

综述·专论

管状构件内表面真空镀膜方法研究进展

赵彦辉¹, 贾莹², 于宝海¹, 肖金泉¹

(1. 中国科学院金属研究所 专用材料与器件研究部, 沈阳 110016;

2. 沈阳鼓风机集团股份有限公司, 沈阳 110869)

摘要: 综述了国内外真空镀膜方法, 包括化学气相沉积与物理气相沉积方法对管状构件内表面镀膜的研究进展, 介绍了热化学气相沉积及各种等离子体(包括直流、射频及电子自旋共振等离子体)增强化学气相沉积方法在管状构件内表面镀膜方面的应用, 分析了这种方法的优缺点; 重点阐述了溅射镀膜方法(包括直流二极(或三极)溅射、磁控溅射及离子束(或激光束)溅射)及电弧离子镀技术在管状构件内表面镀膜时对薄膜种类、沉积速率、薄膜厚度轴向均匀性、膜/基结合力等方面的特点。最后对管状构件内表面各种真空镀膜方法进行了分析对比, 指出了存在的问题及今后的发展方向。

关键词: 管状构件; 内表面; 物理气相沉积; 化学气相沉积

中图分类号: TG174.444; TB43

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)02-0118-08

Progress on the Study of Vacuum Coating Methods for the Inner Surface of Tubular Workpiece

ZHAO Yan-hui¹, JIA Ying², YU Bao-hai¹, XIAO Jin-quan¹

(1. Division of Surface Engineering of Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Shenyang Blower Works Group Co., Ltd, Shenyang 110869, China)

ABSTRACT: In this paper, research progress of vacuum coating methods including physical vapor deposition (PVD) and chemical vapor deposition (CVD) were reviewed for the inner surface protection of tubular workpieces. Thermal CVD and various kinds of plasma-enhanced CVD (PECVD) including direct current plasma, radio-frequency plasma and electron spin resonance (ECR) plasma were introduced, and the advantages and disadvantages of these methods were analyzed. The study was mainly focused on the effects of sputtering method (including direct current diode (tripolar) sputtering, magnetron sputtering and ion beam (laser beam) sputtering) and arc ion plating technique for the inner surface coating of tubular workpieces on the film type, film deposition rate, axial uniformity of film thickness and film/substrate adhesion, etc.. Finally, the CVD and PVD methods for the inner surface coating of tubular workpieces were analyzed and compared, and the existing problems at present and developing direction in the future were presented.

收稿日期: 2013-11-14; 修订日期: 2013-12-17

Received: 2013-11-14; Revised: 2013-12-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51171197)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51171197)

作者简介: 赵彦辉(1973—), 男, 河北人, 硕士, 主要研究方向为金属材料表面改性及涂层。

Biography: ZHAO Yan-hui(1973—), Male, from Hebei, Master, Research focus: metal materials surface modification and coating.

KEY WORDS: tubular workpiece; inner surface; physical vapor deposition (PVD); chemical vapor deposition (CVD)

在工业应用中有大量金属工件的内表面需要作改性处理,特别是对于管件,例如油田上的抽油泵泵筒、输油管道、化工管道、汽车汽缸套。在军事领域,特别是海军舰艇上配置的舰炮炮管,以及鱼雷发射管等在恶劣环境下工作的内壁亟待强化处理的管状零部件,普通处理方法无法满足其表面强化要求。这些工件常因内表面磨损、腐蚀、氧化而发生早期失效,因此开发具有抗磨损、抗腐蚀、抗氧化的表面改性技术及工艺,是目前表面改性领域急需解决的难题。

相比于工件的外表面而言,管状工件内表面改性处理主要存在以下几个技术难题:受到内腔形状和尺寸的限制,一些处理方法很难实施,或者是即使能实施也很难得到良好的改性效果,尤其是对于一些细长的管件更是如此;一些处理介质很难进入管腔内部,或者是即使进入也难以保证改性层的均匀性;改性层与管壁的结合强度不高,限制了其使役性能的发挥。

鉴于此,先后开发了很多方法,来解决工件内表面的防护问题。最早采用电镀方法,其成本低、镀层致密,但存在使用过程中结合较差而易剥落的问题,且电解液有环境污染。后来逐渐采用真空镀膜方法来处理管状构件内表面,包括化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)和物理气相沉积(Physical Vapor Deposition, PVD),下面进行分别论述。

1 化学气相沉积

化学气相沉积(CVD)方法采用的介质为气体,不易受内腔形状和尺寸的限制,只要管状构件浸没在工作气体中即可在内表面沉积所需薄膜,因此更易于处理复杂形状的工件。CVD 方法的这一特性明显满足了管状构件内表面镀膜的技术需求,在此基础上,还提出了一些改进方法,包括传统的热 CVD 方法,各种等离子体增强 CVD(PECVD)方法等。由于气体源的限制,CVD 方法所沉积的薄膜种类不多,用于内表面的薄膜多为类金刚石膜(DLC)或 TiN 膜,利用这些硬质薄膜的高硬度、高耐磨性及良好的抗腐蚀性能,有效提高了管状构件的使役性能及使用寿命。

1.1 热化学气相沉积(H-CVD)方法

Yoshikawa 等^[1]采用热 CVD 在石英管内沉积了钼薄膜,发现在氢气分压高时,钼膜沉积速率较高,但

薄膜组织不均匀,且由不规则形状的柱状晶粒组成;氢气分压低时,薄膜沿轴向厚度较为均匀。Beguin 等^[2-3]采用热 CVD 在大气压下,由氢气还原五氯化钽在低碳钢管内表面沉积了钽薄膜,促进了不锈钢管的内壁抗腐蚀性能。

在 1991 年 Kwatera^[4]设计了一种内表面镀膜的 CVD 装置,如图 1 所示。该装置由石英管构成管型真空室,待镀管状构件置于真空室内并可沿真空室轴向旋转,通过通入含 3% (体积分数) SiH₄ 的 N₂, NH₃ 及 Ar 气的混合气体,其含量(体积分数)分别为 2.0%, 2.0% 及 96.0%,在内径为 30 mm 的石英管内表面沉积了 Si₃N₄ 薄膜,基体温度高达 1020 ~ 1370 K,薄膜厚度为 0.2 μm,薄膜轴向均匀性达到了 70% 以上,但易受到气流扰动的影响。采用这种方法,基片温度高,不易在一些对温度敏感的材料上应用,使其应用范围受到一定限制。

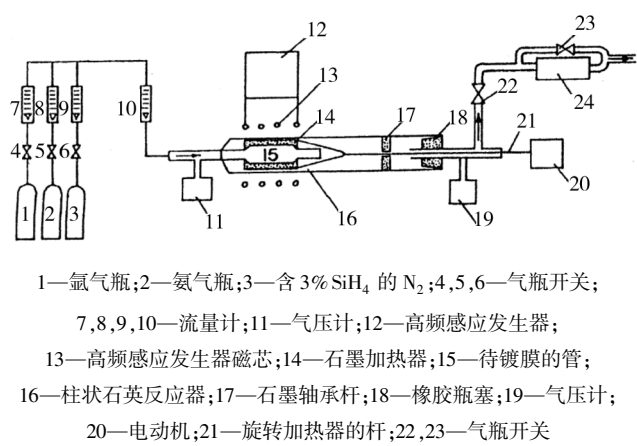


图 1 管内 CVD 沉积 Si₃N₄ 薄膜装置示意
Fig. 1 Schematics of the setup depositing Si₃N₄ films on the inner surface of a tube by CVD

1.2 等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法

采用常规 CVD 方法,基材温度很高,往往超过了这些材料的某些热处理温度,从而限制了这一技术的推广应用。为了降低沉积温度,提出利用等离子体替代高温来激活反应气体的方法,即 PECVD 方法来对管状构件内表面进行镀膜,这一方法近年来得到了很大发展,并由于等离子体激发的方式(如直流、射频及微波等离子体)不同,衍生出相关的 PECVD 方法。

1) 直流等离子体增强化学气相沉积(DC-PECVD)方法。DC-PECVD 一般采用直流辉光放电或

脉冲直流辉光放电方式产生等离子体的 CVD 方法。Lackner 等人^[5]采用脉冲直流辉光放电装置(如图 2 所示),对聚合物管内壁沉积了 DLC 薄膜,发现不同的气体(氩气、氧气、乙炔及空气)通入时对内壁轰击溅射及沉积 DLC 膜的润湿性能影响较大。通入氮气时薄膜与水的接触角最低,在 20°~56°范围内;通入氧气时接触角在 37°~62°范围内。薄膜的沉积速率随着脉冲占空比的增加而降低,随着乙炔气压的增加先增大而后减小。由于该装置未设置加热装置,薄膜与基体结合力尚待改善,且薄膜轴向均匀性仍待改善。汪俊等^[6]利用 DC-PECVD 在不锈钢管内表面沉积类金刚石薄膜,发现随沉积时间的增加,DLC 薄膜中的 sp³ 含量增多,结构会相对更有序,薄膜中石墨团簇的尺寸会更大。

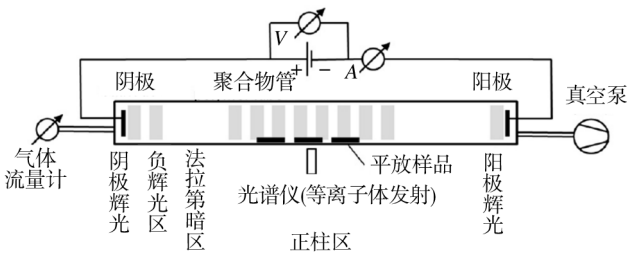


图 2 低气压脉冲直流辉光放电装置示意

Fig.2 Schematics of the experimental setup utilizing a low pressure, pulsed electric DC discharge between plane electrodes

2) 射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)方法。日本的 Ohgoe 等人^[7]采用射频等离子体 CVD 装置(如图 3 所示)在膨体聚四氟乙烯(ePTFE)管内表面沉积了 a-C:H 薄膜,薄膜厚度约为 350~380 nm。管内径为 14 mm,长度为 50 mm,采用 CH₄ 气体,压力为 10 Pa,沉积时间为 30 min。膜层均匀性达到 80%,但由于沉积压强过高,膜层质量受到很大影响,沉积薄膜后促进了膨体聚四氟乙烯与细胞的结

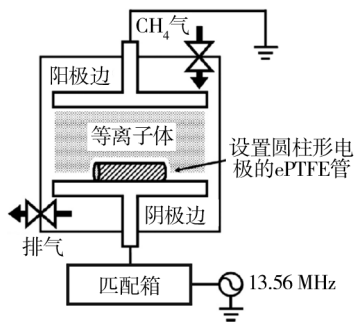


图 3 射频等离子体增强 CVD 内表面沉积装置示意

Fig.3 Schematic of the inner surface treatment system by r. f. PECVD

合及细胞相容性。Yoshiki 等^[8-10]采用电容耦合产生的射频等离子体在聚合物管内表面沉积了光滑的二氧化硅薄膜,提高了管的润湿性,薄膜沉积速率约在 300 nm/min。

3) 电子自旋共振(ECR)等离子体增强化学气相沉积(ECR-PECVD)方法。德国马普研究所的 Hytry 等人^[11]采用 ECR-PECVD 装置对波导管内表面进行改性处理,当 2.45 GHz 的微波源耦合波导管时,在可移动磁场线圈所在位置的波导管内产生 ECR 等离子体,通入 CH₄ 气体在波导管内壁沉积 C:H 保护膜。C:H 膜能够增强波导管的耐腐蚀性能,此方法可处理长度达 3 m 的波导管^[12]。由于需要微波在波导管内传播,因此该方法只适合处理波导管件,而且该方法只能产生气体等离子体,形成的膜只有沉积效果,与基底的结合力不高。日本名古屋大学的 Kousaka 等人^[13]同样用 ECR-PECVD 装置(如图 4 所示),在内径为 4.4 mm、长度为 50 mm 的不锈钢内表面沉积了 DLC 膜,尽管得到了极高的等离子体密度(>10¹¹ cm⁻³,明显高于直流或射频等离子体的密度:10⁹~10¹⁰ cm⁻³),但是膜厚度随着距离管口深度增加而降低,且膜与基体结合不好,在磨损实验过程中薄膜发生剥落。

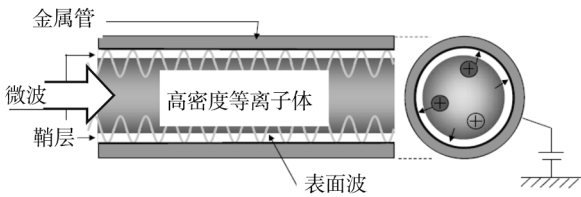


图 4 微波增强 PECVD 沉积细金属管内壁涂层装置示意

Fig.4 Schematic illustration of microwave-enhanced PECVD equipment for depositing coating on the inner surface of metal tube

2 物理气相沉积

2.1 真空蒸镀方法

真空蒸镀是 PVD 技术中较为常用的技术之一。真空蒸镀设备与工艺较简单,可制备纯度较高的膜层。德国的 Helmut Neff 等人^[14]在武器管内设置一个线状金属靶,通过在靶上施加一个脉冲电流使其放电蒸发,从而在武器管内沉积金属膜,如图 5 所示。Musa 等^[15]同样采用真空蒸镀在玻璃管和塑料管内沉积了 Cu 和 Zn 涂层,但膜基结合力差。这种方法仅适用

于低熔点材料,对高熔点材料不适用,且这种方法还存在离化率较低和涂层分布不均匀的问题^[16]。

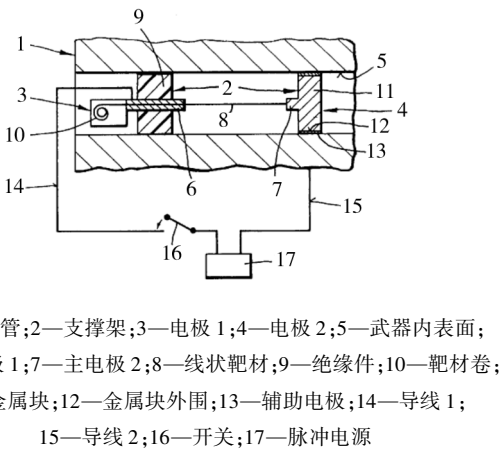


图 5 武器管内蒸发镀金属薄膜装置示意
Fig.5 Equipment for evaporation coating metal film on the inner surface of weapon tube

2.2 溅射镀膜方法

溅射镀膜作为最常用的 PVD 技术之一,近年来得到了很大发展与应用。根据溅射方法的差异,也产生了一些如直流二极溅射、磁控溅射等方法。受管状构件内径尺寸限制,溅射镀膜所有的靶材基本都是棒材或丝材,所沉积的薄膜材料多为金属膜或合金膜,且很多镀膜方法采用了磁场辅助溅射方式。

2.2.1 直流二极(或三极)(反应)溅射镀膜方法

二极溅射具体是将靶材作为阴极,放置在管件轴心,管件作为阳极,形成二极放电进行溅射^[17]。She-ward^[18]设计了一种二极溅射装置,如图 6 所示。该装置中,在管的中央设置内磁铁及一个限制等离子体运动的磁场,来约束靶材表面的等离子体运动,并通过一个钽带接地进行放电,在所要沉积的管件上施加射频或直流偏压。利用该装置,在内径为 120 mm、长为 0.6 m 的枪管内沉积了 Cr、Nb 及 CrNb 合金涂层,涂层的沉积速率约为 0.4 μm/h,涂层径向均匀性在 40%~60% 范围内。由于该方法要在待处理管件中央设置磁铁,磁铁需要通入冷却液进行冷却,故不能处理内径较小的管件。另外,由于沉积涂层与基体的结合力问题,需要其它辅助手段来提高膜基结合力。

王勇等^[19-22]利用直流二极溅射在不锈钢管内沉积了 TiN 薄膜,用于抑制粒子加速器真空室内的电子云效应。该方法的优点是结构简单;缺点是靶材必须导电,放电范围大且不易控制,沿管轴向沉积的膜层不均匀。采用二极溅射处理细长管件时,工作气压需

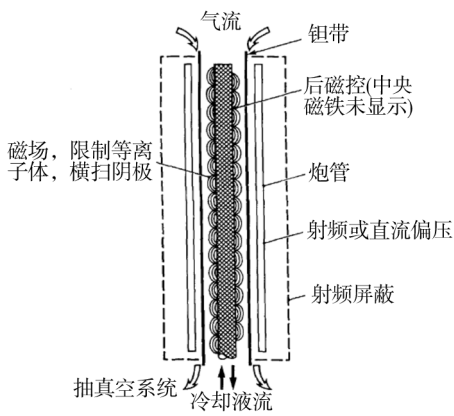


图 6 三极溅射装置示意
Fig.6 Schematic diagram of triode sputtering apparatus

要几十帕,溅射电压需要高达 1000 V 以上才能形成足够的等离子体,此时沉积速率偏低^[17]。

三极溅射一般以靶作为阴极,管作为阳极,同时添加一个辅助阴极以激发维持等离子体。Matson 等^[23-25]采用三极溅射在细长管内沉积了钽涂层,发现提高沉积温度、溅射气体的使用有利于沉积 α-Ta 体心立方相的形成,且靶材移动提高了涂层密度,促进了单相钽的形成。三极溅射的特点是轰击靶的离子流和离子能量可以完全独立控制,在较低压强下也能放电,工作压强可变范围大,这对保证膜层质量十分有利^[26]。

2.2.2 磁控溅射镀膜方法

磁控溅射具有低温和高速的特点,采用磁控溅射来处理细长管时,一般有 2 种方案:一种是在管外设置轴向磁场^[27],可有效提高管内的电离率;另一种方法是将磁场设置在管内^[18],但磁场限制了体积大小,对细长管而言,工艺上基本无法实现。

日本的 Kawasaki^[28]发明了一种磁控空心-阴极放电装置,如图 7 所示。图 7a 显示了该装置的放电原理,即在金属管内设置多个柱状阴极,从而通过空心阴极放电在金属管内产生高密度等离子体。同时在金属管外设置一个垂直于放电电场方向的磁场,以增加放电电流及降低工作气压,而这对增加沉积速率是有效的。多电极的横截面如图 7b 所示,在该装置中铜管被作为基体(阳极),4 个钛杆作为多阴极溅射靶。铜管的内径为 20 mm,长 100 mm。钛杆直接为 1 mm,通过一个直流电源来产生氩等离子体。图 7c 为该装置的示意图,采用该装置在铜管内沉积了钛薄膜。由于在待处理管件外设置磁芯以产生磁场,对空心阴极放电产生的等离子体流进行约束控制,在一定程度上促进了管内薄膜轴向的均匀性,但是其沉积膜

层与基体的结合力不高,仍需其它方法进行改善。

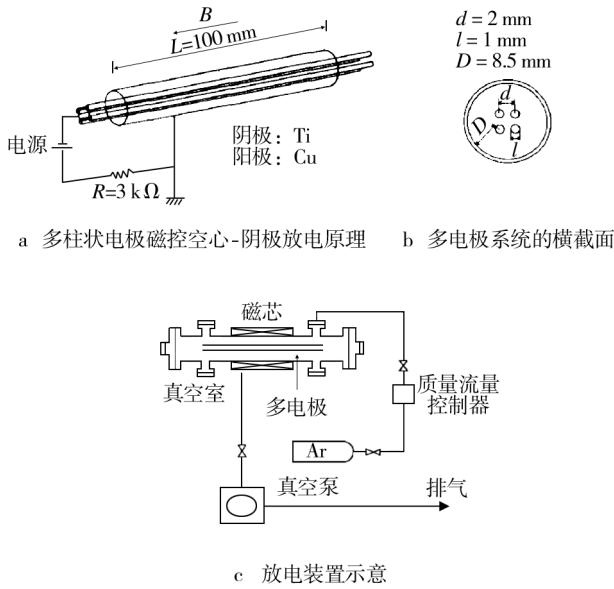


图 7 磁控空心-阴极放电装置

Fig. 7 The multicylindrical magnetron hollow-cathode discharge

此外,Fujiyama 等发展了一种同轴电子自旋共振放电装置^[29—31],如图 8 所示。该装置采用一个电子自旋共振微波发生器产生等离子体,然后引入到一个管型真空室中。真空室外设置磁芯,以控制等离子体在真空室内沿轴向的流动,在真空室中心设置有一个钛溅射靶(直径为 5 mm,长 500 mm),待镀管件为一个接地的不锈钢管(内径为 30 mm,长 480 mm)或者一个绝缘的玻璃管(内径 27 为 mm,长 480mm)。利用该装置,在不锈钢管内沉积了 TiN 薄膜,管内薄膜厚度均匀性可达 50%,但在管口处薄膜厚度较薄,均匀性较差。

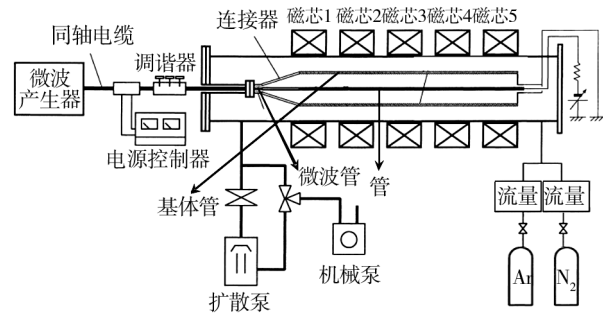


图 8 同轴电子自旋共振放电装置示意

Fig. 8 Experimental setup of coaxial electron cyclotron resonance discharges (CECRP)

2.2.3 离子束(激光束)溅射镀膜方法

德国的 Ensinger 等人^[32—36]提出采用圆锥靶溅射

的装置在管件内表面制备涂层,如图 9 所示。该方法的工作原理是将一可移动的圆锥形靶材深入到待镀管件内,利用管外离子束引出高能离子,经聚焦轰击靶材,产生溅射效应,从而在管件内表面沉积薄膜。此方法的最大优势在于处理材质不受限制,可以对任何材质管件内壁进行处理,应用性较强。由于要产生离子束,同时还要对其聚焦,实现起来较为困难,而且一旦聚焦,溅射率就会大打折扣。俄罗斯的 Lozovan^[37—38]提出用脉冲激光源代替离子束源,利用脉冲激光束加热靶材使其蒸发,从而在管件内表面沉积薄膜。他们用这种方法成功地在内径为 $\phi 10$ mm 的 X18H10T 钢管内表面沉积了 Cu 和 Mo 涂层。由于此方法要采用激光器,成本较高,且受激光束的照射角度和范围的限制,管内涂层的轴向均匀性仍待改善。

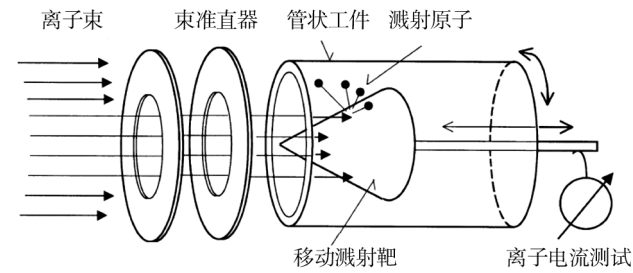


图 9 圆锥靶离子束溅射装置示意

Fig. 9 Schematic of the conical target ion-beam sputtering equipment

2.3 电弧离子镀技术

电弧离子镀技术具有离化率高、沉积速率快、膜基结合力强、薄膜均匀致密等优点^[39—43],广泛应用于耐磨、抗高温氧化的工模具表面强化的工业生产中。对管状工件内壁镀膜的困难在于等离子体在向长管内部扩散过程中,由于等离子体的发散很容易在管口附近的位置沉积成膜,而随着等离子体的消耗等离子体密度将随管子深度不断下降,因此越往深处成膜越困难^[44—45]。一般来说,电弧离子镀能镀管件的长径比为 1 : 1。为改善这一问题,大连理工大学的林国强等人^[46—47]在内径为 $\phi 50$ mm、长 200 mm 的管件上施加脉冲负偏压,沉积了 TiN 薄膜,长径比从无偏压时的 1.0 提高至 1.4,但薄膜厚度随着距管口越远而逐渐降低,薄膜轴向均匀性较差。此后,他们在管件外侧设置永久磁铁以产生磁场,使得等离子体沿着管口向内定性流动得到增强,实现了长径比 2.0 以下的内壁镀膜。仅使用永久磁铁,其产生的磁感应强度无法实现实时调整,参数可控性差,无法实现对长径比

为 2.0 以上的管材内壁镀膜。为了改善这一问题,中科院金属研究所的赵彦辉等人^[48-49]发明了一种电磁场增强的长管内壁电弧离子镀膜装置,如图 10 所示。他们在电弧离子镀沉积管件的装置中设置 2 套电磁场发生装置:一套放在真空室外的等离子体传输通道上,即用磁场对电弧放电产生的等离子体束进行聚焦,约束等离子体束流传输时的横截面直径和传输效率;另一套放置于真空室内的管状工件外层,引导等离子体束流沿着管状工件中心轴向扩散,且在管状上施加脉冲负偏压,实现等离子体向管件内壁的加速定向流动,从而实现管件内壁镀膜。该装置实现了在长径比 2.5 以上的管件内壁镀膜。尽管采用基体施加脉冲负偏压及在等离子体传输通道上设置磁场等方法,但由于受到等离子体在管内传输时的损失及电弧放电产生的薄膜表面大颗粒问题,其膜层质量及轴向均匀性仍待改善,尤其是处理内径 $\phi 20\text{ mm}$ 以下的管件仍面临较大困难。

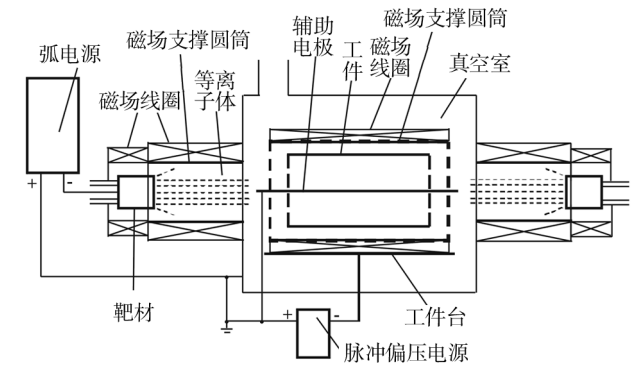


图 10 长管内壁镀膜的磁场和电场增强的电弧离子镀膜装置
Fig. 10 Schematic of the arc ion plating equipment enhanced by magnetic field and electric field for coating the inner surface of long tube

前面的技术是在等离子体产生后经管口扩散实现内壁镀膜,能否在管内直接产生电弧等离子体,针对这一问题,德国的 Wesemeyer 等人^[49]开发了一种中心柱靶电弧离子镀膜装置,如图 11 所示,并获得了美国专利。该装置可以对内径 100 mm 的管件内表面镀膜,但由于柱靶的尺寸限制,不能处理内径低于 100 mm 的管件。与此类似,江苏的王敬达^[51]发明了一种直接在管内设置空心或实心柱状阴极靶材,金属筒为弧源阳极,在金属筒盖设有可旋转或摆动的辅助阳极,然后通过阴极靶材产生电弧放电等离子体而对管内壁进行镀膜,但由于柱状靶尺寸和电弧放电的限制,只能适用于内径大的管件内壁镀膜。

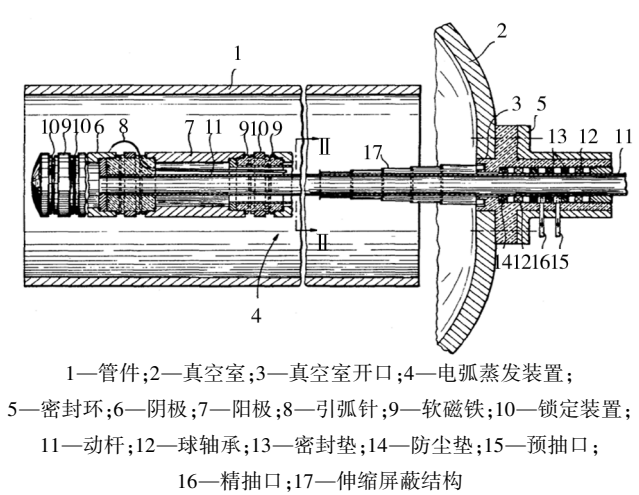


图 11 管内表面中心柱靶电弧离子镀膜装置
Fig. 11 Schematic of the central target arc ion plating equipment for coating the inner surface of tube

3 结语

管状构件内表面防护作为表面工程领域近年来的技术需求,对其表面改性技术提出了越来越高的要求。通过近 20 年的发展,目前已提出并发展了一些内表面真空镀膜技术与装置。随着世界能源和环保问题日益严重,对发展节能、环保、高效的管件内表面改性技术与装置的需要变得越来越紧迫。电镀技术将逐步被以无环境污染的等离子体表面改性技术所取代。PECVD 方法尽管可沉积涂层,但由于沉积温度较高及沉积涂层的种类限制,且管内涂层均匀性仍存在一定问题,仍无法广泛应用。磁控溅射方法可沉积的薄膜种类较广,但由于中心柱状靶材的应用及膜基结合力尚嫌不足,对其应用仍存在一定困难。相比而言,电弧离子镀技术对管件内壁镀膜可得到较为致密的膜层,而且通过电磁场对等离子体的聚焦与约束,可制备的管件长径比达到了 10.0 以上,尤其是可制备的薄膜范围广泛,如各种金属膜、氮化物及碳化物薄膜,因此通过技术的不断完善,将会发展为一种适合长管内壁镀膜的有效处理技术。不过,受等离子体传输过程中的损失及大颗粒污染,更细更长管件内表面镀膜仍面临很大挑战。总的来看,各种内表面真空镀膜技术各有其优劣势,如何找到合适的应用领域、发展更广谱、更可靠的内壁镀膜技术、内壁镀膜分析测试方法等仍是今后急需发展的重要方向。

参考文献

[1] YOSHIKAWA N, KIKUCHI A. Growth Rate and Microstruc-

- ture of Mo Film by Chemical-vapour-deposition[J]. Materials Transactions, JIM, 1996, 37(3): 283—288.
- [2] BEGUIN C, HORVATH E, PERRY A J. Tantalum Coating of Mild Steel by Chemical Vapour Deposition[J]. Thin Solid Films, 1977, 46(2): 209—212.
 - [3] PERRY A J, BEGUIN C, HINTERMANN H E. Tantalum Coating of Mild Steel at Atmospheric Pressure[J]. Thin Solid Films, 1980, 66(2): 197—210.
 - [4] KWATERA A. Uniform Thin Chemically Vapour Deposited Layers of High Density on the Inner Surfaces of Tube-shaped Substrates [J]. Thin Solid Films, 1991, 204(2): 313—339.
 - [5] LACKNER J M, KAHN M, WALDHAUSER W. Plasma Modification and Deposition on Inner Tube Faces by Pulsed DC Discharges[J]. Vacuum, 2011, 86: 144—150.
 - [6] 汪俊, 温小琼, 尹利勇, 等. 内表面沉积的类金刚石薄膜的喇曼光谱表征[J]. 核聚变与等离子体物理, 2009, 29(1): 82—86.
WANG Jun, WEN Xiao-qiong, YIN Li-yong, et al. Characterization of Raman Spectroscopy of DLC Films Deposited on Inner Surface [J]. Nuclear Fusion and Plasma Physics, 2009, 29(1): 82—86.
 - [7] OHGOE Y, KANASUGI K, HOMMA A, et al. Amorphous Hydrogenated Carbon (a-C:H) Film Coating on an Inner-wall of Cylindrical Textile Materials by R. F. Plasma CVD [J]. Diamond & Related Materials, 2008, 17: 1702—1705.
 - [8] YOSHIKI H, MITSUI T, TAKAYA S, et al. SiO₂ Film Deposition on the Inner Wall of a Narrow Polymer Tube by a Capacitively Coupled Mplasma [J]. Thin Solid Films, 2010, 518(13): 3526—3530.
 - [9] HIROYUKI Y. Thin Film Coatings on Capillary Inner Walls by Microplasma [J]. Vacuum, 2009, 84(5): 559—563.
 - [10] YOSHIKI H, ABE K, MITSUI T. SiO₂ Thin Film Deposition on the Inner Surface of a Poly(Tetra-fluoroethylene) Narrow Tube by Atmospheric-pressure Glow Microplasma [J]. Thin Solid Films, 2006, 515(4/5): 1394—1399.
 - [11] HYTRY R, MÖLLER W, WILHELM R, et al. Moving-coil Waveguide Discharge for Inner Coating of Metal Tubes [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1993, 11(5): 2508—2517.
 - [12] HYTRY R, MÖLLER W, WILHELM R, et al. Running Waveguide Discharge for Inner Coating of Metal Tubes [J]. Applied Physics Letters, 1994, 64: 3401—3403.
 - [13] KOUSAKA H, MORI K, UMEHARA N, et al. Internal DLC Coating of Narrow Metal Tubes Using High-density Near Plasma Sustained by Microwaves Propagation Along Plasma-sheath Interfaces [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 229(25): 65—70.
 - [14] NEFF H, WEISE T, VORONOV A, et al. Method of Internally Coating a Metal Tube by Explosive Evaporation of the Coating Substance; US, 6183820 B1 [P]. 2001-02-06.
 - [15] MUSA G, MUSTATA Z, DINESCA G. Evaporation Source for Deposition of Protective Layers Inside Tubes [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1992, 31(99): 2869—2871.
 - [16] 韩永超, 张世伟, 韩进. 管状工件内表面真空镀膜方法的研究进展[J]. 真空, 2012, 49(1): 39—44.
HAN Yong-chao, ZHANG Shi-wei, HAN Jin. Research and Development of Coating Methods on the Inner Surface of Tubular Workpiece [J]. Vacuum, 2012, 49(1): 39—44.
 - [17] GIBSON I P. Erosion Resistant Coating of Tubes by Physical Vapour Deposition [J]. Thin Solid Films, 1981, 83: 27—36.
 - [18] SHEWARD J A. The Coating of Internal Surfaces by PVD Techniques [J]. Surface and Coatings Technology, 1992, 54/55: 297—302.
 - [19] 王勇, 尉伟, 张耀峰, 等. 用于管道内壁面的溅射镀膜装置: 中国: 2869034Y [P]. 2005-07-07.
WANG Yong, WEI Wei, ZHANG Yao-feng, et al. Sputtering Coatings Apparatus for Inner Wall of Pipe: China, 2869034Y [P]. 2005-07-07.
 - [20] 张耀峰, 王勇, 尉伟, 等. 不锈钢管道内壁镀 TiN 薄膜技术及其真空性能的研究[J]. 核技术, 2006, 29(3): 161—164.
ZHANG Yao-feng, WANG Yong, WEI Wei, et al. Studies on Coating Technology of Inner Wall of Stainless Steel Pipe with TiN Film and Its Vacuum Characteristics [J]. Nuclear Technique, 2006, 29(3): 161—164.
 - [21] 王勇, 张耀峰, 尉伟, 等. 不锈钢管道内壁溅射镀 TiN 薄膜实验研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2007, 27(4/5): 409—413.
WANG Yong, ZHANG Yao-feng, WEI Wei, et al. Experimental Studies on TiN Film Sputter Coating on the Inner Face of Stainless Steel Pipe [J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2007, 27(4/5): 509—513.
 - [22] 张耀峰, 王勇, 尉伟, 等. 不锈钢管道低温溅射镀 TiN 薄膜技术[J]. 强激光与离子束, 2007, 19(8): 1381—1384.
ZHANG Yao-feng, WANG Yong, WEI Wei, et al. Technology of Coating TiN Film on Inner Face of Stainless Steel Pipe by Sputtering at Low Temperature [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2007, 19(8): 1381—1384.
 - [23] MATSON D W, MERZ M D, MCCLANAHAN E D. High Rate Sputter Deposition of Wear Resistant Tantalum Coatings [J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 1992, 10: 1791—1796.
 - [24] MATSON D W, MCCLANAHAN E D, RICE J P, et al.

- Effect of Sputtering Parameters on Ta Coatings for Gun Bore Applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133/134:411—416.
- [25] MATSON D W, MCCLANAHAN E D, LEE S L, et al. Properties of Thick Sputtered Ta Used for Protective Gun Tube Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146/147:344—350.
- [26] FONTANA L C, MUZART J L R. Triode Magnetron Sputtering TiN Film Deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 114:7—12.
- [27] FUJIYAMA H, TOKITU Y, UCHIKAWA Y, et al. Ceramics Inner Coating of Narrow Tubes by a Coaxial Magnetron Pulsed Plasma[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 98:1467—1472.
- [28] KAWASAKI H, NAKASHIMA T, FUJIYAMA F. High Speed Pipe Inner Coating Using Magnetron Hollow-cathode Discharge in a Magnetic Field[J]. Materials Science and Engineering A, 1991, 140:682—686.
- [29] SHIGEMIZU T, OHNO N, FUJIYAMA H. Development of Coaxial ECR Plasma Source for Tube Inner Coating[J]. Materials Science and Engineering A, 1991, 139:312—318.
- [30] MORISAKI E, FUJIYAMA H. Development of a Transported Coaxial ECR Plasma Source for Inner Surface of Metallic Tubes[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 98(1/2/3):834—838.
- [31] FUJIYAMA H, KAWASAKI H, FUJIYAMA T, et al. Sputter Coating on High Speed Steel Tube Using a Hybrid Plasma Produced by Coaxial ECR and Magnetron Discharges[J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 59:140—143.
- [32] ENSINGER W. Ion Beam Sputter Coating of Three-dimensional Objects: Rings, Cylinders, and Tubes[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177/178:264—270.
- [33] ENSINGER W, LENSCH O, KRAUS T, et al. Coating the Inner Walls of Metal Tubes with Carbon Films by Physical Vapor Deposition at Low Temperature[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 150:227—231.
- [34] ENSINGER W, VOLZ K, ENDERS B. Inner Wall Coating of Cylinders by Plasma Immersion Ion Implantation for Corrosion Protection[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 136:202—206.
- [35] ENSINGER W. Ion-beam Sputter Coating of Tantalum Tube Inner Walls for Protection Against Hydrogen Embrittlement[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 84:434—438.
- [36] ENSINGER W. Corrosion and Wear Protection of Tube Inner Walls by Ion Beam Sputter[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 86/87:438—442.
- [37] LOZOVAN A A, FRANGULOV S V. Pulsed Laser Deposition of Nanostructured Coatings on Inner Surface of Tubes[J]. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2008, 72(7):1008—1010.
- [38] LOZOVAN A A. Treatment of Inner Surface of Tubes by Accelerated Cu and Mo Ions during Pulsed Laser Evaporation[J]. Vacuum, 2003, 70(4):477—481.
- [39] YUSUKE T, NOBUHIRO T, OSAMU T, et al. Effects of Deposition Pressure on Structure and Hardness of Amorphous Carbon Nitride Films Synthesized by Shielded Arc Ion Plating[J]. Thin Solid Films, 1998, 334:165—172.
- [40] LAIMER J. Developments in the Deposition of Hard Coatings by Plasma-based Techniques[J]. Vacuum, 1990, 40:27—32.
- [41] ZHAO Yan-hui, WANG Xue-qi, XIAO Jin-quan, et al. Ti-Cu-N Hard Nanocomposite Films Prepared by Pulse Biased Arc Ion Plating[J]. Applied Surface Science, 2011, 258:370—376.
- [42] ZHAO Yan-hui, LIN Guo-qiang, XIAO Jin-quan, et al. Synthesis of Titanium Nitride Thin Films Deposited by a New Shielded Arc Ion Plating[J]. Applied Surface Science, 2011, 257:5694—5697.
- [43] ZHAO Yan-hui, LIN Guo-qiang, WEN Li-shi, et al. Experimental Verification of the Physical Model for Droplet-particles Cleaning in Pulsed Bias Arc Ion Plating[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2005, 21(3):423—426.
- [44] LANG Wen-chang. Process Development of Films Deposited on Inner Wall of Long Tube by Arc Ion Plating[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 152/153/154:1705—1710.
- [45] 石昌伦, 张敏, 林国强. 脉冲偏压对电弧离子镀深管内壁沉积 TiN 薄膜的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(6):517—521.
- SHI Chang-lun, ZHANG Min, LIN Guo-qiang. Effect of Pulsed Bias on TiN Film Deposition on Internal Wall of Deep Tubes by Arc Ion Plating[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2007, 27(6):517—521.
- [46] 林国强, 石昌伦, 王文涛, 等. 深孔内壁电弧离子镀膜方法: 中国, 200910303933. 7[P]. 2009-12-09.
- LIN Guo-qiang, SHI Chang-lun, WANG Wen-tao, et al. Arc Ion Plating Method for Inner Surface of Deep Tube. China, 200910303933. 7[P]. 2009-12-09.
- [47] 刘琪, 王文涛, 林国强. 磁场对电弧离子镀深管内壁沉积 TiN 薄膜的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31(1):71—75.
- LIU Qi, WANG Wen-tao, LIN Guo-qiang. Magnetic Field and TiN Film Grown by Arc Ion Plating on Inner Walls of Deep Tubes[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2011, 31(1):71—75.

-

- [17] SMITH R L, CHUANG S F, COLLINS S D. A Theoretical Model of the Formation Morphologies of Porous Silicon[J]. Journal of Electronic Materials, 1988, 17(6): 533—541.
- [18] LEHMANN V. The Physics of Macroporous Silicon Formation[J]. Thin Solid Films, 1995, 255(1/2): 1—4.
- [19] LEHMANN V, RONNEBECK S. The Physics of Macroporous Silicon Formation in Low-doped P-type Silicon[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(8): 2968—2975.

- [20] LEHMANN V, STENGL R, LUIGART A. On the Morphology and the Electrochemical Formation Mechanism of Mesoporous Silicon [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2000, 69/70: 11—22.
- [21] SEARSON P C, MACAULAY J M, PROKES S M. The Formation, Morphology, and Optical Properties of Porous Silicon Structures [J]. *Journal of Electrochemical Society*, 1992, 139(11): 3373—3377.

[48] 赵彦辉,肖金泉,杜昊,等.一种磁场和电场增强的电弧离子镀长管内壁镀膜方法:中国,201010244662.5[P].2010-08-04.

ZHAO Yan-hui, XIAO Jin-quan, DU Hao, et al. An Method of Magnetic and Electric Field Enhanced Arc Ion Plating for Coating Inner Surface of Long Tube; China, 201010244662.5 [P]. 2010-08-04.

[49] 赵彦辉,肖金泉,杜昊,等.用于长管内壁镀膜的磁场和电场增强的电弧离子镀膜装置:中国,201010244664.4[P].2012-02-08.

ZHAO Yan-hui, XIAO Jin-quan, DU Hao, et al. Apparatus

- of Magnetic and Electric Field Enhanced Arc Ion Plating for Coating Inner Surface of Long Tube; China, 201010244664. 4 [P]. 2012-02-08.
- [50] WESEMEYER H, VELTROP H. Method and Device for Coating Cavities of Objects; US, 5026466 [P]. 1991-06-25.
- [51] 王敬达. 金属筒内壁的耐磨层离子真空镀膜方法; 中国, 201110275903. 7 [P]. 2012-01-18.
- WANG Jing-da. Method of Ion Vacuum Film Deposition of Wear-resistant Layers for Inner Surface of Metal Tube; China, 201110275903. 7 [P]. 2012-01-18.