

直流磁控溅射和高功率脉冲磁控溅射 TiSiN 涂层的结构与性能比较

李林儒^{1,2}, 王振玉², 左潇², 刘林林², 黄美东¹, 柯培玲^{2,3}, 汪爱英^{2,3}

(1.天津师范大学 物理与材料科学学院, 天津 300387; 2.中国科学院宁波材料技术与工程研究所
a.中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 b.浙江省海洋材料与防护技术重点实验室,
浙江 宁波 315201; 3.中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049)

摘要: **目的** 对比研究 HiPIMS 和 DCMS 技术对涂层组织、结构与性能的影响, 为不同磁控溅射技术制备硬质涂层提供理论依据与实验指导。**方法** 在相同功率密度下, 通过 HiPIMS 和 DCMS 技术分别制备 TiSiN 涂层。通过 X 射线衍射仪 (XRD)、X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、扫描探针显微镜 (SPM) 表征涂层的结构和形貌, 并通过纳米压痕仪、划痕仪、UMT-3 摩擦磨损试验机、电化学工作站表征涂层的力学、摩擦学和耐腐蚀性能。**结果** 与 DCMS 制备的 TiSiN 涂层相比, HiPIMS 技术所制备的涂层表面更加光滑, 结构更为致密, 硬度提高了 10%, 且应力降低了 35%, 呈低应力高硬度特征, 涂层的韧性和结合力也明显提高, 膜基结合力由 DCMS 涂层的 40 N 提高至 50 N。同时, 涂层的耐磨和耐腐蚀性能得到提升, 摩擦系数降低了 18%, 腐蚀电流密度降低了将近 1 个数量级。**结论** 与 DCMS 相比, HiPIMS 技术在制备 TiSiN 纳米复合涂层上具有显著优势, 有效提高了涂层的综合服役性能。

关键词: 高功率脉冲磁控溅射; TiSiN 涂层; 纳米复合; 低应力; 高硬度

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)09-0070-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.09.006

Comparative Study on Structure and Properties of TiSiN Coatings Prepared by DCMS and HiPIMS

LI Lin-ru^{1,2}, WANG Zhen-yu², ZUO Xiao², LIU Lin-lin²,
HUANG Mei-dong¹, KE Pei-ling^{2,3}, WANG Ai-ying^{2,3}

(1.School of Physics and Materials Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China; 2.a.Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, b.Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials of Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 3.Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT: The work aims to comparatively study the composition, microstructure and properties of TiSiN coatings prepared by the two different methods, high power impulse magnetron sputtering and direct current magnetron sputtering, so as to

收稿日期: 2019-06-12; 修订日期: 2019-07-24

Received: 2019-06-12; Revised: 2019-07-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51875555, 11705258, 51801226); 宁波市自然科学基金 (2018A610175)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51875555, 11705258, 51801226); Ningbo Municipal Natural Science Foundation (2018A610175)

作者简介: 李林儒 (1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面强化涂层材料。

Biography: LI Lin-ru (1996—), Female, Master, Research focus: surface strengthening coating material.

通讯作者: 汪爱英 (1975—), 女, 博士, 研究员, 主要研究方向为表面强化涂层材料与功能改性。邮箱: aywang@nimte.ac.cn

Corresponding author: WANG Ai-ying (1975—), Female, Doctor, Professor, Research focus: surface strengthening coating material and functional modification. E-mail: aywang@nimte.ac.cn

provide the theoretical basis and experimental guidance for the preparation of hard coatings by different magnetron sputtering techniques. The TiSiN coatings were prepared by HiPIMS and DCMS under the same power density. The structure and morphology of the coatings were characterized by X-ray diffractometry, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, surface profilometry, and scanning probe microscopy. The mechanical, tribological and corrosion resistance properties of the coatings were characterized by nanoindenter, scratch tester, UMT-3 reciprocating friction and wear tester and electrochemical workstation, respectively. Compared with the TiSiN coatings prepared by DCMS, the TiSiN coatings prepared by HiPIMS technology demonstrated smoother surface and more compact structure. The hardness increased by 10% while the stress reduced by 35%, so the coatings exhibited higher hardness but lower stress. The toughness and coating-substrate adhesion also increased obviously. The coating-substrate adhesion was increased from 40 N to 50 N. The wear and corrosion resistance were also improved and the friction coefficient and corrosion current density were reduced by 10% and almost one order of magnitude, respectively. Therefore, compared with DCMS, HiPIMS technology presents significant advantages in the preparation of TiSiN nanocomposite coatings, and effectively improves the comprehensive performance of the coatings.

KEY WORDS: HiPIMS; TiSiN coating; nanocomposite; low stress; high hardness

TiN、TiC 等二元硬质涂层已被广泛应用于切削及钻削工具、抗磨损部件等领域。近年来,随着加工条件日益苛刻,传统二元硬质涂层因存在抗氧化差、硬度低和化学稳定性差等方面的不足,已严重制约了其应用领域的拓展。研究表明,在二元 TiN 等涂层中掺入 Si,可形成一种非晶包裹纳米晶结构的复合涂层,其硬度超过 35 GPa,抗氧化温度可达 900~1000 °C,因此有关 TiSiN 纳米复合涂层的研究备受关注^[1]。目前,用于制备 TiSiN 纳米复合涂层的方法主要有直流磁控溅射(DCMS)、电弧离子镀(AIP)和射频磁控溅射(RFMS)及几种技术的组合。研究发现,在制备 TiSiN 涂层过程中,沉积原子具有较高的扩散迁移能力是获得非晶包裹纳米晶复合结构的必要条件,提高溅射原子的离化率是实现上述过程的有效途径^[2-3]。由于 DCMS 和 RFMS 的金属离化率较低(<5%),因此在较低沉积温度下很难获得物相完全分离的 TiSiN 涂层。AIP 技术尽管具有较高的离化率,但制备的涂层往往具有较多的大颗粒,从而影响涂层的成膜质量。

高功率脉冲磁控溅射(HiPIMS)作为近年来兴起的一种新型物理气相沉积(PVD)技术,因具有较高的离化率,有望克服 AIP 技术的相关缺点而获得更广泛的工业应用^[4-6]。HiPIMS 技术是通过在一个脉冲周期内短时间(100~500 μs)施加一个高的脉冲峰值功率密度(1~3 kW/cm²,比传统直流磁控溅射高 2~3 个数量级),获得较高的等离子体密度和离化率,使得等离子体对靶材进行短暂冲击,随后经过较长的“关闭时间”,使阴极靶材可以得到充分冷却,确保沉积过程稳定^[7-9]。高的等离子体密度和离化率有助于调控涂层微结构,促进吸附原子在涂层表面的迁移扩散,以增加涂层密度,涂层的力学性能和耐磨性也由于其结构密度的增加而得到改善,且获得的涂层具有附着力好、无大颗粒、表面光滑等优点。因此,通过 HiPIMS

技术制备硬质涂层成为了国内外的研究热点^[10-12]。

Zhang 等^[13]以 TiB₂ 复合靶材为原料,采用 HiPIMS 技术,在 200、300 °C 的沉积温度下合成了超硬二硼化钛(TiB₂)涂层,并且在 200 V 的偏压下,获得了力学性能最佳、表面粗糙度最低的 TiB₂ 涂层。Nedfors 等^[14]利用 HiPIMS 在 1000 Hz 下沉积得到了超硬($H=43$ GPa)且压应力较低(约为 1 GPa)的 TiB₂ 涂层。此外 Engwall 等^[15]研究了高功率脉冲磁控溅射(HiPIMS)在不同溅射气压和衬底偏压下沉积的钨薄膜(750~1200 nm)的物理和微观结构特征,发现与传统直流溅射在相同沉积条件下制备的涂层相比,HiPIMS 制备的涂层具有更高的硬度、更光滑的表面和更好的附着力。迄今为止,有关 HiPIMS 技术制备具有纳米复合结构 TiSiN 涂层的研究较少,表面光滑,结构致密,且性能优异的 TiSiN 涂层的制备仍然存在挑战。基于此,本研究通过对比 HiPIMS 与 DCMS 技术在制备 TiSiN 涂层过程中等离子体特性、涂层结构和性能的差异,阐明高离化率对沉积 TiSiN 涂层的影响规律,进而探究 HiPIMS 在 TiSiN 涂层制备上的优势所在,为 HiPIMS 制备纳米结构复合涂层提供研究基础。

1 实验

1.1 TiSiN 涂层的制备

TiSiN 涂层通过采用 HiPIMS 和 DCMS 溅射 TiSi 合金靶(纯度 99.95%)获得。基底选用 P(100)Si 片、玻璃片和高速钢(HSS)。首先,将基底置于丙酮中进行超声清洗,烘干后固定于样品架上,并放置于 TiSi 溅射靶前,靶基距设定为 16 cm。加热腔体至 300 °C,待本底真空达到 $\times 10^{-3}$ Pa 后,通入 Ar 气,保持腔体压力为 1.0 Pa。在涂层沉积之前,首先用辉光对基体进行刻蚀,基底偏压为 -350 V,刻蚀时间为 30 min,

以去除基底表面污染物,提高膜基结合力。而后,开启 HiPIMS 电源,沉积一定厚度 (~250 nm) 的 TiSi 过渡层,进一步提高涂层与基底的结合力。最后,通入 20 mL/min 的 N_2 ,并控制腔体压力为 0.27 Pa,调整偏压为 -300 V、频率为 350 kHz 进行 TiSiN 涂层沉积,沉积时间为 2 h。沉积过渡层和涂层过程中,脉冲电压设定为 700 V,频率为 100 Hz,脉宽为 200 μ s,直流电流为 1.0 A,靶功率为 900 W。DCMS 沉积与 HiPIMS 溅射沉积时,靶功率都为 900 W,其他工艺参数保持不变。

1.2 性能测试

采用美国 Princeton Instruments 公司生产的 SP-2500 型光栅光谱仪 (OES) 表征镀膜过程中等离子体中的活性粒子及强度分布。采用日本日立公司的 S-4800 冷场发射扫描电镜观察涂层的表面和截面形貌。采用日本岛津公司的 AXIS ULTRE DLD 型 X 射线衍射仪,分析涂层的元素组成与微结构,扫描范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。采用美国 FEI 公司的 Tecnai F20 透射电镜观察涂层的微观结构。采用 Bruker AXS 公司的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪表征涂层的晶体结构。采用美国 Veeco 公司的 Dimension3100V 型扫描探针显微镜测量涂层的表面粗糙度。采用美国幸耘科技工程公司的 Alpha-Step IQ 型表面轮廓仪测量涂层的磨痕深度。采用美国 Agilent Technologies 公司的 Nano Indenter G200 型纳米压痕仪测量涂层的硬度和弹性模量,测试方式为连续刚度法,硬度选取压入深度 1/10 处的值。采用 CSM Revetest 划痕仪测量涂层与基体的结合力。采用美国 CETR 公司的 UMT-3 摩擦磨损试验机测试涂层的摩擦学性能,测试采用往复摩擦形式,载荷为 3 N,频率为 5 Hz,磨痕长度为 5 mm,对磨球选用直径为 6 mm 的硬质合金球,实验条件为室温 (约为 24°C),相对湿度为 60% 左右。采用 Autolab Pgstat302 电化学工作站评价涂层的耐腐蚀性能,腐蚀溶液选择 3.5%NaCl 溶液。

2 结果与讨论

图 1 为 HiPIMS 和 DCMS 沉积涂层过程中等离子体的发射光谱图。可以看出,在 350~400 nm 和 650~700 nm 之间,HiPIMS 的 N 原子激发态谱线明显强于 DCMS,表明 HiPIMS 促进了 N_2 的离解,产生了更多的活性 N 原子^[16]。但 DCMS 的 OES 谱线中,Ar 原子电离态谱线和激发态谱线比 HiPIMS 强。对于第一电离能低,且第二电离能低于 Ar 原子第一电离能的 Ti 原子,HiPIMS 和 DCMS 溅射 TiSi 靶的 OES 谱线中都存在一价 Ti^+ 谱线。在 500~550 nm 之间,HiPIMS 的等离子体发射光谱中,还观察到了很强的 Ti^+ 离子特征峰,表明 HiPIMS 技术中 Ti 原子离化率更高^[17]。

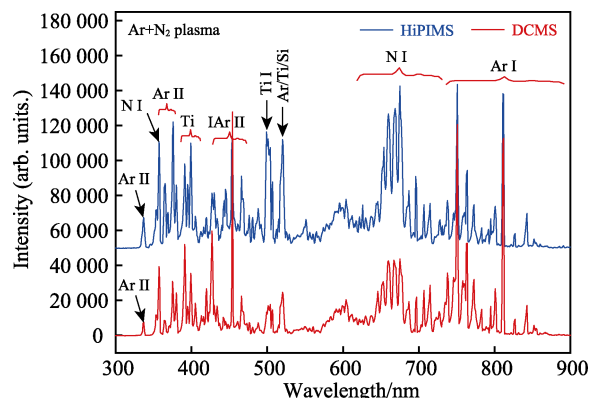


图 1 HiPIMS 和 DCMS 制备 TiSiN 涂层过程中的等离子体发射光谱

Fig.1 Plasma emission spectra during the preparation of TiSiN coatings by HiPIMS and DCMS

2.1 涂层的成分和结构

通过 XPS 测得的 TiSiN 涂层的元素含量见表 1。由表 1 可知,与 DCMS 相比,HiPIMS 技术制备的 TiSiN 涂层中,Ti 含量较多,Si 含量较少。其原因是 HiPIMS 技术下 Ti 的离化率较高,更多的离子被沉积到涂层表面。与 Ti 相比,Si 原子的质量较轻,在离子轰击过程中,较易发生反溅射,造成 Si 含量的损失。受限于设备本底真空的影响,两种技术沉积的涂层中都发现有一定含量的氧。图 2 为 TiSiN 涂层 $N1s$ 和 $Si2p$ 的 XPS 谱图。由图 2a 可知, $N1s$ 曲线都可拟合为 3 个峰,分别位于 396.9、397.5、396.2 eV 处,分别对应涂层中的 Ti—N、Si—N 和 Ti—O—N 键。由图 2b 可知, $Si2p$ 经拟合后,可分为 2 个峰,分别位于 100.8、103.8 eV 处,对应 Si—N 和 Si—O 键。由此可知,两种技术制备的 TiSiN 涂层中,N 和 Si 主要以 Ti—N 和 Si—N 形式存在。由于腔体内中存在少量的氧,在涂层制备过程中,与 Ti、Si 反应,生成少量的 Ti—O—N 和 Si—O 键。

表 1 TiSiN 涂层的化学成分
Tab.1 Chemical composition of TiSiN coatings

Sample	at. %			
	Ti	Si	N	O
HiPIMS	38.61	3.69	49.9	7.8
DCMS	37.86	4.33	50.15	7.66

图 3 为 HiPIMS、DCMS 制得的 TiSiN 涂层的 XRD 衍射图谱。XRD 结果表明,两种 TiSiN 涂层的物相组成相同,均为 (200) 和 (220) 混合取向的 TiN 相。从谱图衍射强度上来看,TiN 相沿 (200) 晶面择优生长,HiPIMS 制备的 TiSiN 涂层的 TiN (200) 衍射峰强度略高,且 TiN (220) 相的峰相对弱化,说明其涂层结晶性更强,择优生长更明显。出现这一差异的主要原因是 HiPIMS 技术的高离化率和对涂层更强的轰击力使得

涂层表面原子或离子间反应活性增强。这有助于涂层沿 TiN(200)面的择优生长,同时涂层的结晶性也得以提高。此外,与涂层的 XPS 分析结果对比,XRD 图

谱中未出现 Si—N 相对应的衍射峰,说明涂层中的 Si_3N_4 相以非晶形式存在。因此 TiSiN 涂层是由(200)、(220)混合取向的 TiN 相和非晶的 Si_3N_4 相组成。

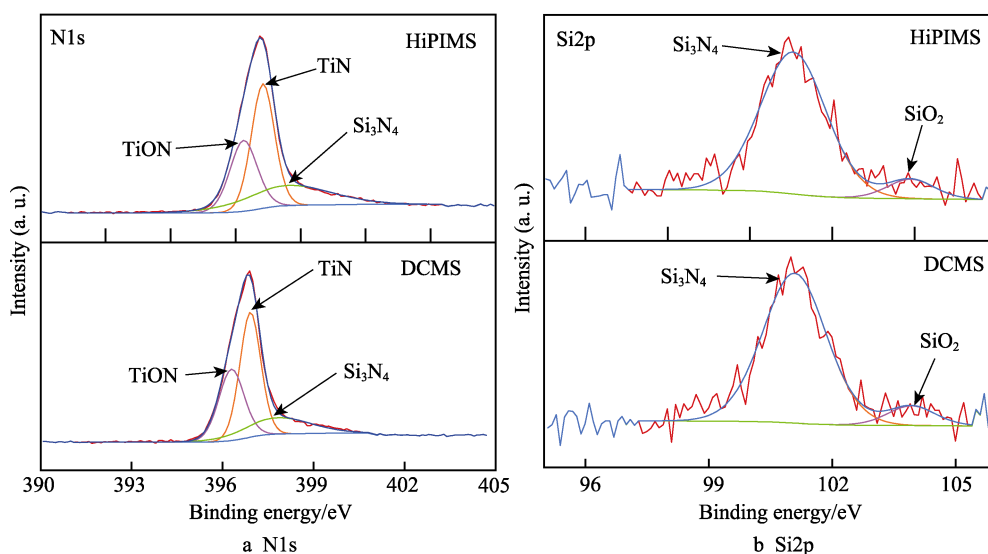


图 2 TiSiN 涂层的 N1s 和 Si2p 的 XPS 谱图
Fig.2 XPS spectra of N1s and Si2p of TiSiN coatings

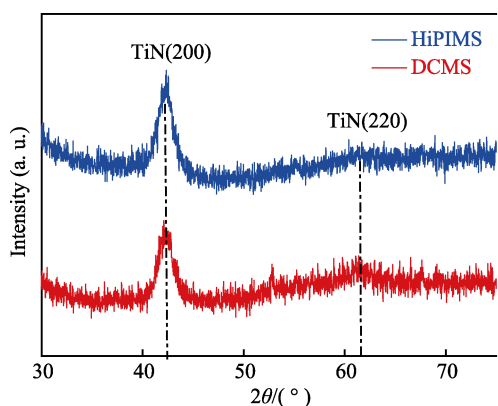


图 3 TiSiN 涂层的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of TiSiN coatings

图 4 为 HiPIMS 和 DCMS 制得的 TiSiN 涂层的 HRTEM 和 SAED 图。从 TEM 图中可以看到, TiSiN 涂层呈现出明显的非晶 Si_3N_4 相包裹 TiN 相的纳米复合结构,这种结构有利于阻碍或避免位错运动与裂纹的产生和扩展。通过 SAED 衍射环可以明显看到 TiN 相的(200)和(220)晶面,此结果与之前 XRD、XPS 分析所得结果一致。对比其晶粒发现,HiPIMS 的晶粒更细小,HiPIMS 对涂层的强轰击作用使原子可以充分扩散,更利于涂层晶粒的形核和生长,最终使得涂层的组织更均匀。由此可见,HiPIMS 可以制备出晶粒更为细小、结晶性更强、结构更致密的 TiSiN 涂层。

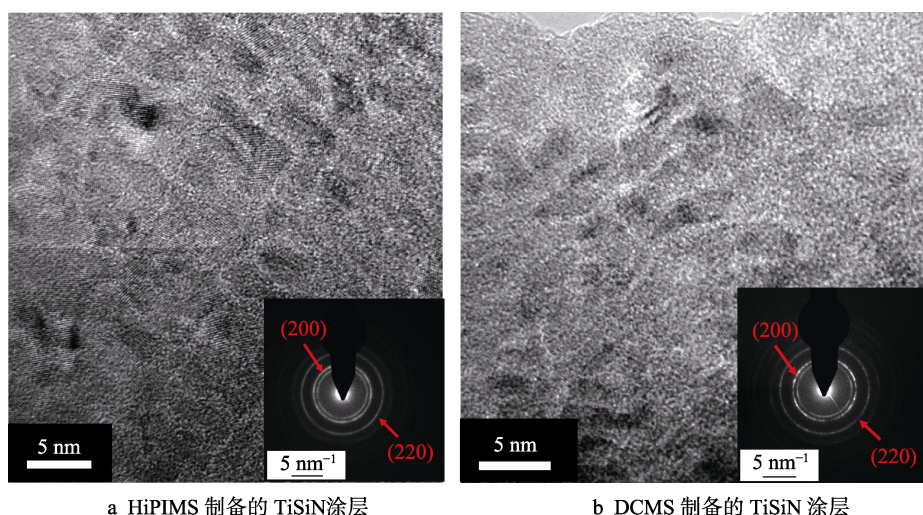


图 4 HiPIMS 和 DCMS 制得的 TiSiN 涂层的 HRTEM 图和 SAED 图

Fig.4 HRTEM patterns and SAED patterns of TiSiN coatings prepared by HiPIMS (a) and DCMS (b)

图 5 为 HiPIMS 和 DCMS 制得的 TiSiN 涂层的表面、截面和 AFM 形貌图。从图 5a、b 可以看出,不同溅射技术制备的 TiSiN 涂层的表面形貌有较大差异。HiPIMS 制备的 TiSiN 涂层表面光滑、平整、均匀;而 DCMS 制备的涂层表面较粗糙,呈现“波纹式”形貌。由 AFM 测试结果进一步可知,DCMS 制备的 TiSiN 涂层的三维照片中,明暗变化比 HiPIMS 制备的 TiSiN 涂层明显,且存在岛状物聚集现象,说明此涂层较粗糙。HiPIMS 制备的 TiSiN 涂层表面粗糙度 (0.62 nm) 低于 DCMS 涂层 (1.0 nm)。这主要是由

于 HiPIMS 离化率高,沉积粒子的扩散迁移能力强,充分降低了涂层的表面缺陷,并且 HiPIMS 技术的离子轰击效应强,可有效刻蚀掉涂层表面微凸起,致使沉积涂层的表面较为光滑平坦。涂层的截面形貌如图 5c、d 所示,可见涂层都由两层组成,分别为 TiSi 过渡层 ($\sim 200 \text{ nm}$) 和 TiSiN 涂层 ($\sim 1100 \text{ nm}$),据此计算 HiPIMS 和 DCMS 沉积 TiSiN 涂层的沉积速率均约为 9 nm/min 。可见相同工艺参数下,HiPIMS 与 DCMS 的沉积速率相当。

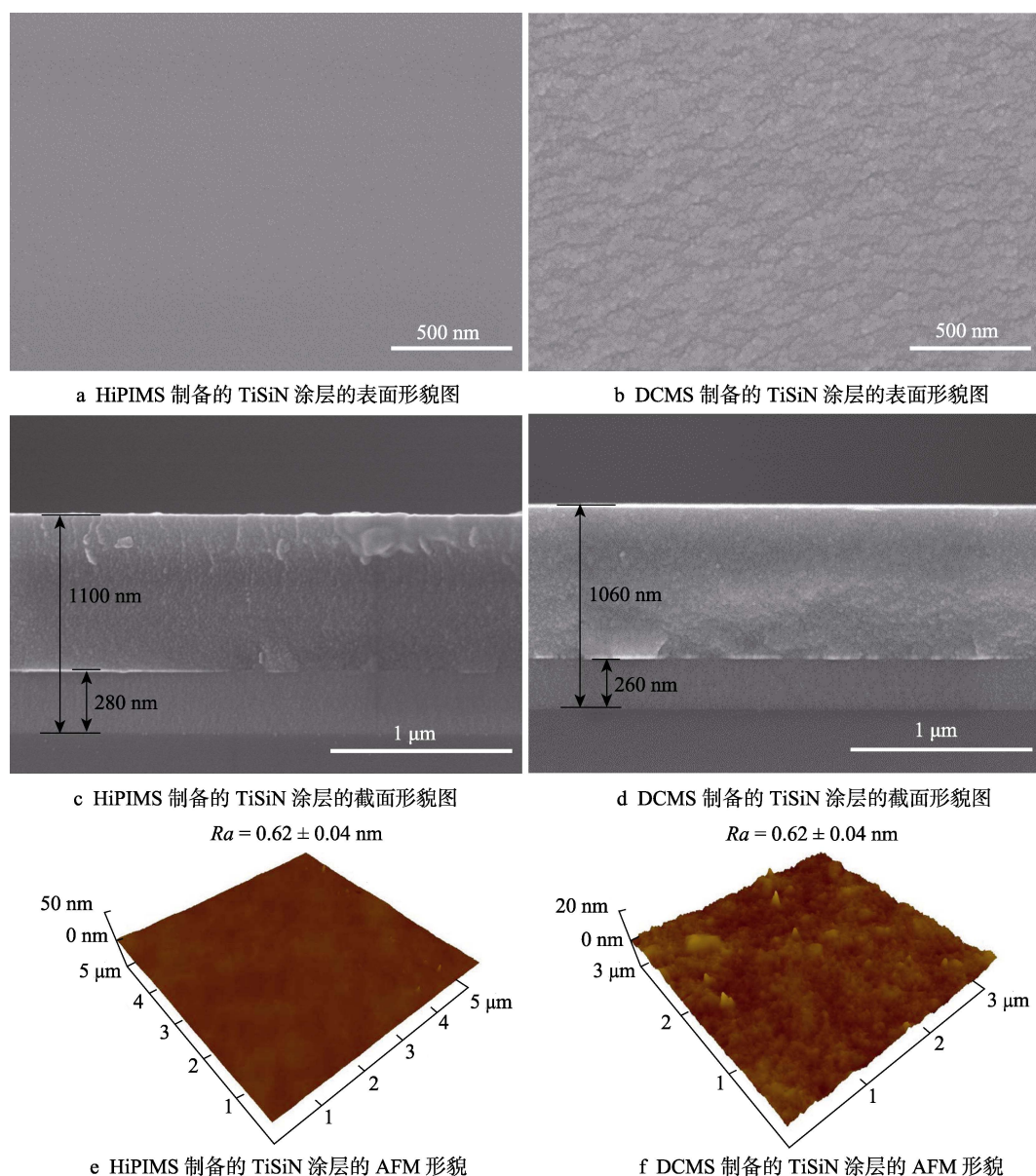


图 5 HiPIMS 和 DCMS 制得的 TiSiN 涂层的表面、截面和 AFM 形貌
Fig.5 SEM morphology of surface and cross section and AFM images of TiSiN coatings prepared by HiPIMS (a,c,e) and DCMS (b,d,f)

2.2 涂层的力学性能

通过纳米压痕仪测得 HiPIMS 和 DCMS 制得的

TiSiN 涂层的硬度和弹性模量,结果如图 6 所示。根据其结果计算 H/E (弹性变形能力) 和 H^3/E^2 (抗塑性变形能力) 值,来衡量涂层的韧性,涂层的基本力

学性能见表 2。HiPIMS 和 DCMS 制备的 TiSiN 涂层的硬度分别为(33.2±1.19) GPa 和(30.1±0.65) GPa，弹性模量分别为(335.9±14.23) GPa 和(313.0±9.56) GPa，可见 HiPIMS 制备的 TiSiN 涂层的硬度和弹性模量均高于 DCMS，且 HiPIMS 制备的 TiSiN 涂层的 H/E 值 (0.0989) 和 H^3/E^2 值 (0.304) 也同样高于 DCMS 制备的 TiSiN 涂层的 H/E 值(0.0969)和 H^3/E^2 值(0.26)。由此可见，HiPIMS 制备的 TiSiN 涂层的韧性和抗塑

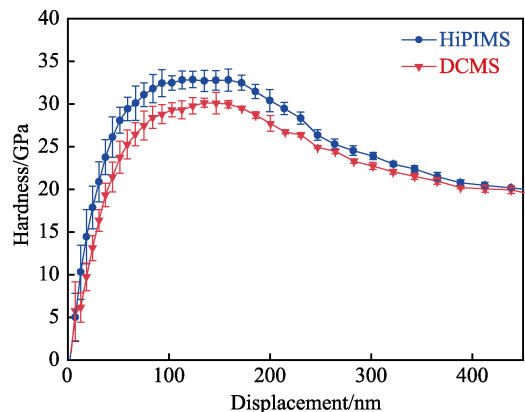


图 6 TiSiN 涂层的显微硬度
Fig.6 Microhardness curves of TiSiN coatings

表 2 TiSiN 涂层的力学性能
Tab.2 Mechanical properties of of TiSiN coatings

	H/GPa	E/GPa	H/E	H^3/E^2
HiPIMS	33.2±1.19	335.9±14.23	0.0989	0.304
DCMS	30.1±0.65	313.0±9.56	0.0969	0.26

性变形能力更好。通过残余应力的测试，根据 Stoney 公式，可计算得到 HiPIMS 和 DCMS 制备的 TiSiN 涂层的压应力分别是 2.77、4.28 GPa。HiPIMS 制备的 TiSiN 涂层表面的原子迁移扩散更快，致使涂层在沉积过程中畸变得以释放，应力降低。协同 HiPIMS 技术的强轰击力作用，使得所制备的 TiSiN 涂层结构更致密，晶粒得到细化。根据 Hall-Petch 公式可知，晶粒尺寸的减小会使涂层硬度提高^[18]。

采用划痕仪对涂层进行结合力测试，通过光学显微镜观察磨痕形貌，将涂层完全剥落处对应的临界载荷 (L_c , critical load) 定义为涂层的结合力^[19]。首先选用 0~100 N 的连续载荷，划痕形貌如图 7a、b 所示，可以看出，HiPIMS 制备的 TiSiN 涂层在载荷为 30 N 左右时，划痕内部开始出现共性弯曲 V 字型裂纹。随着压入载荷增大到 50 N，划痕轨道内部出现碎裂形式的涂层剥落。DCMS 制备的 TiSiN 涂层在压入载荷为 40 N 时，便出现划痕边缘大片的界面崩裂以及划痕内部小面积的剥落。为进一步探究两种涂层的结合力差异，分别对涂层施加 40 N 的恒定载荷，其划痕形貌如图 7c、d 所示。观察划痕形貌可以看出，两种涂层划痕都出现了大量的 V 字型裂纹，HiPIMS 制的 TiSiN 涂层内部及边缘并未出现涂层剥落，而 DCMS 制备的涂层却在划痕边缘两侧出现大面积界面崩裂。由此可见，HiPIMS 制备的涂层与基体的结合力更为优越。这主要得益于 HiPIMS 制备的 TiSiN 涂层具有良好的韧性和较低的应力，而 DCMS 制备的涂层由于韧性较差，脆性较大，当压入载荷加大时，涂层便发生大面积界面崩裂现象。

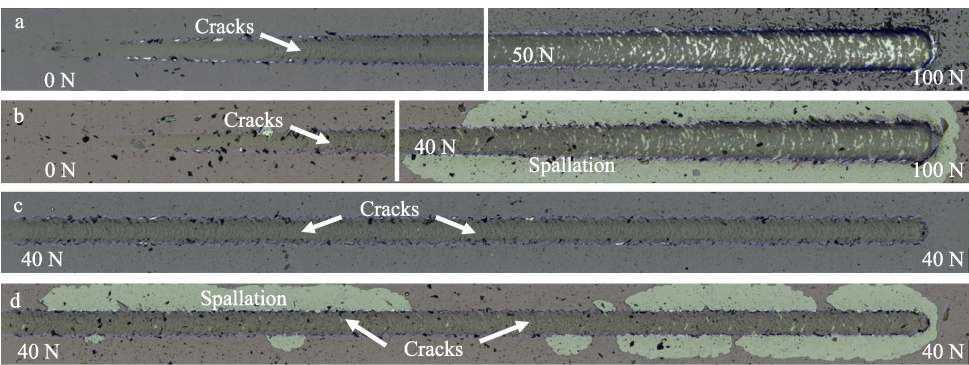


图 7 HiPIMS 和 DCMS 制得的 TiSiN 涂层的划痕形貌
Fig.7 Scratch morphology of TiSiN coatings prepared by HiPIMS (a, c) and DCMS (b, d)

2.3 涂层的摩擦学性能

HiPIMS 和 DCMS 制得的 TiSiN 涂层的摩擦系数随时间的变化曲线如图 8 所示。可以看出，摩擦系数在最初的 100 s 内陡增，之后进入较稳定阶段，摩擦系数小幅波动，两组涂层的摩擦曲线趋势大致相同。HiPIMS 制备的 TiSiN 涂层的摩擦系数约为 0.55，低于 DCMS 涂层 (约为 0.65)，且 HiPIMS 制备的 TiSiN 涂层的磨痕深度(0.35 μm)同样低于 DCMS 涂层(1.1 μm)。

这是因为 HiPIMS 具有较强的轰击作用，使得沉积在基体上的原子扩散能力明显提高，最终涂层表面光滑平坦，且缺陷少，涂层结构致密。在摩擦进行一段时间后，涂层较好的弹性变形能力和抗塑性变形能力以及更高的膜基结合力可以阻碍对磨球对涂层结构的破坏。据 Leyland^[20]研究报道，薄膜的摩擦学性能与 H/E 的值有关， H/E 值越大，薄膜的耐磨损性越好。因此 HiPIMS 制备的 TiSiN 涂层具有更低的摩擦系数，以及更好的耐磨损性。

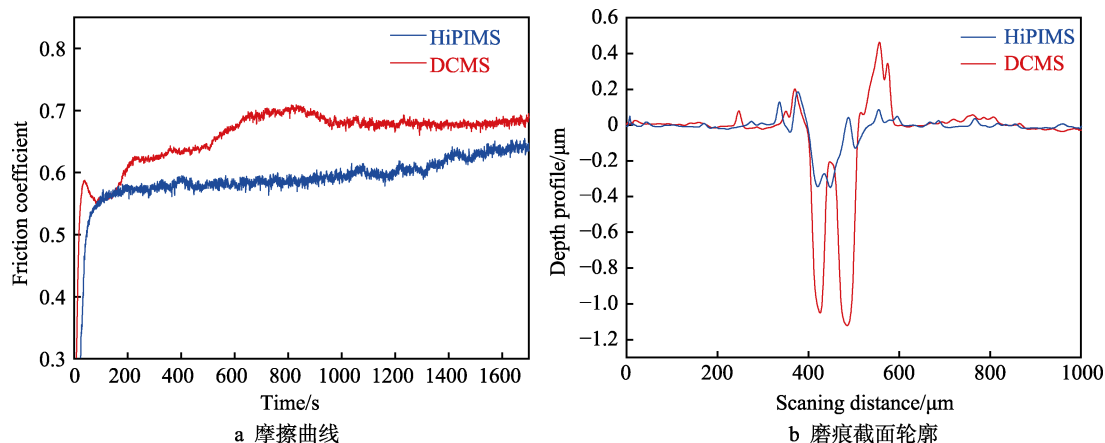


图8 HiPIMS和DCMS制得的TiSiN涂层的摩擦曲线和磨痕截面轮廓

Fig.8 Curve of friction coefficient (a) and wear scar cross-section morphology (b) of TiSiN coatings

2.4 涂层的耐腐蚀性能

图9为HiPIMS和DCMS制得的TiSiN涂层与HSS基体的动电位极化曲线。通过极化曲线拟合,可得到涂层的腐蚀电流密度和自腐蚀电位数据,见表3。可以明显看出,与裸基体相比,沉积了TiSiN涂层后,自腐蚀电位都有所提高,腐蚀电流密度也明显下降了1~2个数量级。这表明TiSiN涂层的沉积能显著提高HSS基体的耐腐蚀能力。对比HiPIMS和DCMS的结果发现,HiPIMS制备的TiSiN涂层自腐蚀电位更高,且腐蚀电流密度相对于DCMS制备的TiSiN涂层下降了1个数量级。分析认为,这是由于HiPIMS制备的TiSiN涂层结构致密,充分减少了腐蚀溶液与基体的直接接触,延缓了腐蚀的速度。而且涂层表面粗糙度的下降和表面缺陷的减少,可以降低腐蚀介质

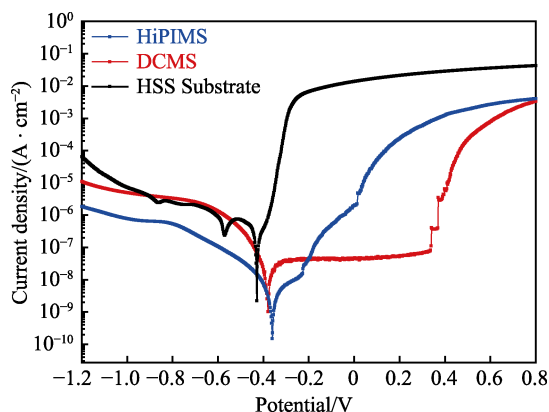


图9 基体和TiSiN涂层的极化曲线

Fig.9 Polarization curve of substrate and TiSiN coatings

表3 基体和TiSiN涂层的自腐蚀电位和电流密度

Tab.3 Self-corrosion potential and current density of substrate and TiSiN coatings

	HSS	DCMS	HiPIMS
Current density/(A·cm ⁻²)	7.86×10 ⁻⁸	4.90×10 ⁻⁹	4.78×10 ⁻¹⁰
Potential/V	-4.23	-0.38	-0.36

直接进入涂层,造成涂层内部腐蚀的几率,有效提高其耐腐蚀能力。此外,HiPIMS制备的涂层膜基结合力更高,这也有利于腐蚀性能的提高。

3 结论

1) HiPIMS和DCMS制备的TiSiN涂层均是非晶Si₃N₄包裹TiN纳米晶结构的复合涂层。两种TiSiN涂层的物相组成相同,均为(200)和(220)混合取向的TiN相,HiPIMS制备的涂层结晶性更强,择优生长更明显,其TiN(200)衍射峰强度略高,TiN(220)相的峰相对弱化。

2) HiPIMS制备的TiSiN涂层表面更光滑,粗糙度更低,结构更致密,晶粒更细小,使得其制备的TiSiN涂层相对于DCMS有了明显变化。其腐蚀电流密度相较于DCMS制备的涂层下降了1个数量级,具有更好的耐腐蚀性。此外,HiPIMS制备的TiSiN涂层硬度、弹性模量相对较高,应力小,弹性变形能力和抗塑性变形能力更好,因此具有更高的结合力和更优异的耐磨损性。

3) 通过对比HiPIMS和DCMS两种技术制备的TiSiN涂层,结果表明,两种TiSiN涂层在结构及性能方面存在一些差异。对比分析可得,HiPIMS制备的涂层在结构和性能方面更为优异,表明HiPIMS在制备TiSiN涂层上存在一定的优势。

参考文献:

- [1] QIU L C, DU Y, WANG S Q, et al. Mechanical properties and oxidation resistance of chemically vapor deposited TiSiN nanocomposite coating with thermodynamically designed compositions[J]. International journal of refractory metals & hard materials, 2019, 80: 30-39.
- [2] VEPREK S, RUCKSCHLOSS M, WIRSCHM T, et al. Tungstendye induced fast blue violet photoluminescence

- from nanocrystalline silicon-silica composite thin-films[J]. Applied physics letters, 1995, 67(15): 2215-2217.
- [3] VEPREK S, VEPREK-HEIJMAN M G J, KARVANKOVA P, et al. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites[J]. Thin solid films, 2005, 476(1): 1-29.
- [4] LIN J, MOORE J J, SPROUL W D, et al. Ion energy and mass distributions of the plasma during modulated pulse power magnetron sputtering[J]. Surface & coatings technology, 2009, 203(24): 3676-3685.
- [5] MA D, HARVEY T J, WELLMAN R G, et al. Cavitation erosion performance of CrAlYN/CrN nanoscale multilayer coatings deposited on Ti6Al4V by HiPIMS[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 788: 719-728.
- [6] WU W Y, CHAN M Y, HSU Y H, et al. Bioapplication of TiN thin films deposited using high power impulse magnetron sputtering[J]. Surface & coatings technology, 2019, 362: 167-175.
- [7] GUDMUNDSSON J T, BRENNING N, LUNDIN D, et al. High power impulse magnetron sputtering discharge[J]. Journal of vacuum science & technology A, 2012, 30(3): 35.
- [8] KELLY P J, ARNELL R D. Control of the structure and properties of aluminum oxide coatings deposited by pulsed magnetron sputtering[J]. Journal of vacuum science & technology A, 1999, 17(3): 945-953.
- [9] LIN J, SPROUL W D, MOORE J J, et al. High rate deposition of thick CrN and Cr₂N coatings using modulated pulse power (MPP) magnetron sputtering[J]. Surface & coatings technology, 2011, 205(10): 3226-3234.
- [10] KIRYUKHANTSEV-KORNEEV P V, HORWAT D, PIERSON J F, et al. Comparative analysis of Cr-B coatings deposited by magnetron sputtering in DC and HIPIMS modes[J]. Technical physics letters, 2014, 40(7): 614-617.
- [11] SAMUELSSON M, LUNDIN D, JENSEN J, et al. On the film density using high power impulse magnetron sputtering[J]. Surface & coatings technology, 2010, 205(2): 591-596.
- [12] GUDMUNDSSON J T. The high power impulse magnetron sputtering discharge as an ionized physical vapor deposition tool[J]. Vacuum, 2010, 84(12): 1360-1364.
- [13] ZHANG T F, WANG Q M, LEE J, et al. Nanocrystalline thin films synthesized from a Ti₂AlN compound target by high power impulse magnetron sputtering technique[J]. Surface & coatings technology, 2012, 212: 199-206.
- [14] NEDFORS N, MOCKUTE A, PALISAITIS J, et al. Influence of pulse frequency and bias on microstructure and mechanical properties of TiB₂ coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering[J]. Surface & coatings technology, 2016, 304: 203-210.
- [15] ENGWALL A M, SHIN S J, BAE J, et al. Enhanced properties of tungsten films by high-power impulse magnetron sputtering[J]. Surface & coatings technology, 2019, 363: 191-197.
- [16] 左潇, 陈仁德, 柯培玲, 等. 大尺寸平面磁控靶高功率脉冲放点的近基底表面光谱研究[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 117-122.
- ZUO Xiao, CHEN Ren-de, KE Pei-ling, et al. Optical emission spectroscopy diagnosis of plasma near substrate surface in large scale planar HiPIMS[J]. Surface technology, 2017, 46(6): 117-122.
- [17] 李小婵, 柯培玲, 刘新才. 复合高功率脉冲磁控溅射 Ti 的放电特性及薄膜制备[J]. 金属学报, 2014, 50(7): 879-885.
- LI Xiao-chan, KE Pei-ling, LIU Xin-cai. Discharge characteristics of Ti and film preparation using hybrid high power impulse magnetron sputtering[J]. Acta metallurgica sinica, 2014, 50(7): 879-885.
- [18] HAKAMADA M, NAKAMOTO Y, MATSUMOTO H, et al. Relationship between hardness and grain size in electrodeposited copper films[J]. Materials science and engineering A, 2007, 457(1-2): 120-126.
- [19] SVEEN S, ANDERSSON J M, M'SAOUBI R, et al. Scratch adhesion characteristics of PVD TiAlN deposited on high speed steel, cemented carbide and PCBN substrates[J]. Wear, 2013, 308(1-2): 133-141.
- [20] LEYLAND A, MATTHEWS A. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour[J]. Wear, 2000, 246(1-2): 1-11.