和 30 A 时，沿压痕边缘没有出现环状裂纹和露点，等级为 HF1。附加电场提高了工件周围等离子体密度，大束流的离子轰击效应明显；而且有研究表明，高能流有助于减少膜层应力。另外也有报道：在合适的条件下碳在薄膜中存在 sp² 键结构，这种非晶相可以缓解

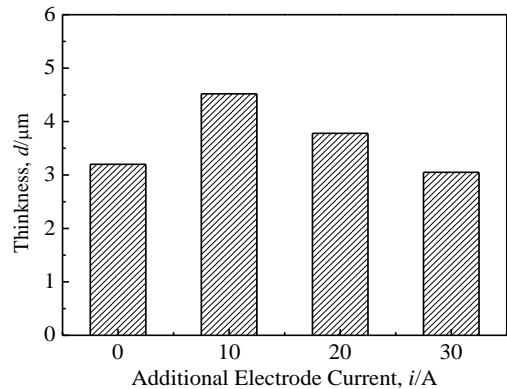


图 6 不同附加电极电流下的膜层厚度

Fig.6 Film thicknesses of deposited films with various additional electrode currents

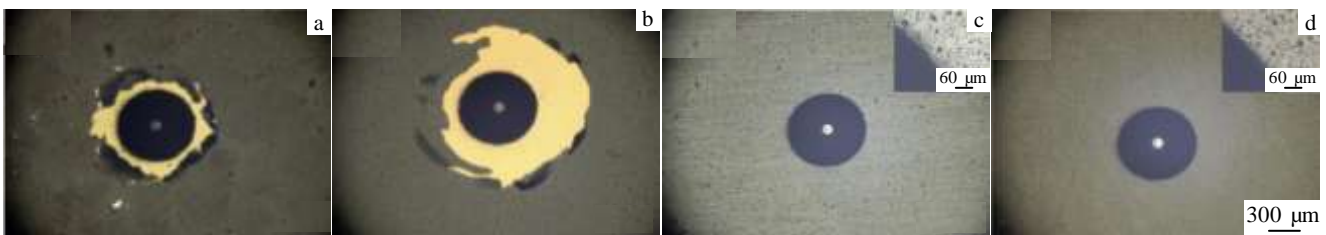


图 7 不同附加电极电流下薄膜结合力形貌图

Fig.7 Surface morphologies of deposited films after indentation with various additional electrode currents: (a) 0 A, (b) 10 A, (c) 20 A, and (d) 30 A

薄膜本身的内应力，增强薄膜的韧性，有效阻止裂纹的扩展，从而降低了裂纹形成的可能性^[20]。综合结果薄膜和基体有较强的结合力。

2.4 摩擦学行为

图8为薄膜的摩擦系数随时间的变化曲线。所有摩擦系数的变化可以分为2个阶段：在第1个阶段，摩擦系数先急剧上升到达一个高点，而且起伏较大，膜层可能受在初始磨损阶段崩裂产生的碎片堆积的影响^[21]；然后逐渐降低，最后到达一个相对稳定的状态，而且曲线相对平滑^[22]。当附加电极电流为0和10 A时，膜层的摩擦系数较大，由于膜层表面粗糙度较大，所以曲线呈现出了高低起伏“山峦状”特征，波动较大；继续增大附加电极电流，薄膜的摩擦系数呈现逐渐降低的趋势，而且曲线比较平稳，表明膜层表面较为光滑^[23,24]，当附加电极电流达到30 A时，摩擦系数最低 ($\mu=0.36$)，相比不加附加电极，摩擦系数降低了33%。

较大的附加电极电流，导致工件附近的电场强度以及电场分布范围随之增大，气体离化率提高，工件处等离子体密度较大，使更多的激发态的 C^{z+} 进入膜层，又在阴极弧沉积过程中，由于较快的沉积速率，当碳固溶到TiN晶格内时，TiCN膜层中也更易出现a-C结构^[25]，而C元素的加入对TiCN膜层的摩擦性能影响较大，在发生磨损时，固溶在TiN晶格中的饱和碳可能以DLC或类石墨结构的形态析出至晶界处，形成了nc-TiN/a-C结构，有较好的自润滑效应^[15]。

图9为TiCN膜层摩擦磨损试验后的磨痕宽度，可见当附加电极电流较小（附加电极电流0和10 A）时，薄膜的磨痕宽度较宽，在磨痕处膜层有轻微的剥落，磨痕两侧存在磨屑；当附加电极电流增加到20和30 A

时，薄膜的磨痕宽度较小，尤其是30 A时磨痕宽度最小。图10为TiCN膜层摩擦磨损试验后的磨痕处背散射电子像，可见所有样品磨痕表面背散射电子像均没有出现颜色变化，根据背散射电子衬度原则^[26]，表明膜层成分具有同一性，即膜层均没有出现漏底现象。

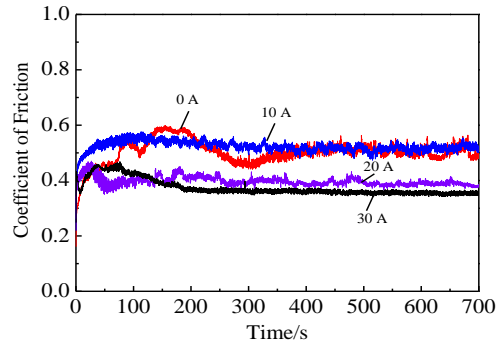


图 8 TiCN 膜层摩擦系数随时间的变化曲线

Fig.8 Time-dependent friction coefficient of TiCN film

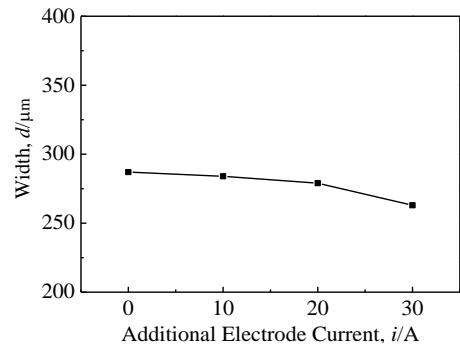


图 9 不同附加电极电流下 TiCN 膜层的磨痕宽度

Fig.9 Wear Width of TiCN films with various additional electrode currents

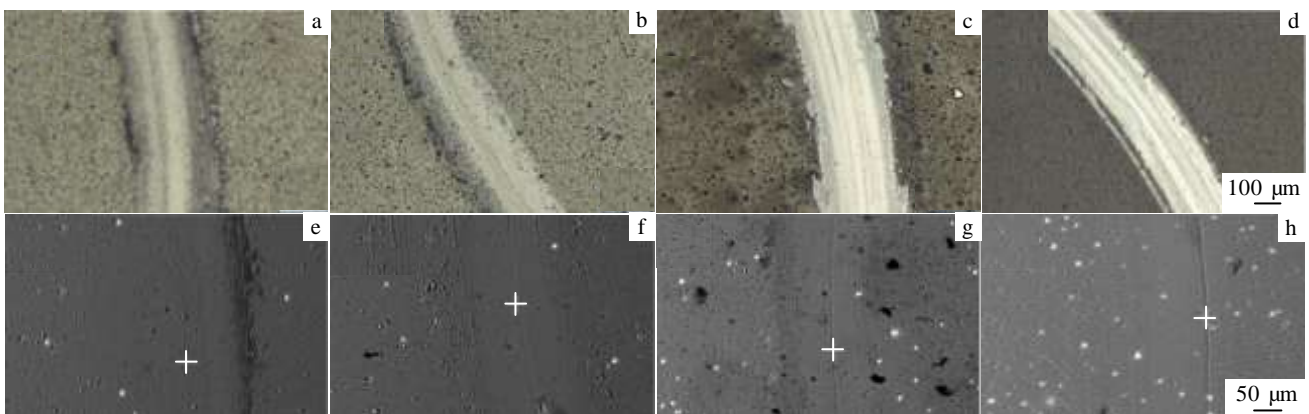


图 10 不同附加电极电流下 TiCN 膜层的背散射电子像

Fig.10 Back scattering electron images of TiCN films with various additional electrode currents: (a, e) 0 A, (b, f) 10 A, (c, g) 20 A, and (d, h) 30 A

当发生磨损时, 在磨球和膜层中间可能生成了转移膜^[27], 这种转移膜的存在一方面阻断了膜层和磨球的接触, 同时又可以作为一个润滑层, 对承载加载和减磨润滑起到积极的作用。

3 结 论

1) 采用电场增强辅助阴极弧放电的方式, 有效增强了真空室内空间等离子体密度, 工件偏流明显增加。

2) 附加电极的引入对 TiCN 膜层的微观结构、致密度有明显的影响, 而且附加电极电流大小存在一个合适的值。附加电极电流只有超过一定阈值才会显示积极的作用。

3) 附加电极的引入有效改善了 TiCN 膜层的摩擦学性能。与无附加电极情况相比, 附加电极电流为 30 A 时的样品摩擦系数降低了 33%, 同时磨痕宽度也最小, 耐磨性最好。

参考文献 References

- [1] Cai H W, Gao Y, Yuan L *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(5): 1084
- [2] Goršćak Đ, Panjan P, Čekada M *et al.* *Surface Engineering* [J], 2007, 23(3): 177
- [3] Gerth J, Larsson M, Wiklund U *et al.* *Wear*[J], 2009, 266(3): 444
- [4] Shao Xiao(邵 宵), Zhu Chang(朱 昌), Liang Haifeng(梁海峰). *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2008, 28(S1): 62
- [5] Pan Yingjun(潘应君), Hu Bing(胡 兵), Bie Lifang(别利芳) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2010, 35(12): 48
- [6] Zhang H, Tang S W, Yan J H *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2007, 25(5-6): 440
- [7] Zhang Lin, Lin Guoqiang, Ma Guojia *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(S2): 83
- [8] Yan Shaojian(闫少建), Lin Baozhu(林宝珠), Fu Dejun(付德君). *Chinese Patent*, CN 103266306 A[P], 2013
- [9] Li H K, Hu J, Lin G Q *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2010, 28(4): 544
- [10] Vetter J, Burgmer W, Perry A J. *Surface and Coatings Technology*[J], 1993, 59(1-3): 152
- [11] Chang C L, Chen Y W. *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 205(S1): 1
- [12] Pelleg J, Zevin L Z, Lungo S *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1991, 197(1): 117
- [13] Greene J E, Sundgren J E, Hultman L *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 1995, 67(20): 2928
- [14] Ma C H, Huang J H, Chen H. *Thin Solid Films*[J], 2004, 446(2): 184
- [15] Huang Meidong(黄美东), Lin Guoqiang(林国强), Dong Chuang(董 闯) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(5): 510
- [16] Cheng Y H, Browne T, Heckerman B. *Vacuum*[J], 2010, 85(1): 89
- [17] Zhang L, Ma G J, Ma H *et al.* *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*[J], 2014, 333: 1
- [18] Rosen J, Schneider J M, Anders A. *Applied Physics Letters*[J], 2006, 89(14): 141 502
- [19] Vidakis N, Antoniadis A, Bilalis N. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2003, 143-144: 481
- [20] Zhang S, Sun D, Fu Y Q *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 198(1-3): 74
- [21] Li J L, Zhang S H, Li M X. *Applied Surface Science*[J], 2013, 283: 134
- [22] Wu G Z, Ma S L, Xu K W *et al.* *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surface, and Films*[J], 2012, 30(2): 021 501
- [23] Pu Jibin(蒲吉斌), Wang Liping(王立平), Xue Qunji(薛群基). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2014, 27(6): 4
- [24] Wang J J, Pu J B, Zhang G G *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 235: 326
- [25] Huang S W, Ng M W, Samandi M *et al.* *Wear*[J], 2002, 252(7-8): 566
- [26] Du Xueyan(杜雪岩), Shi Shiyi(史世毅), Li Cuixia(李翠霞) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 920
- [27] Wang Y J, Li H X, Ji L *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 205(8-9): 3058

Microstructure and Surface Properties of TiCN Films Using Cathodic Arc Deposition Enhanced by Additional Electric Field

Kong Ying, Ma Yinghe, Li Yongjian, Hu Jian, Gao Junfeng, Gong Chunzhi, Tian Xiubo
(State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: TiCN coatings were deposited on 304 stainless steel by newly developed cathodic arc deposition enhanced by additional electric field. The effects of the additional electrode current on cathode arc discharge, film microstructure, cross-sectional morphology, wear resistance and adhesion between the film and the substrate were investigated. Results show that the plasma density substantially increases after the introduction of additional electrode in the chamber and the substrate current is improved by nearly 100%. Only a properly higher current of additional electrode may effectively decrease the crystal size and make the film structure denser; consequently the critical load of deposited films is enhanced. The sample deposited at additional electrode current of 30 A possesses the highest adhesion force between the film and the substrate (HF1), and the best wear-resistance featured by narrowest wear tracks. The friction coefficient may decrease by 33% compared with that of the sample fabricated without the assistance of additional electrode. In summary cathodic arc deposition enhanced by additional electric field is effective means to fabricate TiCN films.

Key words: electric field enhancement; cathodic arc deposition; TiCN; microstructure; surface properties

Corresponding author: Tian Xiubo, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86418784, E-mail: xiubotian@163.com