

阴极电弧 TiN 膜层的观察检测和比较

董 骐, 田 凯, 胡中军, 吴 臻

(北京丹普表面技术有限公司, 北京 100096)

摘 要: 通过对 TiN 膜层上和膜层中微液滴的观测, 探讨了微液滴对膜层和基底结合力产生的影响, 并分析了划痕试验中微液滴破损和膜层剥落之间的关系。在丹普公司开发的 AS700DTXB 型计算机自动控制离子镀膜机上, 通过调整镀膜工艺参数、控制微液滴的尺寸, 明显改善了 TiN 膜层和基底(高速钢和模具钢)的结合力。采用不同的划痕仪检测临界载荷 L_{C2} 可以稳定在 100 N, 或者更高; 分析和探讨了膜基结合力国内外不同的检测判据和规范。根据实际测量中的经验积累和结果分析, 提出了对国内测量标准的修改意见。

关键词: 阴极电弧; TiN; 微液滴; 划痕仪; 膜基结合力; 临界载荷

中图分类号: O484.5

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)01-0063-06

Observation Test and Comparison of Cathodic-Arc TiN Film

DONG Qi, TIAN Kai, HU Zhong-jun, WU Zhen

(ProChina Limited COLTD, Beijing 100096)

Abstract: Through observing of micro droplets on and inside TiN film, their effects on film and substrate adhesion are studied. Meanwhile, the relationship between micro droplet broken and flake peel off along scratch on the film is analyzed. With automation ion plating machine model AS700DTXB developed by ProChina Limited, through coating recipe modification to control micro droplet sizes, TiN film and substrate (high speed steel and mould steel) adhesion is to be clearly improved. Critical load (L_{C2}) can be stable at 100 N or higher with different scratch test instruments. In this paper different measurement criterions and norms of scratch test are studied. Based on the measurement practices and data analysis above, a further modification on Chinese standard is proposed.

Key words: cathodic arc; TiN, micro-droplet; scratch test instrument; film-substrate adhesion; critical load

0 引 言

1981年美国多弧 (Multi-Arc) 公司引进前苏联发明的阴极电弧技术, 开发出面向工业镀膜应用的阴极电弧离子镀膜离子镀膜机。这一技术经历了快速发展和成熟阶段。阴极电弧离子镀膜以其沉积(镀膜)速度快、金属粒子离化率高、镀膜过程控制稳定、设备和维护成本较低, 已经成为真空物理气相沉积 (PVD) 技术在工业镀膜应用市场上影响最大的一个分支。由于阴极电弧放电在蒸发金属粒子中夹带着微液滴^[1], 对于所镀膜层的内在质量和性能有负面影响; 限制了在一些领域中的应用, 特

别是在对膜层的致密性和表面光洁度要求高的部分装饰性镀膜市场; 在工具(功能性)镀应用市场上, 阴极电弧离子镀膜一般也被认为难于达到最高的质量要求^[2]。

对于常规的工具镀, 其膜层性能主要包括以下技术指标: 膜层表面摩擦因数(主要决定于膜层的成份, 也受膜层表面光洁度的影响); 膜层高温下的稳定性和抗氧化性能(也主要决定于膜层的成份); 膜层显微硬度 (HV) (也是主要由膜层成份决定的, TiN 的维氏硬度在 2 200 HV 左右。对于 PVD 镀膜而言, 膜层硬度指标是相对容易达到的)。

膜层内应力, 一般分为压应力和张应力。膜层内应力和膜基结合力之间是对抗(竞争)关系。膜层越厚内应力越大, 要求膜基结合力越高。优良的

收稿日期: 2009-10-23; 修回日期: 2009-11-18

作者简介: 董骐(1959—), 男(汉), 北京市人, 高级工程师, 硕士。

膜层需要有高的膜基结合力,同时还要控制膜层内应力。膜层太厚也会改变被镀件的尺寸精度。反之膜层太薄,又会减弱耐磨损性能。因此膜层厚度是有控制的,工具镀 TiN 膜层的厚度通常在 2~10 μm 。采用划痕仪测得的临界载荷 (N) 应该是在膜层内应力作用下表现出的膜基结合状况。因此膜基结合力临界载荷 (N) 是评价工具镀膜层最重要的性能指标。

但是, TiN 膜层中的微液滴具体呈现出什么形态,它们对膜层的性能,特别是膜基结合力,产生了什么影响尚没有清楚的认识,而且,目前国内外在临界载荷评价标准中存在着明显的不一致,使得不同来源的临界载荷数据可能相差很大,缺乏可比性,影响了临界载荷数据的可信度。

1 镀膜中微液滴的观察和探讨

在丹普公司开发的 AS700DTXB 型计算机自动控制离子镀膜机(弧源为 RCAE1047 型阴极电弧源系统)上,按照工具镀的常规要求镀制出 TiN 膜层,并对膜层表面微液滴的形貌进行了观察和分析。

采用 KEYENCE 的彩色 3D 激光扫描显微镜 (VK-8700) 观察一个大的微液滴切面形貌 (图 1)。它的直径大约 10 μm ,厚度大于 1 μm ,就像一块“发面饼”附着在膜层表面上。说明微液滴离开纯钛靶面在真空室内飞行时处于高温熔化状态,像颗圆形的水滴。当它以一定速度撞击到较低温度的被镀工件表面时,球形的微液滴变成直径/厚度比大约为 10 的“发面饼”。可以预料,无论是在膜层表面还是在膜层内部(埋没)的微液滴,也无论微液滴的大小,都会出现“发面饼”的形貌。

图 2 显示出膜层上附着有类似于“牙根”的微液滴。在膜层形成过程中,其表面不完整、不致密,微液滴撞击到被镀工件表面时,微液滴的一部分会挤进工件表面上的缝隙中,形成微液滴的“牙根”。

图 3 展示出微液滴被划痕压头削掉一块。从图 4 上可以看到液滴中的金属被划痕压头刮下后液滴破损形成的“彗星尾巴”呈现金属灰白色,说明微液滴内部是纯金属钛,不是 TiN,微液滴本身的硬度肯定较低。

如果微液滴贯穿了整个膜层,意味着在膜层上的某个局部位置不是 TiN 而是纯 Ti。这个纯钛点就会由于硬度较低和膜基结合力较差成为膜层上的弱点。多个这样的弱点肯定会影响到膜层的整体性

能表现。工具镀膜层要求避免微液滴贯穿整个膜层厚度。膜层表面的微液滴直径一般不大于 10 μm 、液滴厚度在 1 μm 左右,因此,工具镀膜层厚度在 2 μm 以上时,才能保证微液滴不贯穿整个膜层。反之,控制镀膜过程中微液滴的尺寸肯定有利于提高膜层质量。

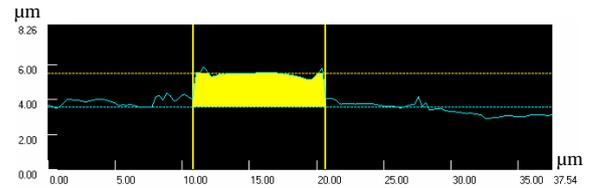


图 1 微液滴的切面形貌

Fig.1 Morphology of micro-droplet in cross section

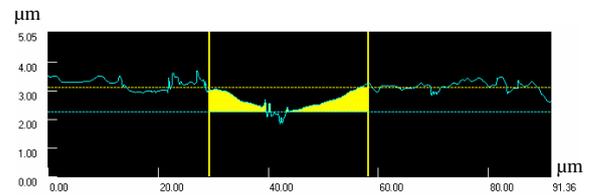


图 2 表面上的微液滴长有“牙根”

Fig.2 Micro-droplet roots into film

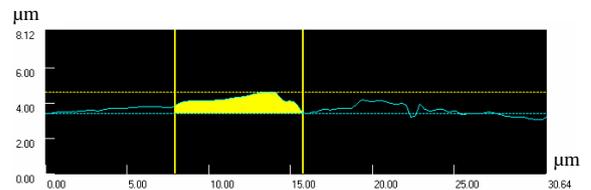


图 3 微液滴被削掉一块

Fig.3 Micro-droplet cut by scratch head

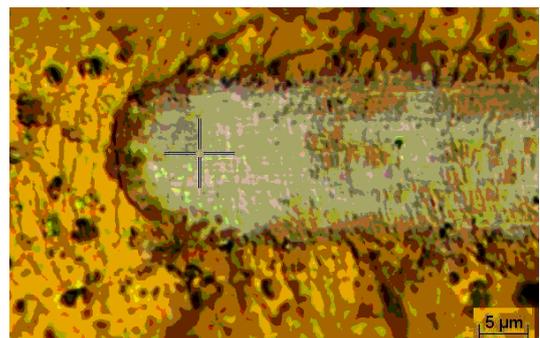


图 4 被压头刮破的微液滴

Fig.4 Scratched micro-droplet

从图 5 上可以看出在膜层中破损的微液滴露出了纯金属色,像水泥中的鹅卵石,硬度上正好相反。膜层中存在一定量的微液滴,形成一个个局部的内应力吸收中心,有助于降低膜层的整体内应力。这一因素应该为工具镀膜层的总体性能带来正面效应。

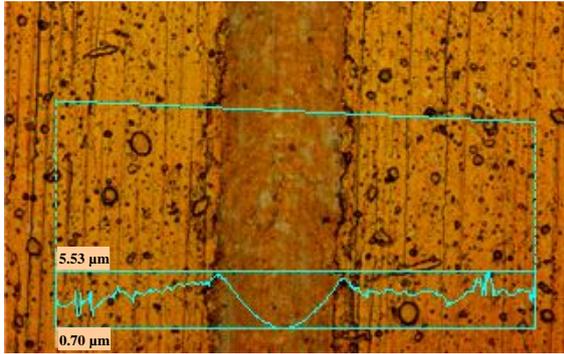


图 5 膜层中的微液滴
Fig.5 Micro-droplets inside film

2 膜基结合力判据及检测结果

对于膜(层)基(底)结合力的评价,国内外主流采用划痕检测方法。对于单一的膜层-基底系统,划痕试验中“临界载荷”的定义标准国内国外各不相同:

(1) 国内通常采用声发射法或者摩擦法测量“薄膜内聚力失效”(L_C^*)和“膜-基结合力失效”(L_C),后者也简称“临界载荷”^[3]。

(2) 在国外,通常采用一个或者多个临界载荷(L_{CN})根据薄膜渐进损坏的程度来定义。ASTM标准^[4]采用显微镜直接观察,确定两个临界载荷(图6): L_{C1} 为膜层上出现(龟)裂纹开始点; L_{C2} 为在更高的压力作用下,和膜层裂纹相关联的其后膜层结合失效/出现小块膜层从基底剥落的开始点; L_{C3} 通常定义为薄膜大面积剥落的开始点。

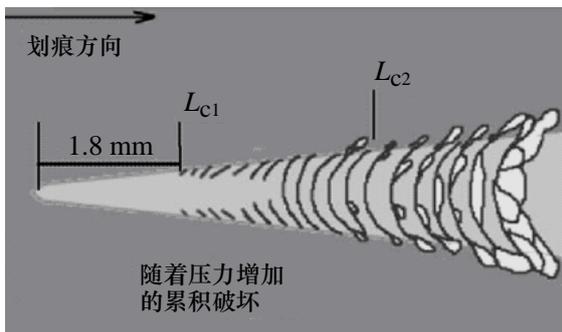


图 6 划痕和临界载荷示意图^[4]
Fig.6 Scratch and critical load schematic diagram^[4]

文中, L_C^* 对应于 L_{C1} ,即薄膜内聚力失效; L_C 对应于 L_{C2} 还是 L_{C3} 在国内还没有统一定义,国外通常以 L_{C2} 定义为薄膜的“临界载荷”,或者将 L_{C1} 、 L_{C2} 和 L_{C3} 分别列出。对于一些薄膜, L_{C2} 和 L_{C3} 可能接

近甚至重合,但对于另外一些薄膜,两者相差很远。

在 ASTM C1624-05 标准中,明确提出临界载荷(L_{CN})的确定只能采用显微镜观测法。其它方法,如摩擦力(摩擦因数)-压力曲线或者声发射法都只能作为辅助工具。而国内标准则主要采用声发射法和摩擦力(摩擦因数)-压力曲线来确定临界载荷。

以上两个重要的不同点很容易造成不同数据来源的差异,失去相互对比的客观基础。对于多层和纳米膜层,临界载荷的定义(L_{CN})将更加复杂,这里不讨论。

文中试验采用了兰州化物所开发的 MFT-4000 多功能材料表面性能试验仪进行所镀膜层的划痕检测。经过对同一块样片进行反复划痕试验,发现声发射法获得的声音信号相差极大,没有重复性,基本没有参考价值。在实际划痕测试中,对摩擦力-正压力和摩擦因数-正压力曲线进行了分析研究;同时也采用 ASTM C1624-05 标准描述的显微镜观测法,确定划痕上的 L_{C1} 、 L_{C2} 和 L_{C3} 点。

在显微镜观测方法中,为了起始点的测量准确,设定大于零的起始载荷(L_i)。对于最大载荷为100~120 N(L_f)的划痕,通常设定起始载荷为5 N;对于最大载荷30~50 N的划痕,建议设定起始载荷为1~2 N。

首先应测量整条划痕的实际长度 $D_t(\mu m)$,注意在测得划痕长度后要减去前、后端头划痕宽度(直径)的一半;然后再测量确定点的位置 $D_n(\mu m)$,假设仪器压头的垂直压力随着移动距离线性增大,容易计算出对应的临界载荷(L_{CN}) (如图7):

$$L_{CN} = (L_f - L_i) * D_n / D_t + L_i$$

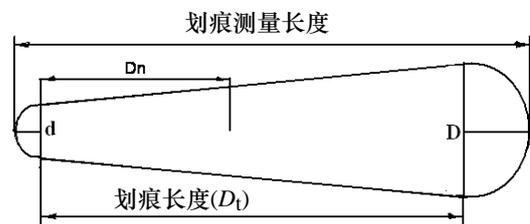


图 7 划痕示意图
Fig.7 Scratch schematic diagram

在所有划痕测量过程中,还要特别注意保持划痕压头的清洁,否则会造成划痕曲线数值的重大偏差。

在高速钢或者模具钢上镀制工具镀 TiN 膜层,最初能够达到的膜基结合力只有60~70 N。经过多

次反复摸索、改进、测试和比较，特别注意控制阴极电弧源蒸发出的微液滴的尺寸，掌握了工具镀TiN的优化镀膜工艺（基本参数：镀膜温度470℃，CAE-Ti靶8套、电流为70A，偏压为150V，真空度为0.8Pa，反应气体N₂：700mL/min），使膜基结合力有了明显的提高。

文中所涉及的样片都采用高速钢或磨具钢，它们的硬度一般都在65HRC左右；所镀TiN膜层的厚度大致为2.5μm；硬度测量载荷为25g，膜层的硬度稳定在2200HV上下。

文中涉及到3台不同的划痕仪器见表1。

表1 三台不同的划痕仪器配置

Table 1 Three different scratch test instruments

| 简称 | 仪器型号 | 划痕压头直径 / μm | 最大压力 / N | 所在公司 |
|-----|------|-------------|----------|--------|
| 仪器1 | CSM | 100 | 30 | Protec |
| 仪器2 | CSM | 200 | 180 | CSM |
| 仪器3 | MFT | 200 | 120 | 丹普 |

采用CSM划痕仪和100μm直径的划痕压头（仪器1）对上述工艺镀制的膜层进行了测量。其摩擦力-压力曲线、摩擦因数曲线如图8。可以看出摩擦力（摩擦因数）-压力曲线基本都是一条直线，显示膜层没有出现破损。采用显微镜观测法遇到的最大问题是，如何区分膜层中微液滴的破损和膜层小块剥落。笔者认为，微液滴破损一般显示为一个近似圆形的头，拖着金属色的尾巴。如图9和图4所示。除非微液滴贯穿整个膜层，一般微液滴破损不应被认作膜层剥落。

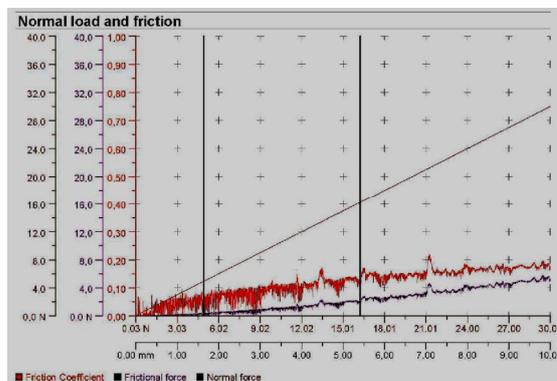
更加仔细的观察微液滴的破损点和摩擦力-正压力曲线上的对应位置可以发现，微液滴的破损对应着摩擦力-正压力曲线上的小凸起。微液滴的大小也对应着曲线凸起的大小。所有小凸起之间没有联系，也没有造成曲线上升斜率的整条改变。

该划痕在最末端（最高压力30N）处没有出现膜层剥落（图10）支持了上述判断。因此可以认为在压力达到30N时没有出现L_{C2}。而L_{C1}则应该在13.2N以前，从图9上可以看出划痕上出现了裂纹。

Protec公司在同一台镀膜机上采用相同镀膜工艺镀制了TiN样品（不同批次）。其中两块由CSM公司采用直径为200μm的划痕压头进行测量（仪器2）。其摩擦力-压力曲线、摩擦因数曲线如图11。

CSM公司确定的L_{C2}分别为130N和110N。

假设采用仪器1（100μm直径划痕压头）和采用仪器2（200μm直径划痕压头）得到的测量结果具有可比性，那么两者数据应该存在着2（直径比）



横轴上：正压力0~30N，下：划痕距离0~10mm；纵轴右：摩擦因数0~1.0（中间曲线），中：摩擦力0~40N（下曲线），左：正压力0~40N（上曲线）

图8 划痕仪1测量曲线

Fig.8 Measurement curves with instrument 1

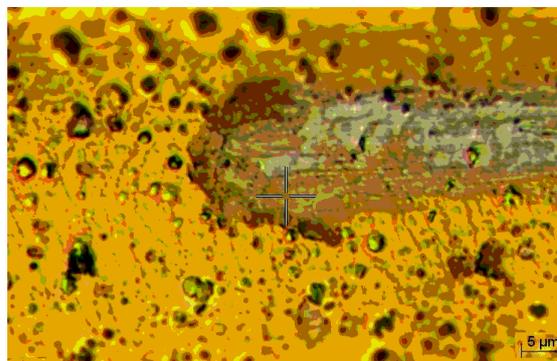


图9 仪器1在正压力为13.2N处的彗星形的液滴破损
Fig.9 Comet-shaped broken micro-droplet at 13.2 N with instrument 1

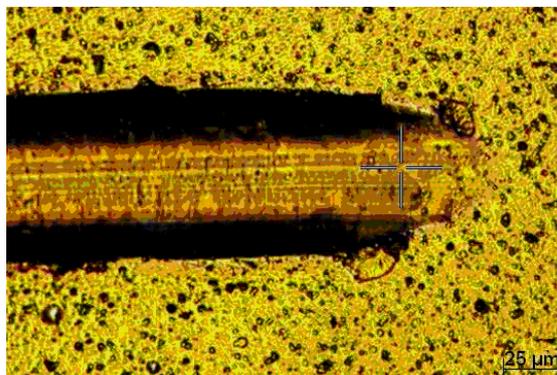
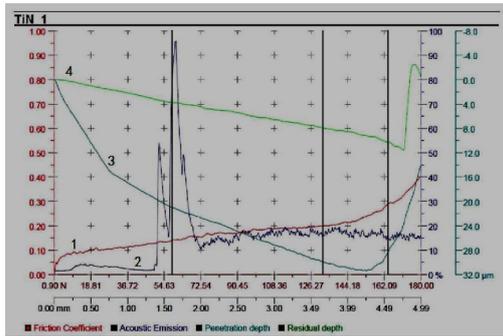


图10 仪器1在正压力为30N时的划痕形貌
Fig.10 Scratch morphology at 30 N with instrument 1



横轴 上: 正压力 0.9~180 N, 下: 划痕距离 0~4.99 mm; 纵轴 左: 摩擦因数 0~1.0, 中: 声发射 0%~100%, 右: 压深-08 到 32 μm。(1: 摩擦因数曲线, 2: 声发射曲线, 3: 压痕压深曲线, 4: 残留压深曲线)

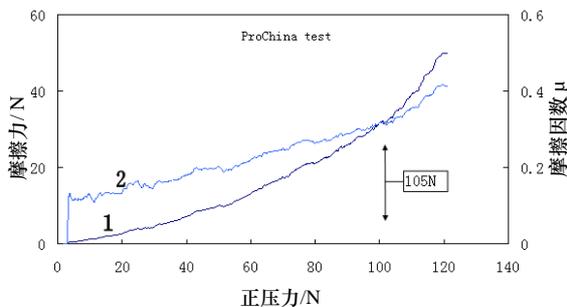
图 11 划痕仪 2 测量曲线

Fig.11 Measurement curves with instrument 2

至 4 (面积比) 倍的因子。再假设两次样片上的膜层性能基本相同, 比较它们的测试结果, 就可以得出上述因子应在 3~4 之间。

在丹普公司内进行的所有膜层划痕检测都采用兰州化物所 MFT-4000 型划痕仪 (仪器 3)。相对于摩擦力-正压力 (上) 曲线, 摩擦因数-正压力 (下) 曲线似乎可以看出摩擦因数的变化拐点 (图 12), 仍然十分不清晰, 也难于确定 L_C 。将一块 TiN 膜层样板上 3 次重复检测得到的摩擦力-正压力检测曲线重叠在图 13 上, 根据 3 条曲线的重叠和分离, 更容易作出判断。 L_C^* 和 L_C 分别为 45 N 和 105 N。在没有显微镜的情况下, 这一方法具有容易操作和判断的优点。该组数据和上述采用仪器 2 的数据也具有一定的可比性。

运用仪器 3, 对国内 7 家 (包括丹普公司的 3 条曲线) 工具镀 TiN 样品进行了划痕试验。将所有摩擦力-压力曲线重叠在图 14 上, 可以看出: ① 所



1: 摩擦力-正压力曲线, 2: 摩擦因数-正压力曲线

图 12 划痕仪 3 测量曲线

Fig.12 Measurement curves with instrument 3

有曲线在前段都相互重合, 说明样品的膜层情况基本相同; ② 曲线偏离总线, 表明该膜层出现剥落, 压头和基底发生摩擦, 摩擦因数增大, 对应于 L_C 点; ③ 丹普 (PC) 样品的 L_C 点最高。所有 7 家样品的 L_C 数值列于表 2 中。

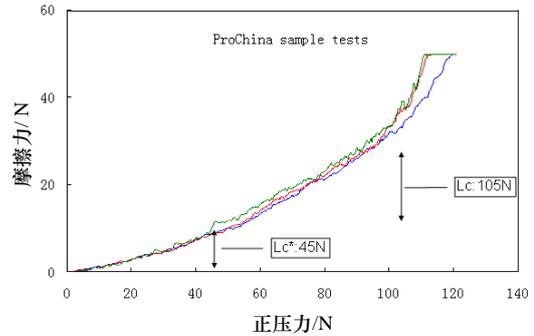


图 13 划痕仪 3 的三次重复测量摩擦力曲线

Fig.13 Three repeat curves with instrument 3

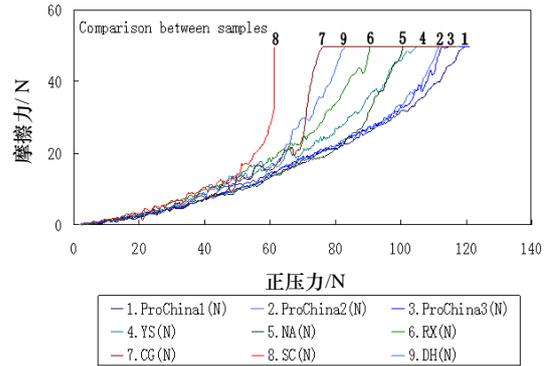


图 14 国内七家工具镀 TiN 膜层划痕曲线重叠

Fig.14 Scratch curves of hard TiN from seven sources

表 1 不同来源 TiN 膜层膜基失效临界载荷 (L_C)

Table 1 Critical loads (L_C) of seven TiN samples

| PC | YS | NA | RX | CG | SC | DH |
|-----|----|----|----|----|----|----|
| 100 | 82 | 90 | 75 | 70 | 55 | 61 |

由于不同厂家的镀膜样品的膜厚、膜层硬度不同, 所以上述结果只能作为参考。

3 结 论

综上所述, 从试验的角度, 就工具镀 TiN 膜层和高速钢 (或磨具钢) 基底间的膜基结合力以及测量有关问题进行分析 and 讨论, 得出如下启示:

(1) 在工具镀膜过程中要注意抑制微液滴。避免产生过多过大的微液滴, 影响膜层的整体性能质量, 特别是降低膜基结合力、膜层硬度、膜层致密性和表面光洁度。

(2) TiN 膜层的初步测试结果表明,采用 200 μm 直径压头和 100 μm 直径压头得到两组临界载荷 (L_{C2}), 它们之间存在着 3~4 的因子。

(3) 采用国产 MFT-4000 型 (200 μm 直径) 划痕仪进行测试,执行 ASTM C1624-05 的 L_{CN} 确认标准,所得到的临界载荷数据和国外 CSM-200 μm 仪器测得的结果具有可比性。建议国内相关单位考虑制定或者修订新的划痕测量国家标准。

(4) 丹普公司镀制的 TiN 膜层厚度 2.5 μm, 采用标准划痕法 (200 μm 直径压头) 测试, L_{C2} 稳定在 100 N, 或者更高; 该 TiN 膜层先后镀制在冲模、丝攻、滚齿刀等多种常规工具模具上, 分别进行了实际应用测试, 均显示出明显和优良的使用效果。

鸣谢:

① 感谢意大利 Protec 公司 Gerardo Coletta 先生和 Marco Simoncelli 先生所提供的在 AS700DTXB 镀膜机上镀膜样品和部分采用 CSM 仪器测量的膜基结合力 (临界载荷) 和膜层硬度的曲线、数据等结果; ② 感谢新加坡 Epson 公司的杜宏基先生提供的采用 KEYENCE 的彩色 3D 激光扫描显微镜 (VK-8700) 观察 TiN 膜层表面微液滴切面形貌的照片; ③ 感谢广州市启泰模具工业有限公司申书明先生提供的不同来源的镀膜样品的划痕测试曲线结果; ④ 感谢中科院兰州化物所固体润滑国家重点实验室华敏奇博士的技术咨询和在划痕仪使用中的技术协助。

参考文献:

[1] Juttner B. The dynamics of arc cathode spots in vacuum [J]. J. Phys. D: Appl. Phys, 1995, 28: 516-522.
 [2] David M. Sanders, Andre Anders. Review of cathodic arc deposition technology at the start of the new millennium [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133-134: 78-90.
 [3] 中华人民共和国机械行业标准 JB/T 8554-1997, 气相沉积薄膜与基体附着力的划痕试验法 [s].
 [4] ASTM international C1624-05, USA, Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing [s]. June 2005.

作者地址: 北京市海淀区西三旗东路建筑涂料厂院内
 北京丹普表面技术有限公司 100096
 Tel: (010) 82924110
 E-mail: qdong@public.bta.net.cn

(上接第 62 页)

[5] 付强. 含稀土铈的锌铝镁合金的耐蚀性研究 [D]. 武汉科技大学, 2006, 6.
 [6] 杨振波, 杨忠林, 郭万生, 等. 宋广成. 鳞片状富锌涂层耐蚀机理的研究 [J]. 中国涂料, 2006, 21(1): 19-21.
 [7] Song Guang-ling, Andre Jaterens, Wu Xiang-linag, et al. Corrosion behaviour of AZ21, Az501 and Az91 in sodium chloride [J]. Corrosion Science, 1998, 40(10): 1769-1775.
 [8] 王喜峰, 齐公台, 蔡启舟, 等. 混合稀土对 AZ91 镁合金在 NaCl 溶液中的腐蚀行为影响 [J]. 材料开发和应用, 2002, 17(5): 34-40.
 [9] 刘贵立, 李荣德. 稀土及杂质元素对 ZA27 合金晶间腐蚀的影响 [J]. 化学物理学报, 2004, 17(5): 62-66.
 [10] 顾秉林, 王喜坤. 固体物理学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1989.
 [11] 从善海, 熊志红, 王亮, 等. 稀土 Ce 对 Zn-Al-Mg 合金组织和耐蚀性能的影响 [J]. 武汉科技大学学报, 2008(3): 323-327.
 [12] 杨振波, 杨忠林, 郭万生, 等. 鳞片状富锌涂层耐蚀机理的研究 [J]. 中国涂料, 2006, 21(1): 19-21.
 [13] 韩凤俊, 周钰明, 王小舟. 鳞片状锌粉防腐涂料的研制 [J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(3): 109-112.

作者地址: 武汉市青山区和平大道 947 号 430081
 武汉科技大学 192 信箱
 Tel: 13297993090

E-mail: congshanhai@126.com



•本刊讯•

欢迎访问《中国表面工程》期刊网
 ——http://www.csejournal.com

为适应网络发展的需求及广大读者的需要,《中国表面工程》编辑部已申请了一级域名(www.csejournal.com), 并制做了《中国表面工程》期刊网页, 介绍了本刊编委会和理事会的基本情况, 回顾了 20 年来的办刊历程, 展示了期刊的获奖情况及部分优秀论文, 并上传了 1988~2008 年 20 年间所登的论文全文。

期刊网络建设正在不断发展和完善中, 感谢您的关注与支持。欢迎随时访问网站(www.csejournal.com)获取您需要的信息, 更欢迎您对本刊提出批评指正意见。

联系电话: (010) 66719 325; (010) 66719 584
 咨询投稿邮箱: cse1988@263.net