

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170929002

# 基体温度对反应共溅射 TiN/Ni 纳米复合膜结构和耐蚀性的影响

贺春林, 高建君, 王苓飞, 陈宏志, 付馨莹, 马国峰

(沈阳大学 辽宁省先进材料制备技术重点实验室, 沈阳 110044)

**摘要:** 为研究基体温度对纳米复合膜结构和耐蚀性的影响, 以 Ti 和 Ni 为靶材, 利用反应磁控共溅射技术在 100~400 °C 温度下沉积了 TiN/Ni 纳米复合膜, 采用 XRD、XPS、AFM、FESEM/EDS、电化学技术和划痕试验表征研究复合膜的微结构、耐蚀性和膜基结合力。结果表明: 该膜含有面心立方的 TiN 和 Ni 相, 其择优取向由低温时的 TiN(111) 面转变为高温时的 TiN(200) 面。随温度增加, 复合膜晶粒尺寸和均方根表面粗糙度先减小后增大, 并在温度 200 °C 时达最小。复合膜的界面结合力随温度增加先增大后下降, 在 300 °C 时达最大。复合膜具有优异的耐蚀性, 其中 300 °C 沉积的膜层腐蚀电流密度最小, 较 304 不锈钢基体约小 1 个数量级。增加 Ni 含量有利于提高复合膜的耐蚀性。TiN/Ni 纳米复合膜的腐蚀形式为薄膜的局部脱落, 穿膜针孔等结构缺陷是引起 TiN/Ni 纳米复合膜腐蚀失效的根本原因。

**关键词:** TiN/Ni; 纳米复合膜; 磁控反应共溅射; 微结构; 耐蚀性

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)02-0085-09

## Effects of Substrate Temperature on Microstructure and Corrosion Resistance of Reactive Magnetron Co-sputtered TiN/Ni Nanocomposite Films

HE Chun-lin, GAO Jian-jun, WANG Ling-fei, CHEN Hong-zhi, FU Xin-ying, MA Guo-feng

(Liaoning Provincial Key Laboratory of Advanced Materials, Shenyang University, Shenyang 110044)

**Abstract:** In order to study the effects of substrate temperature on the microstructure and corrosion resistance of TiN/Ni nanocomposite films, these films were deposited at 100–400 °C by reactive magnetron co-sputtering Ti and Ni targets. Microstructure, corrosion resistance and adhesion strength of the deposited films were investigated by XRD, XPS, AFM, FESEM/EDS, electrochemical technologies and scratch tests, respectively. Results show that the TiN/Ni films consist of fcc TiN and Ni phases, and their preferential orientations change from TiN (111) to (200) reflection with the increase of the substrate temperature. When the temperature increases, the grain size and root-mean-square roughness of the nanocomposite films firstly decrease and then increase, reaching at the smallest values at 200 °C, while the adhesion strength firstly increases and then decreases with the maximum value at 300 °C. The nanocomposite films exhibit excellent corrosion resistance. The film deposited at 300 °C has the lowest corrosion current density, which is about one order of magnitude smaller than that of the 304 stainless steel substrate. It is found that increasing the Ni content can improve the corrosion resistance of the composite films. The corrosion form of the composite films is the local film detachment, associated with structure defects such as through film pores and pinholes present in the films.

**Keywords:** TiN/Ni; nanocomposite film; reactive magnetron co-sputtering; microstructure; corrosion resistance

收稿日期: 2017-09-29; 修回日期: 2018-02-13

网络出版日期: 2018-03-07 12:52; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180307.1252.004.html>

通讯作者: 贺春林 (1964—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 材料腐蚀与防护; E-mail: ccllhe@126.com

基金项目: 国家自然科学基金 (51171118); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划 (LR2013054)

**Fund:** Supported by National Natural Science Foundation of China (51171118) and Program for Liaoning Excellent Talents in University (LR2013054)

引文格式: 贺春林, 高建君, 王苓飞, 等. 基体温度对反应共溅射 TiN/Ni 纳米复合膜结构和耐蚀性的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(2): 85-93.

HE C L, GAO J J, WANG L F, et al. Effects of substrate temperature on microstructure and corrosion resistance of reactive magnetron co-sputtered TiN/Ni nanocomposite films[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(2): 85-93.

## 0 引言

氮化钛薄膜因具有高硬度、高耐磨性和高化学稳定性而在机械加工刀具、磨具表面防护涂层方面有广泛应用。但是, TiN 薄膜较脆, 其应用受到限制。事实上, 在大多数工业应用中, 薄膜韧性 with 硬度同等重要<sup>[1]</sup>, 因此, 适度硬但更韧的薄膜更具工业应用前景<sup>[2]</sup>。添加韧性金属 (如 Ni 或 Cu) 是改善 TiN 和 CrN 薄膜硬度和韧性的一种有效方法<sup>[3-4]</sup>。由于 Ni 或 Cu 不易与 N 发生反应, 常采用反应共溅射方法制备 Ti-Ni(或 Cu)-N 和 Cr-Ni(或 Cu)-N 涂层; 其中 Ni 或 Cu 以金属形式位于 TiN 或 CrN 颗粒周围, 形成 TiN/Ni(或 Cu) 和 CrN/Ni(或 Cu) 复合薄膜。近年来, 该类纳米复合薄膜已引起研究人员的广泛关注<sup>[5-8]</sup>。

以往, 人们多关注 Ni 含量 (通过改变靶功率、靶成分、N<sub>2</sub> 流量及基体偏压的调节) 对 TiN/Ni 纳米复合膜结构和力学性能的影响<sup>[5-7]</sup>, 而有关膜层结构与耐蚀性间关系的研究则很少。沉积温度是影响 TiN/Ni 纳米复合膜的表面形貌、致密度、晶粒尺寸及界面结合力等的重要参数, 因此会对复合膜的耐蚀性产生明显影响。

文中以高纯 Ti 和 Ni 为靶材, 在基体温度 100~400 °C 下利用反应磁控共溅射方法沉积 TiN/Ni 纳米复合膜, 采用原子力显微镜 (AFM)、X 射线衍射仪 (XRD)、场发射扫描电镜及能谱仪 (FESEM/EDS)、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、划痕试验和电化学技术研究了基体温度对复合膜微结构、界面结合力和耐蚀性的影响, 以便为高性能 TiN/Ni 纳米复合膜的研发和应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 薄膜制备

基体材料为 p-Si(100) 和 AISI 304 不锈钢薄片, 尺寸分别为 15 mm×15 mm×0.5 mm 和 15 mm×15 mm×1 mm。不锈钢表面先经 200 号至 2000 号耐水碳化硅砂纸逐级打磨后, 再抛光至 1 μm 金刚石研磨膏。之后, 304 不锈钢和 Si 基体一样, 在超声波作用下, 先后在丙酮和酒精中分别清洗 10 min, 经冷风吹干后装入沉积室待用。

采用反应磁控共溅射方法制备 TiN/Ni 纳米复合膜。沉积设备为 JGP450 型三靶磁控溅射镀膜系

统 (中国科学院沈阳科学仪器有限公司制造)。靶材为直径 60 mm、厚 4 mm 的 Ti(99.99%) 和 Ni(99.99%) 圆片。工作气体为高纯 Ar 气 (99.999%), 反应气体为高纯 N<sub>2</sub> 气 (99.999%)。TiN/Ni 纳米复合膜沉积工艺见表 1 所示。

表 1 TiN/Ni 纳米复合膜的沉积工艺

Table 1 Deposition process of the TiN/Ni nanocomposite films

Process parameters	Values
Base pressure/Pa	$6 \times 10^{-4}$
Working pressure/Pa	0.6
Substrate to target distance/cm	7
Ar flow rate/(mL·min <sup>-1</sup> )	40
N <sub>2</sub> flow rate/(mL·min <sup>-1</sup> )	16
Substrate temperature/°C	100-400
Substrate bias/V	-120
Ti target current(DC)/A	0.2
Ni target power(RF)/W	35
Depositing time/min	60

### 1.2 微结构表征

采用掠入射 XRD 法对薄膜进行相结构分析。X 射线源为 Cu K $\alpha$ ( $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$ ) 射线, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围 20°~90°, 掠入射角为 2°。采用 XPS(ESCALAB250, Thermo VG) 分析薄膜的化学结合键态。X 射线源为单色 Al K $\alpha$  射线, 光子能量为 1 486.6 eV。X 射线源的加速电压和发射电流分别为 15 kV 和 10 mA。采用安捷伦 5500 型 AFM 分析薄膜表面形貌和表面粗糙度, 扫描方式为接触模式, 扫描面积为 1 μm×1 μm。采用 S4800 型 FESEM/EDS 分析薄膜的形貌和成分。

### 1.3 划痕试验

利用中科院兰州化学物理研究所研制的 MFT-4000 型多功能材料表面性能测试仪测试薄膜界面结合力, 用金刚石压头, 锥角 120°, 尖端半径 0.2 mm。试验参数为: 加载速度为 50 N/min, 终止载荷为 100 N, 划痕长度为 5 mm。

### 1.4 耐蚀性试验

利用 PARSTAT 2273 电化学测试系统测试复合膜的电化学阻抗谱 (EIS) 和动电位极化曲线, 参比电极为饱和甘汞电极, 辅助电极为石墨, 试验溶液为 3.5% NaCl 水溶液 (质量分数), 测试温度为

室温。EIS 试验所用交流正弦激励信号幅值为 10 mV, 测试频率范围为  $10^{-3}$ ~ $10^5$  Hz。极化曲线试验的扫描速度为 0.332 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合膜的微结构

图 1 为在 Si(100) 基体上不同基体温度条件下沉积的 TiN/Ni 纳米复合膜的 XRD 图谱。可见, 图谱中对应 fcc 结构的 TiN(111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 面衍射峰。复合膜中的 Ni 为 fcc Ni(111), 该衍射峰并不明显, 主要归因于 Ni 含量较少或 Ni 结晶度较差<sup>[9]</sup>。文献<sup>[10]</sup>也观察到晶态 Ni 的出现。EDS 分析显示, 在 100, 200, 300 和 400 °C 复合膜中, Ni 的原子数分数分别为 2.26%, 3.07%, 3.62% 和 3.15%。总体上, 随温度增加, 复合膜中的 Ni 含量逐渐增大。400 °C 沉积的复合膜中 Ni 含量有所降低, 可能与该膜中 TiN 晶粒尺寸较大, 使 Ni 原子扩散距离增加, Ni 原子间的结合几率下降有关。

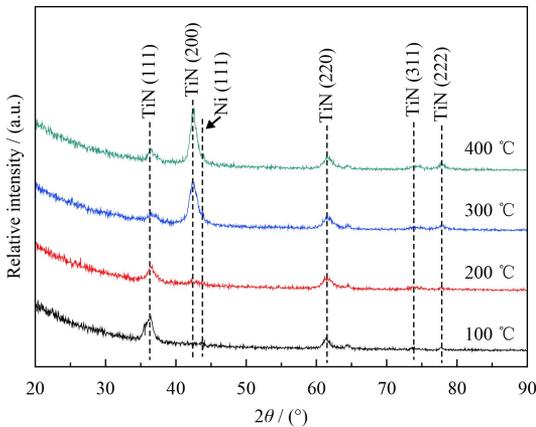


图 1 不同基体温度沉积的 TiN/Ni 纳米复合膜的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of the TiN/Ni nanocomposite films deposited under different substrate temperature

为进一步确定复合膜中 Ni 的化学键态, 对 300 °C Si(100) 上沉积的 TiN/Ni 纳米复合膜进行了 XPS 分析, 见图 2。可见, TiN/Ni 复合膜中 Ni 的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  峰对应的结合能分别为 852.5 eV 和 869.95 eV, 表明膜中 Ni 以金属态存在<sup>[11]</sup>, 这是由 Ni 与 N 间的亲和力低所致。可见, XPS 与 XRD 分析结果一致 (图 1)。

由图 1 还可见, TiN 衍射峰的择优取向明显与基体温度有关。薄膜的择优取向可用织构系数

$T_c$  来表示<sup>[12]</sup>:

$$T_{c(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{(1/n) \sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \quad (1)$$

式中,  $I_{(hkl)}$  为薄膜在 (hkl) 面的衍射强度;  $I_{0(hkl)}$  为粉末样即标准卡片的 (hkl) 面的衍射强度;  $n$  为衍射峰的个数。若  $T_{c(hkl)} > 1$ , 则该晶面存在择优取向,  $T_{c(hkl)}$  值越大, 表明该晶面择优取向程度越大。图 3 给出了织构系数的计算结果。可见, 在基体温度低于 200 °C 时, 薄膜的择优取向为 (111) 面, 而当温度升高至 300 °C 以上时, 薄膜的择优取向则转变为 (200) 面。这表明纳米复合膜的择优取向明显取决于基体温度。一般地, 薄膜生长过程中的织构演变与薄膜表面能和应变能间的竞争相关。在总能量中, 当表面能为主时, 薄膜沿表面能最低的 (200) 面生长<sup>[13-14]</sup>; 当应变能为主时, 薄膜沿应变能最低的 (111) 面生长<sup>[15]</sup>。Musil<sup>[16]</sup>认为, 在其它条件不变时, 薄膜生长过程

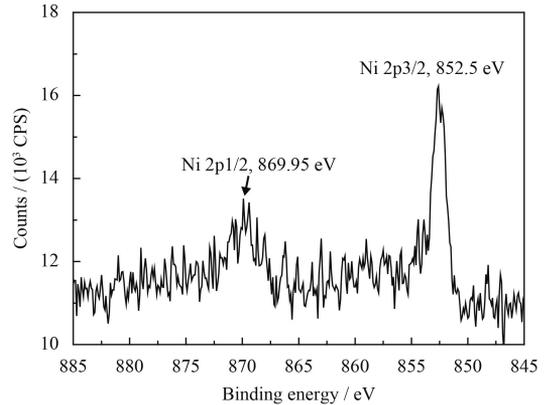


图 2 TiN/Ni 纳米复合膜中 Ni 2p 的 XPS 图谱  
Fig.2 XPS spectrum of Ni 2p for the TiN/Ni nanocomposite film

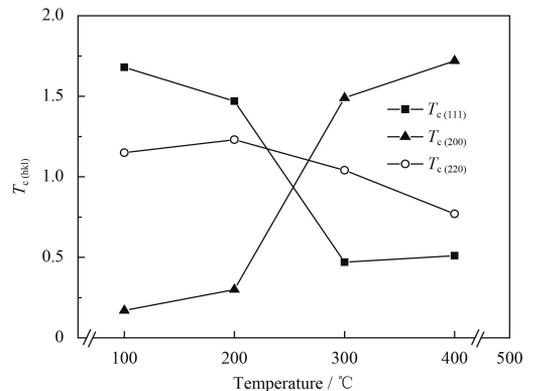


图 3 TiN/Ni 纳米复合膜织构系数随基体温度的变化  
Fig.3 Variations of texture coefficient of the TiN/Ni nanocomposite films with substrate temperature

中的宏观应力  $\sigma$ ，随基底温度与薄膜熔点比  $T_s/T_m$  的增加而降低。这说明，当基底温度较低时 ( $\leq 200\text{ }^\circ\text{C}$ )，沉积膜中应力较大，弹性应变能也较大，故选择 TiN(111) 晶面生长。当温度较高时 ( $\geq 300\text{ }^\circ\text{C}$ )，膜中应力较低，弹性应变能也较低，此时总能量中表面能可能占主要部分，则薄膜选择 TiN(200) 面择优生长。

为比较基底温度对 TiN/Ni 纳米复合膜晶粒尺寸的影响，采用 Scherrer 公式对膜中 TiN 的平均晶粒尺寸进行估算。即：

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (2)$$

式中， $D$  为晶粒尺寸； $K$  为常数，为 0.91； $\lambda$  为入射 X 射线波长； $\beta$  为衍射峰半高宽； $\theta$  为布拉格角。

图 4 为基于 (111) 晶面计算出的复合膜中 TiN 相的晶粒尺寸随基底温度的变化。可见，当基底温度从  $100\text{ }^\circ\text{C}$  增加到  $400\text{ }^\circ\text{C}$  时，TiN 相的晶粒尺寸先从  $13.3\text{ nm}$  降至  $200\text{ }^\circ\text{C}$  的  $12.5\text{ nm}$ ，然后又增大至  $14.4\text{ nm}$ 。在  $100\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$  范围内，晶粒尺寸位于  $12.5\sim 14.4\text{ nm}$ ，表明温度对晶粒尺寸的影响不大。这与 Mišina 等<sup>[10]</sup>的试验结果一致。这是因为，提高沉积温度可使吸附原子迁移率增加，有利于晶粒凝聚长大。TiN 晶粒细化原因主

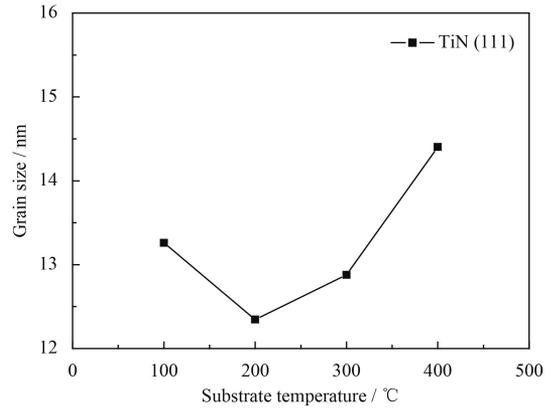


图 4 基底温度对 TiN/Ni 纳米复合膜晶粒尺寸的影响

Fig.4 Effects of substrate temperature on grain size of the TiN/Ni nanocomposite films

要是薄膜中的 Ni 包覆于 TiN 晶粒周围，抑制了 TiN 颗粒长大<sup>[9]</sup>，进而促进了 TiN 晶粒形核。

图 5 和图 6 给出了 Si(100) 基底上沉积的 TiN/Ni 纳米复合膜 AFM 表面形貌和表面均方根粗糙度 (RMS) 随温度的变化。可见，当基底温度从  $100\text{ }^\circ\text{C}$  增加至  $400\text{ }^\circ\text{C}$  时，RMS 分别为  $5.7, 2.3, 3.1$  和  $7.1\text{ nm}$ ，即 RMS 随基底温度的增加先降低后增大。由图 5 可见， $100\text{ }^\circ\text{C}$  沉积的薄膜表面存在明显的大颗粒；仔细观察发现，这些大颗粒为几个小颗粒组成的颗粒团簇。显然，大团簇颗粒的存在会导致膜表面 RMS 增大。当基底温度增

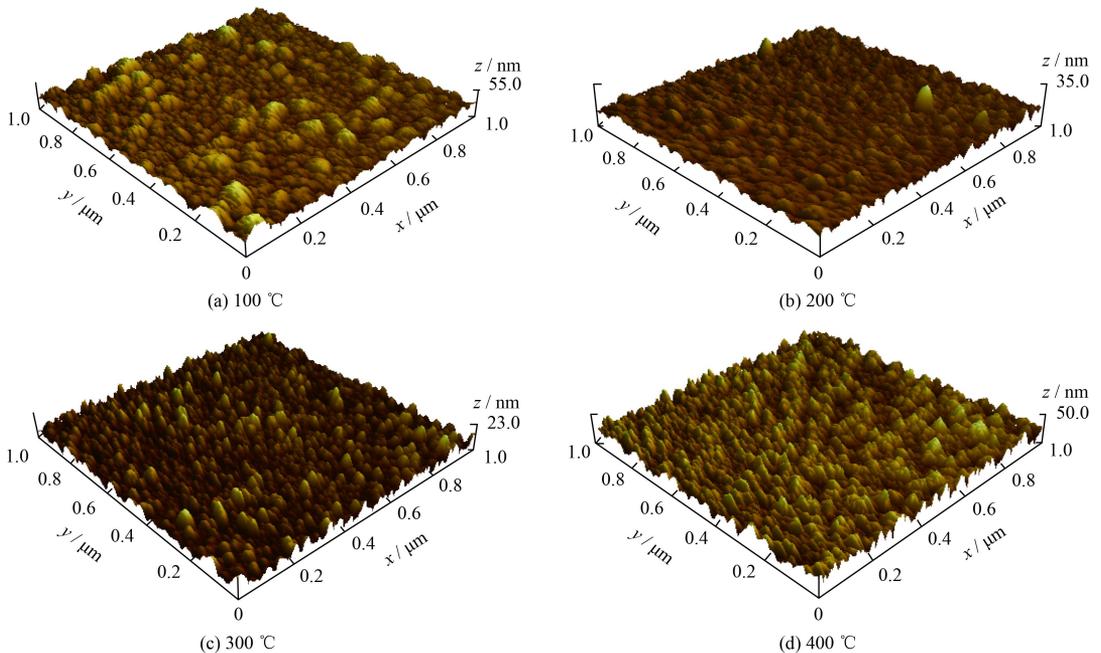


图 5 不同基底温度下 TiN/Ni 纳米复合膜的 AFM 形貌

Fig.5 AFM images of the TiN/Ni nanocomposite films deposited under different substrate temperature

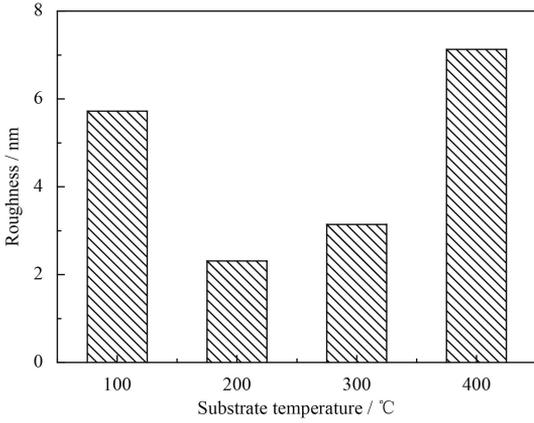


图6 基体温度对 TiN/Ni 纳米复合膜 RMS 的影响

Fig.6 Effects of substrate temperature on RMS of the TiN/Ni nanocomposite films

至 200 °C 时, 大团簇颗粒逐渐减少或消失, 薄表面变得更为平整致密。继续增加温度, 尽管表面颗粒较小, 但膜表面粗糙度增大。这是因为基体温度较低时, 到达基体表面的溅射粒子能量比较低, 导致基体表面沉积的粒子没有足够的能量进行迁移和扩散, 从而导致膜表面 RMS 较大。增加基体温度, 吸附在基体表面的粒子能量提高, 迁

移率增大, 粒子在表面的迁移运动使表面孔隙减小或闭合, 使 RMS 改善。但基体温度过高时, 则会出现颗粒聚集长大现象, 致使 RMS 变大。Schöllhorn 等<sup>[17]</sup>和 Kumar 等<sup>[18]</sup>在研究 Ge 和 TiN/Ni 薄膜时也都观察到, 在沉积温度较高时, 膜表面粗糙度变大的现象, 他们认为这是三维小岛沿某一取向择优生长所致。此外, 由图 4~6 可见, TiN/Ni 纳米复合膜的 RMS 与晶粒尺寸有较好的对应关系。

图 7 为不同温度下在 Si(100) 基体上沉积的 TiN/Ni 纳米复合膜场发射扫描电镜截面形貌。可见, 复合膜具有柱状晶结构。随温度增加, 柱状晶的晶间间隙减小, 致密度改善。对应 100, 200, 300 和 400 °C 沉积的薄膜厚度分别为 291, 272, 268 和 289 nm, 表明膜厚随温度变化不是很明显。温度从 100 °C 增加到 300 °C 时, 膜厚稍有降低主要与膜致密度增加和孔隙减少有关。400 °C 的薄膜厚度有所增加, 是因为较高温度下吸附原子迁移率高, Ti 与 N 的结合几率增加, 导致沉积速率增大。

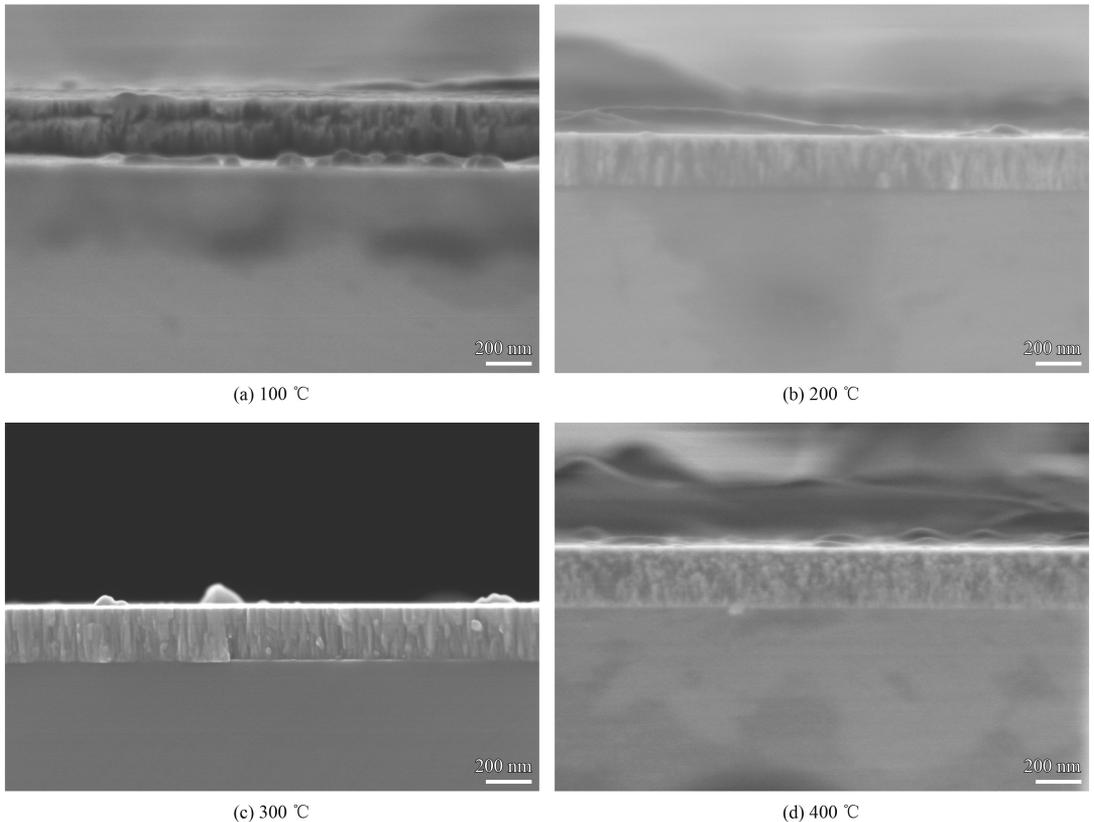


图7 不同基体温度下沉积的 TiN/Ni 纳米复合膜的断面形貌

Fig.7 Cross-sectional morphologies of the TiN/Ni nanocomposite films deposited under different substrate temperature

## 2.2 膜基结合力

图8为不同基体温度下在304不锈钢基体上沉积1h的TiN/Ni纳米复合膜的划痕试验结果。薄膜的膜基结合力可根据划痕过程中硬质薄膜开裂的临界载荷来表征,而临界载荷即为涂层开裂的声发射信号突然增大且剧烈波动时所对应的压力。由图可见,随基体温度提高,膜基结合力逐渐增大,在温度300℃时,膜基结合力达到最大值,约为36N。之后,当温度提高至400℃时,膜基结合力又开始下降。这表明,适当提高沉积温度有利于改善膜基结合力。这是因为,适当提高沉积温度,不仅有利于表面吸附原子迁移,降低薄膜中孔隙和缺陷数量,同时还有利于促进界面上的原子互扩散,这二者均有利于改善界面结合力。但是,当温度过高时,薄膜由制备温度降至室温时的温差增大,于是因基体与薄膜热膨胀系数差引起的热应力会增大,不利于薄膜和基体间的黏结<sup>[19]</sup>。此外,在温度较高时,反应磁控共溅射TiN/Ni复合薄膜三维小岛生长和孔隙增多也会导致界面结合力下降<sup>[18]</sup>。

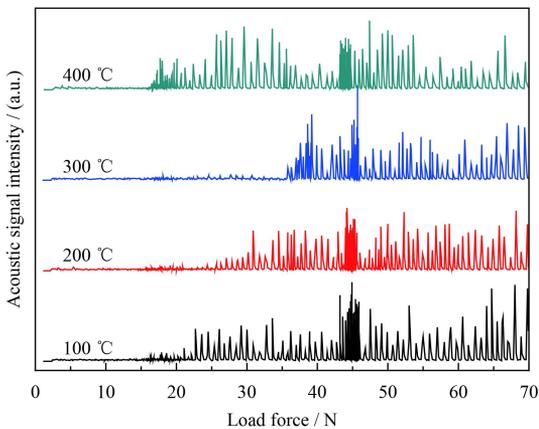


图8 基体温度对TiN/Ni纳米复合膜临界载荷的影响

Fig.8 Effects of substrate temperature on the critical load of the TiN/Ni nanocomposite films

## 2.3 耐蚀性

### 2.3.1 动电位极化曲线

图9为在不同基体温度条件下制备的TiN/Ni纳米复合膜在3.5%NaCl水溶液中的动电位极化曲线。可见,所有TiN/Ni薄膜在3.5%NaCl溶液中均呈现出钝化现象,维钝电流很小,约为0.1~0.2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 之间。

由图9计算出的相关电化学参数列于表2。

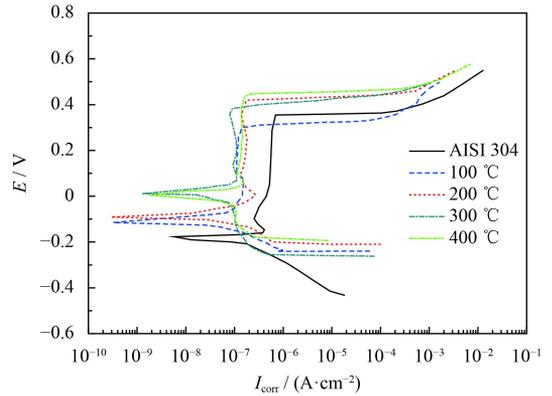


图9 基体温度对TiN/Ni纳米复合膜极化曲线的影响

Fig.9 Effects of substrate temperature on potentiodynamic polarization curves of the TiN/Ni nanocomposite films

可见,随基体温度升高,复合膜的腐蚀电位 $E_{\text{corr}}$ 明显正移,表明膜层惰性不断提高。 $E_{\text{corr}}$ 在300℃时达到最大,再提高温度, $E_{\text{corr}}$ 几乎不变。同时,腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}$ 随温度升高而稍有减小。总体上, $I_{\text{corr}}$ 都非常小,其大小与课题组报道的类似条件沉积的TiN薄膜很相近<sup>[20]</sup>。通常, $E_{\text{corr}}$ 越正而 $I_{\text{corr}}$ 越小,则表明该膜层耐蚀性越好。由于 $E_{\text{corr}}$ 与膜中Ni含量演化趋势一致,而 $I_{\text{corr}}$ 则正好相反,因此,增加Ni含量可能会利于提高TiN/Ni复合膜的耐蚀性。表2数据显示,不同温度下沉积的TiN/Ni纳米复合膜均呈现出优异的耐蚀性。相对来说,300℃膜层耐蚀性稍好些,较基体不锈钢提高1个数量级以上,而100℃膜层则略差。此外,复合膜的点蚀电位 $E_{\text{pit}}$ 随温度增加快速增加;200℃以后, $E_{\text{pit}}$ 变化不明显。课题组以前研究显示,过渡金属氮化物薄膜的耐蚀性主要与膜层致密性和微孔等结构缺陷有关。通常,致密结构可导致更高的耐蚀性<sup>[21]</sup>。

图10为极化测试后的TiN/Ni纳米复合膜和AISI 304不锈钢基体的典型腐蚀形貌。观察发

表2 对图9极化曲线的Tafel拟合结果

Table 2 Tafel fitting results obtained from polarization curves in Fig. 9

Sample	$I_{\text{corr}} / (\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$E_{\text{pit}} / \text{mV}$
AISI 304	164.1	-197	351
100 °C	44.8	-115	309
200 °C	20.9	-90	420
300 °C	12.7	11	388
400 °C	32.0	5	447

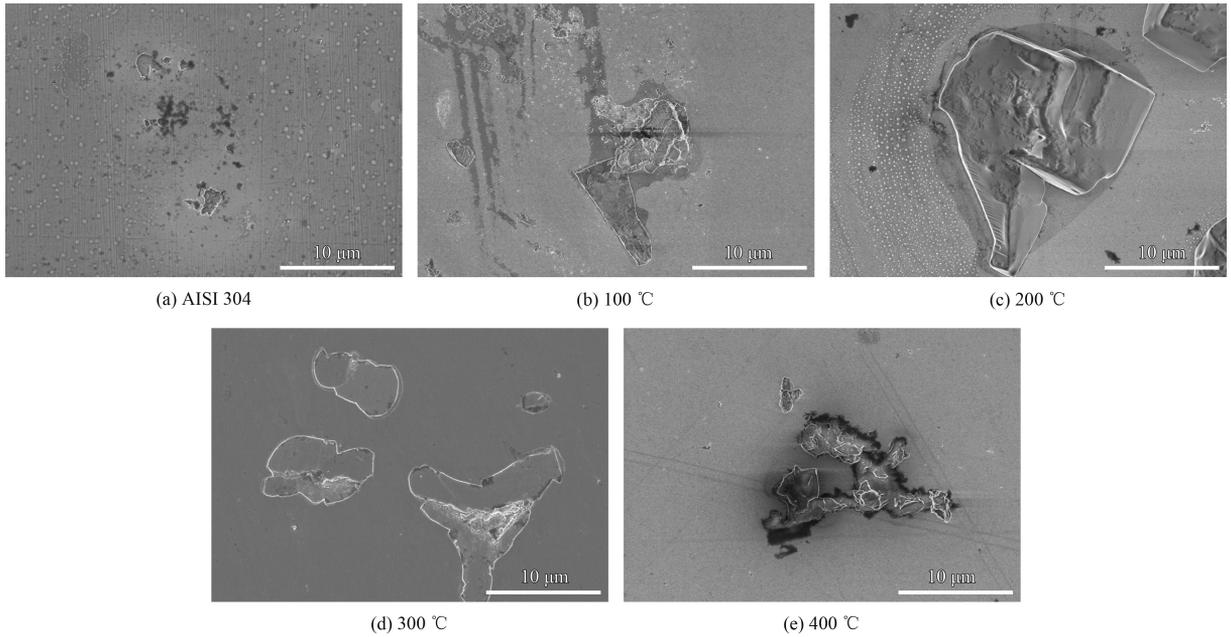


图 10 极化测试后 TiN/Ni 纳米复合膜的腐蚀形貌

Fig.10 Typical corrosion morphologies of the TiN/Ni nanocomposite films after polarization tests

现, 不同沉积温度下形成的 TiN/Ni 复合膜的腐蚀形貌基本相似, 均为局部出现少量较大薄膜的脱落, 而其它部分的膜表面几乎没有变化。同时, 在不锈钢基体表面出现了严重的点蚀。这表明: TiN/Ni 复合膜在 3.5%NaCl 水溶液中自身可能并不发生腐蚀。文献<sup>[21-22]</sup>报道, 在 TiN 和不锈钢界面处发生了电偶腐蚀。由于 Ni 的加入使 TiN 薄膜的导电性增强, 且复合膜与不锈钢基体间的电位差在 82~208 mV 之间(见表 2), 因此, 二者界面处存在电偶腐蚀倾向, 且电偶腐蚀可能比 TiN 和不锈钢间的更易于发生。

局部薄膜脱落是因为, 腐蚀介质由如图 11 所示的 TiN/Ni 纳米复合膜中针孔或孔洞等结构缺陷抵达膜/基界面处后, 界面处的电偶腐蚀加速了基体的腐蚀。腐蚀产物因不能由针孔等细小缺陷向溶液中传输而产生了局部应力集中, 当该应力超过膜/基界面结合力时, 便会引起薄膜的局部脱落。类似的脱落现象也出现在磁控溅射的 TiN、CrN、TiAlN 和 TiAlN/CrN 薄膜上<sup>[22-23]</sup>。这说明, 软金属 Ni 的加入并未改变 TiN 硬质膜的腐蚀模式。针孔或孔洞等结构缺陷是磁控溅射等物理气相沉积法制备的硬质薄膜腐蚀失效的根本原因, 控制或减少薄膜中穿膜孔洞等结构缺陷对提高薄膜耐蚀性具有重要意义。

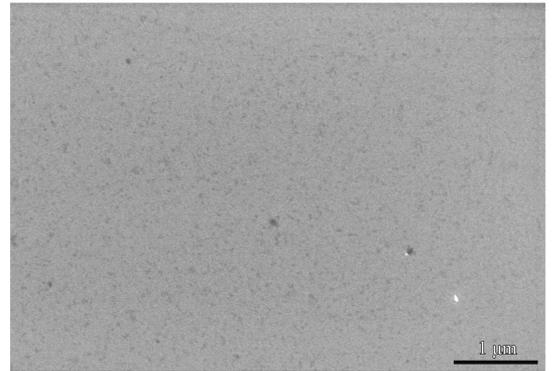


图 11 TiN/Ni 纳米复合膜中的微孔或针孔缺陷

Fig.11 Microvoid or pinhole defects in the TiN/Ni nanocomposite films

### 2.3.2 电化学阻抗谱

图 12 为不同基体温度下在 304 不锈钢表面沉积的 TiN/Ni 纳米复合膜在室温 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。由图 12 可见, TiN/Ni 纳米复合膜阻抗谱的容抗弧曲率半径在基体温度 200 °C 以下时较小, 在 300 °C 以上时较大。复合膜的 EIS 数据可用图 13 所示的等效电路  $R(Q(R(QR)))$  很好地拟合。该等效电路组元包括工作电极和参比电极之间的电解质溶液电阻  $R_s$ , 复合膜的电容  $C_f$  和孔隙电阻  $R_{pore}$ , 膜中孔隙底部的基体双电层电容  $C_{dl}$  和电荷转移电阻  $R_{ct}$ 。考虑到 TiN/Ni 纳米薄膜表面的非均匀性, 这里用常相位角元件  $Q_f$  和

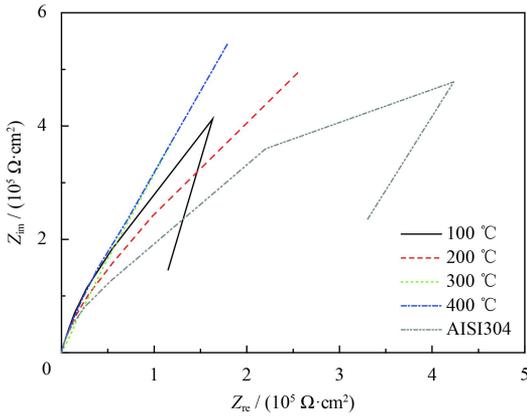


图 12 不同基体温度下 TiN/Ni 纳米复合膜的 EIS 曲线

Fig.12 EIS of the TiN/Ni nanocomposite films deposited under different substrate temperature

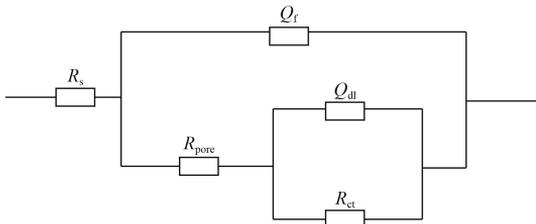


图 13 EIS 模拟等效电路

Fig.13 Equivalent circuit for fitting the EIS

表 3 TiN/Ni 纳米复合膜的 EIS 模拟结果

Table 3 EIS fitting results for the TiN/Ni nanocomposite films

Sample	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_f \cdot Y_0 / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_f$	$R_{\text{pore}} / (10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{\text{dl}} \cdot Y_0 / (\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_{\text{dl}}$	$R_{\text{ct}} / (\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
AISI 304	12.75	0.133	0.952 7	0.111 5	2.39	0.969 1	0.787 9
100 °C	10.35	0.197 4	0.934 3	1.41	3.248	0.735 5	1.427
200 °C	10.63	0.214	0.934 7	3.01	3.278	0.793 0	1.412
300 °C	7.875	0.193 7	0.880 4	7.515	6.028	0.774 1	5.623
400 °C	9.324	0.150 3	0.927 6	36.99	5.721	0.799 5	6.091

由图 12 和表 3 可见, 所有复合膜的耐蚀性均明显优于 304 不锈钢基体, 表明 TiN/Ni 复合膜可对基体提供良好的保护。可见, EIS 与极化曲线测试结果相一致。

### 3 结论

(1) 反应共溅射 TiN/Ni 纳米复合膜由 fcc 结构的 TiN 和 Ni 组成, 其择优取向随温度增加由 TiN(111) 面转变为 TiN(200) 面。

(2) 随温度增加, TiN/Ni 纳米复合膜平均晶粒尺寸和表面粗糙度先降低后增加; 在 200 °C 时, 二者均为最小, 分别为 12.5 nm 和 2.3 nm。

(3) TiN/Ni 纳米复合膜的界面结合力随温度增加先增大后下降, 在 300 °C 时达最大, 约为 36 N。

$Q_{\text{dl}}$  来代替  $C_f$  和  $C_{\text{dl}}$ , 以便对 EIS 数据进行更好的模拟。 $Q$  的阻抗为:

$$Z_Q = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (3)$$

式中,  $Y_0$  为与频率无关的常数,  $\omega$  为角频率,  $n$  为指数,  $j = \sqrt{-1}$ 。

表 3 给出了 TiN/Ni 薄膜的 EIS 模拟结果, 表中也列出了采用同样模型对基体不锈钢的 EIS 模拟结果。总体上看, 薄膜的  $Q_f \cdot Y_0$  (表示  $Q_f$  的  $Y_0$ ) 强烈地取决于沉积温度,  $Q_f \cdot Y_0$  随温度增加快速下降。由于  $n_f$  (膜的常相位角  $Q_f$  对应的指数  $n$ ) 接近于 1, 因此,  $Q_f \cdot Y_0 \approx C_f$ , 表明这些薄膜具有极强的电容响应。同时, 随温度增加,  $R_{\text{pore}}$  快速下降, 这是由膜/基界面面积 (即穿膜针孔的底部面积) 随温度增加迅速下降引起的。从表 3 还可看出, 在温度低于 200 °C 时, 电荷转移电阻  $R_{\text{ct}}$  较小; 而当温度超过 300 °C 后,  $R_{\text{ct}}$  明显增大, 此时基体表面的腐蚀反应更不易进行。上述结果表明, 较高温度沉积的复合膜具有更少的缺陷和更高的耐蚀性。

(4) TiN/Ni 纳米复合膜具有优异的耐蚀性, 其中 300 °C 复合膜耐蚀性稍好些, 较基体不锈钢提高 1 个数量级以上。随复合膜中 Ni 含量增加, TiN/Ni 纳米复合膜的耐蚀性逐渐提高。

(5) 复合膜的腐蚀失效形式为局部薄膜脱落。金属 Ni 的加入并未改变 TiN 膜的腐蚀模式。针孔或孔洞等结构缺陷是磁控溅射 TiN/Ni 纳米复合膜腐蚀失效的根本原因。

### 参考文献

- [1] ZHANG S, WANG H L, ONG S, et al. Hard yet tough nanocomposite coatings-present status and future trends[J]. Plasma Processes & Polymers, 2010, 4(3): 219-228.
- [2] WO P C, MUNROE P R, JIANG Z T, et al. Enhancing

- toughness of CrN coatings by Ni addition for safety-critical applications[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2014, 596(596): 264-274.
- [3] IRIE M, OHARA H, NAKAYAMA A, et al. Deposition of Ni-TiN nano-composite films by cathodic arc ion-plating[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1997, 121(1-4): 133-136.
- [4] KARVÁNKOVÁ P, MÄNNLING H D, EGGS C, et al. Thermal stability of ZrN-Ni and CrN-Ni superhard nanocomposite coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2001, 146-147(9): 280-285.
- [5] BELOV D S, BLINKOV I V, VOLKHONSKII A O. The effect of Cu and Ni on the nanostructure and properties of arc-PVD coatings based on titanium nitride[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 260: 186-197.
- [6] CHENG W L, ZHOU Z F, SHUM P W, et al. Effect of Ni addition on the structure and properties of Cr-Ni-N coatings deposited by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 229(9): 84-89.
- [7] KUMAR M, MISHRA S, MITRA R. Effect of Ar:N<sub>2</sub> ratio on structure and properties of Ni-TiN nanocomposite thin films processed by reactive RF/DC magnetron sputtering[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 228(9): 100-114.
- [8] 宋贵宏, 张晶晶, 杨肖平, 等. Cu 含量对 TiN-Cu 纳米复合膜结构与性能的影响[J]. *材料科学与工艺*, 2015, 23(1): 63-68.
- SONG G H, ZHANG J J, YANG X P, et al. Influence of Cu content on structure and properties of TiN-Cu nanocomposite films[J]. *Materials Science and Technology*, 2015, 23(1): 63-68 (in Chinese).
- [9] LI W, LIU P, ZHAO S, et al. Microstructural evolution, mechanical properties and strengthening mechanism of TiN/Ni nanocomposite film[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 691: 159-164.
- [10] MIŠINA M, MUSIL J, KADLEC S. Composite TiN-Ni thin films deposited by reactive magnetron sputter ion-plating[J]. *Surface & Coatings Technology*, 1998, 110(3): 168-172.
- [11] KLEIN J C, HERCULES D M. Surface characterization of model Urushibara catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1983, 82(2): 424-441.
- [12] LEE D N. A model for development of orientation of vapor deposits[J]. *Journal of Materials Science*, 1989, 24(12): 4375-4378.
- [13] PATSALAS P, CHARITIDIS C, LOGOTHETIDIS S. The effect of substrate temperature and biasing on the mechanical properties and structure of sputtered titanium nitride thin films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2000, 125(1-3): 335-340.
- [14] MATTOX D M. Particle bombardment effects on thin-film deposition: a review[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1989, 7(3): 1105-1114.
- [15] RONG S Q, HE J, WANG H J, et al. Effects of bias voltage on the structure and mechanical properties of thick CrN coatings deposited by mid-frequency magnetron sputtering[J]. *Plasma Science and Technology*, 2009, 11(1): 38-41.
- [16] MUSIL J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering[M]//*Nanostructured Coatings*. New York: Springer New York, 2006: 407-463.
- [17] SCHÖLLHORN C, OEHME M, BAUER M, et al. Coalescence of germanium islands on silicon[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 336(1-2): 109-111.
- [18] KUMAR M, MITRA R. Effect of substrate temperature and annealing on structure, stress and properties of reactively co-sputtered Ni-TiN nanocomposite thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2017, 624: 70-82.
- [19] 宋贵宏, 杜昊, 贺春林. 硬质与超硬涂层-结构、性能、制备与表征[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 51.
- SONG G H, DU H, HE C L. Hard and superhard coatings: microstructure, properties, preparation and characterization[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 51 (in Chinese).
- [20] HE C L, ZHANG J L, MA G F, et al. Influence of bias voltage on structure, mechanical and corrosion properties of reactively sputtered nanocrystalline TiN films[J]. *Journal of Iron and Steel Research(International)*, 2017, 24(12): 1223-1230.
- [21] HE C L, ZHANG J L, WANG J M, et al. Effect of structural defects on corrosion initiation of TiN nanocrystalline films[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 276(5): 667-671.
- [22] UCHIDA H, YAMASHITA M. Pinhole defect evaluation of TiN films prepared by dry coating process[J]. *Vacuum*, 2000, 59(1): 321-329.
- [23] GRIPS VKW, BARSHILIA HC, SELVI VE, et al. Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 514(1-2): 204-211.