

文章编号:1673-9469(2022)02-0100-06

DOI: 10.3969/j.issn.1673-9469.2022.02.015

磁控溅射 TiCN 薄膜对 Al-Cu-Mg-Ag 合金组织与性能的影响

王艳琴,刘晓艳*,杨鸿儒,张园,朱晓松

(河北工程大学材料科学与工程学院,河北邯郸 056038)

摘要: 基于正交试验设计,在铝合金表面磁控溅射沉积 TiCN 薄膜,采用盐雾腐蚀、电化学腐蚀、硬度测试等探究磁控溅射工艺参数(钛靶功率、碳靶功率、氮氩比)对 Al-Cu-Mg-Ag 合金硬度与抗腐蚀性能的影响规律,并结合扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)等对其机理进行探讨。结果表明:磁控溅射工艺参数对合金的膜层硬度、盐雾最大腐蚀深度、腐蚀电流密度、膜基结合力的影响顺序分别为:氮氩比>C靶功率>Ti靶功率;C靶功率>氮氩比>Ti靶功率;C靶功率>氮氩比>Ti靶功率;Ti靶功率>C靶功率=氮氩比。C靶功率 200 W、Ti靶功率 100 W、氮氩比为 1:40 时,可以获得耐蚀性、硬度和膜基结合力综合性能优良的 TiCN 膜层。

关键词: Al-Cu-Mg-Ag 合金;磁控溅射;TiCN 薄膜;力学性能;抗腐蚀性能

中图分类号: TG178

文献标识码: A

Effect of Magnetron Sputtering TiCN Film on the Microstructure and Properties of Al-Cu-Mg-Ag Alloy

WANG Yanqin, LIU Xiaoyan*, YANG Hongru, ZHANG Yuan, ZHU Xiaosong

(School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China)

Abstract: Based on the orthogonal experimental design, TiCN films were deposited by magnetron sputtering on the surface of aluminum alloy. The effects of the magnetron sputtering process parameters (titanium target power, carbon target power, nitrogen to argon ratio) on the hardness and corrosion resistance of Al-Cu-Mg-Ag alloy were investigated by using salt spray corrosion, electrochemical corrosion and hardness test. The mechanism was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the effects of magnetron sputtering parameters on the hardness of the alloy film, the maximum corrosion depth of salt spray, the corrosion current density and the adhesion of membrane and substrate of the film are in the following order: $N_2/Ar > C \text{ target power} > Ti \text{ target power}$; $C \text{ target power} > N_2/Ar > Ti \text{ target power}$; $C \text{ target power} > N_2/Ar > Ti \text{ target power}$; and $Ti \text{ target power} > C \text{ target power} = N_2/Ar$. When the power of C target is 200 W, the power of Ti target is 100 W, and the nitrogen to argon ratio is 1:40, TiCN films with excellent corrosion resistance, hardness and adhesion of membrane and substrate can be obtained.

Key words: Al-Cu-Mg-Ag alloy; magnetron sputtering; TiCN film; mechanical properties; corrosion resistance

铝合金以其较低的密度、较高的比强度、良好的耐蚀性和成型性、较低的成本等优点被广泛应用于航空工业^[1-2]。Al-Cu-Mg-Ag 合金之所以具备良好的高温性能,是由于其主要强化相 Ω 相可以

在高温下长期存在而几乎不发生长大和粗化^[3-5]。然而,合金在酸性和碱性介质中或在某些条件下,会出现不同的腐蚀过程,因此大多数铝合金的耐蚀性能大大下降^[6]。因此,广泛应用

收稿日期:2022-01-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51601053);河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2018213);邯郸市科技计划项目(19422111008-20)

作者简介:王艳琴(1996-),女,河北沧州人,硕士研究生,从事高性能金属材料方面的研究。

* 通讯作者:刘晓艳(1980-),女,河北邯郸人,博士,教授,从事高性能铝合金方面的研究。

于航空航天领域的 Al-Cu-Mg-Ag 合金不能直接在工业环境中使用。提高铝合金抗腐蚀性能最普遍的方法是表面处理,其中磁控溅射沉积膜层均匀、与基体的附着力良好、膜的结构良好、并且节能环保^[7-8]。薄膜在表面工程中起着非常重要的作用,具有硬度高、抗氧化及耐腐蚀等优点^[9]。TiCN 薄膜是一种具有优良性能的非氧化物材料,由于其良好的耐腐蚀性与耐磨性而作为涂层材料广泛应用于表面工程,能够提高工具以及机械零件的使用寿命。王齐伟等^[10]利用独立 Ti 靶在 6063 铝合金表面沉积了 Ti_xAl_yN 三元薄膜,此多组元膜层使得铝合金的强度和抗腐蚀性能均增强。Huang 等^[11]在镁合金基体上磁控溅射沉积了 TiCN 薄膜,研究发现在 AZ31 镁合金表面沉积的 TiCN 膜层为非晶态膜层,并且镀层的镁合金的抗腐蚀性能和膜基结合力更好。本文基于正交试验设计,在 Al-Cu-Mg-Ag 合金表面磁控溅射沉积 TiCN 薄膜,采用盐雾腐蚀、电化学腐蚀、硬度测试等探究磁控溅射工艺参数对 Al-Cu-Mg-Ag 合金硬度与抗腐蚀性能的影响规律,并结合扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD) 等对其机理进行探讨,优化合金镀膜工艺。

1 实验

1.1 材料的制备

本实验用 Al-5.3Cu-0.8Mg-0.8Ag-0.3Mn-0.15Zr (质量分数,%) 合金。合金在电阻炉中进行均匀化处理,温度 500 ℃,保温时间 24 h。然后放入管式熔炉中 470 ℃ 进行加热,加热的时间 3 h。随后通过多道工序的热轧制成 6 mm 的板材,轧制变形量为 75%。最后在 400 ℃ 下进行 2 h 的退火处理,冷轧制成厚度为 2 mm 的板状试样。固溶处理是在马弗炉中进行,固溶处理的温度和时间分别为 515 ℃、1.5 h。固溶处理后应立即水淬处理,然后在鼓风干燥箱中进行时效处理,合金的峰值时效时间为 2 h,时效温度为 185 ℃。

1.2 正交试验设计

采用三因素三水平进行正交试验设计来探究工艺参数对膜层硬度、膜基结合力以及耐蚀性能各个指标的影响规律,最后得出综合性能优良的工艺参数组合。试验采用极差分析法 (R 法) 进行探究, R 越大,该因素对性能指标的影响越大。试验中磁控溅射 TiCN 薄膜的工艺参数列于表 1。

表 1 正交试验设计表

Tab. 1 The design table of orthogonal test

试样	C 靶功率/W	Ti 靶功率/W	氮氩比
1	200	100	1 : 40
2	200	150	2 : 40
3	200	200	3 : 40
4	250	100	2 : 40
5	250	150	3 : 40
6	250	200	1 : 40
7	300	100	3 : 40
8	300	150	1 : 40
9	300	200	2 : 40

1.3 磁控溅射薄膜的制备

在 JYP-500 超高真空磁控溅射仪进行镀膜,采用纯度为 99.99% 的石墨靶和钛靶进行溅射,实验用纯度为 99.99% 的 Ar 与 N_2 两种气体,其中 Ar 为保护气, N_2 作为反应气体。铝合金板材在表面镀膜前先进行切样、打磨、抛光,再进行丙酮和无水乙醇各清洗 10 min,先以 Ti 靶功率 100 W 预镀 10 min,以增强膜基结合力,最后进行磁控溅射 TiCN 薄膜,时间 1.5 h。

1.4 表征方法

(1) 在 TMVS-IS 型维氏硬度计上进行硬度测试。测试负载 25 g,加载时间 10 s。均取 9 个不相邻位置进行打点测量,去掉其中的最大值和最小值,最终整合求均值。

(2) 利用 CHI600E 电化学工作站,在 5% NaCl 溶液中以铝合金试样为工作电极,饱和甘汞为参比电极,铂片为辅助电极进行极化曲线测试。扫描速率 1 mV/s。

(3) 在盐雾腐蚀箱中进行耐蚀性测试,参照实验标准 GB/T 10125—1997。实验所用溶液为 5% NaCl,调节 pH 值的范围在 6.5~7.2 之间,腐蚀时间为 72 h。

(4) 膜基结合力根据国家标准 GB/T 9286—1998 进行测试,采用划痕胶带法测试薄膜附着力,使用奥林巴斯金相显微镜观察薄膜脱落情况,膜层结合力根据国家标准对照评出等级。

(5) 采用 ULTRA-55 型扫描电镜观察膜层的截面形貌,采用 DMAX-2500 型 X 射线衍射仪检测物相。X 射线源为 Cu 靶,管电压和管电流分别为 40 kV 和 200 mA,扫描范围 20°~80°,扫描速度 2°/min。

2 结果与讨论

2.1 硬度分析

由表 2 可知,铝合金基体的硬度为 164.1 HV,镀膜铝合金的硬度都有所提升,但溅射工艺参数的变化对硬度的影响不明显。表 3 为各因素水平下硬度均值和各因素极差值。由极差 R 值可知磁控溅射参数对膜层硬度影响的次序:氮氩比>C 靶功率>Ti 靶功率。

表 2 试样在不同溅射参数下的硬度 ($HV_{0.025}$)

Tab. 2 Hardness of samples under different sputtering parameters ($HV_{0.025}$)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
硬度	180.1	176.9	179.5	184.2	176.3	179.0	176.0	181.1	175.4	164.1

表 3 因素水平对膜层硬度影响的极差值

Tab. 3 Range of influence of factor level on film hardness			
因素	C 靶功率	Ti 靶功率	氮氩比
水平 1	178.833	180.100	180.067
水平 2	179.833	178.100	178.833
水平 3	177.500	177.967	177.267
极差 R	2.333	2.133	2.800

由图 1 可知镀膜铝合金的硬度随 C 靶功率的提高先增大后减小,其原因在于 C 靶功率增加使得其固溶度增加,膜层的均值硬度增大,继续增大 C 靶功率,膜层的均值硬度呈现降低趋势,由于越来越多的 C 原子掺入造成膜层向无定形相发生转变^[12],因此均值硬度又降低。增大 Ti 靶功率,溅射腔室内气体的溅射率增大,溅射粒子动能也增大并对膜层表面进行强烈轰击,导致膜层的表面颗粒大、粗糙、有气孔等,使得膜层的硬度下降。随氮氩比的提高即氮气增多,导致氩气对靶材的溅射减弱,膜层的生长速率也就变慢,薄膜的总厚度变小,膜层硬度下降。

依据正交试验结果,得出膜层最大硬度时的最佳磁控溅射参数组合为:C 靶功率 250 W、Ti 靶功率 100 W、氮氩比 1:40。

2.2 膜基结合力分析

膜基结合力评定采用国家标准 GB/T 9286—1998 对照评出等级,级数越低表明薄膜结合力越优异。对九组试样进行薄膜结合力测试,试样的膜基结合力等级列于表 4。可知,试样 1 和 4 的膜基结合力良好,氮碳化钛薄膜无明显脱落。而试样 2、6、7 和 9 的膜基结合力较差,表面膜层发生了

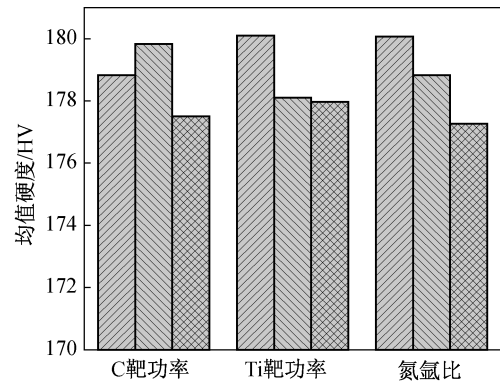


图 1 磁控溅射参数对膜层硬度的影响

Fig. 1 Effect of magnetron sputtering parameters on the hardness of film

大面积脱落。表 5 为各因素水平下结合力均值等级和各因素的极差值,由极差 R 值可知磁控溅射参数对膜基结合力影响的次序:Ti 靶功率>C 靶功率=氮氩比。图 2 为工艺参数对膜基结合力的影响,增大 Ti 靶功率,其膜基结合力逐渐变差,在 Ti 靶功率 100 W 时结合力最优。随着 C 靶功率增

表 4 试样膜基结合力等级

Tab. 4 Adhesion of membrane and substrate of samples									
试样	1	2	3	4	5	6	7	8	9
等级	0	3	2	0	2	4	3	1	3

表 5 因素水平对膜基结合力影响的极差值

Tab. 5 Range value of the influence of factor level on adhesion of membrane and substrate			
因素	C 靶功率	Ti 靶功率	氮氩比
水平 1	1.667	1.000	1.667
水平 2	2.000	2.000	2.000
水平 3	2.333	3.000	2.333
极差 R	0.666	2.000	0.666

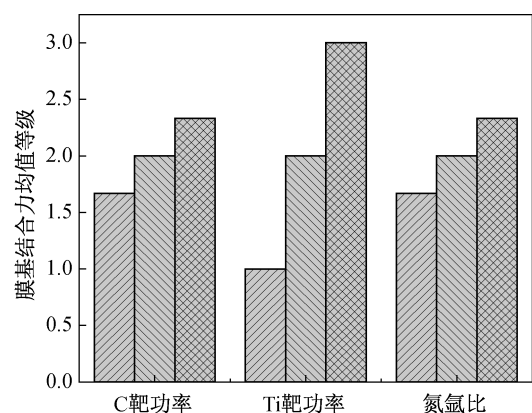


图 2 工艺参数对膜基结合力的影响

Fig. 2 Influences of process parameters on adhesion of membrane and substrate

大,结合力逐渐下降,在 200 W 时结合力最好。膜基结合力随氮氩比的增大,结合力逐渐变差,在气体比例为 1 : 40 时最佳。

依据正交试验结果,得出最优膜基结合力的最佳磁控溅射参数组合为:C 靶功率 200 W、Ti 靶功率 100 W、氮氩比 1 : 40。

2.3 中性盐雾腐蚀性能分析

在中性盐雾腐蚀 72 h 后,铝合金试样表面均发生了不同程度的腐蚀情况,结合图 3(a)和图 4(a)可以看出,试样 1 的腐蚀程度最轻,仅有少量且较浅的点蚀坑存在。结合图 3(b)和图 4(b)可以看出,试样 5 的表面发生大面积的腐蚀,同时出现大量的腐蚀产物,点蚀情况较严重,点蚀坑相对较深。由表 6 可知试样 10 的最大腐蚀深度达 232.4 μm,而镀 TiCN 薄膜铝合金的腐蚀情况均明显得到改善。由表 7 可知,由极差 R 值可知磁控溅射参数对最大腐蚀深度影响的次序:C 靶功率>氮氩比>Ti 靶功率。

图 5 是工艺参数对膜层最大腐蚀深度的影响。随着 Ti 靶功率的变化,功率越大镀膜铝合金的耐腐蚀性就越差。主要原因在于 Ti 靶功率变大时,溅射速率提高,溅射出的粒子具有较大的动能并对

膜层表面进行强烈轰击,导致膜层表面出现大颗粒、粗糙、有气孔等缺陷,使得腐蚀介质更易接触铝合金,从而造成铝合金的耐蚀性变差,同时也使得膜基结合力下降,导致薄膜脱落。当膜层中 C 含量过高时,使其脱离了最佳化学计量比,Ti 靶的溅射速率下降。增大氮氩比例时,TiCN 膜层的耐腐蚀性逐渐下降,是因为本试验真空总气压 1.0 Pa 保持恒定,氮氩比的增大即反应气体 N₂ 的增加,

表 6 试样中性盐雾最大腐蚀深度(单位:μm)

Tab. 6 Maximum corrosion depth of neutral salt spray

组号	深度	组号	深度	组号	深度
1	108.8	5	188.4	8	127.1
2	168.5	6	179.7	9	212.5
3	138.6	7	198.0	10	232.4
4	107.2				

表 7 因素水平对膜层最大腐蚀深度影响的极差值

Tab. 7 Range of influence of factor level on the maximum corrosion depth of film layer

因素	C 靶功率	Ti 靶功率	氮氩比
水平 1	138.613	137.977	136.163
水平 2	156.097	161.307	162.720
水平 3	179.163	174.590	174.990
极差 R	40.550	36.613	38.827

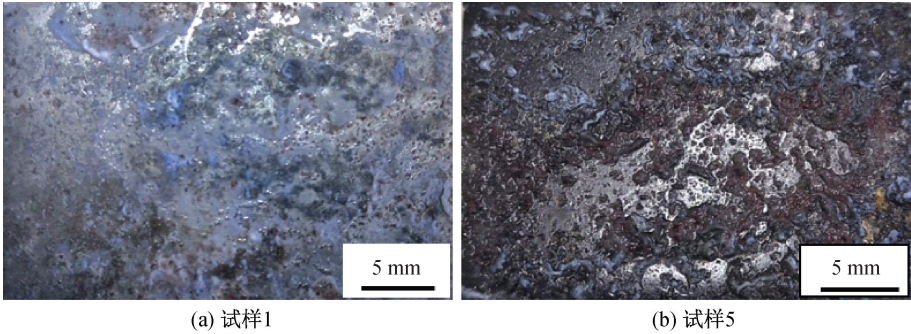


图 3 试样在中性盐雾腐蚀 72 h 后的宏观形貌

Fig. 3 Macroscopic morphologies of the sample after 72 hours of neutral salt spray corrosion

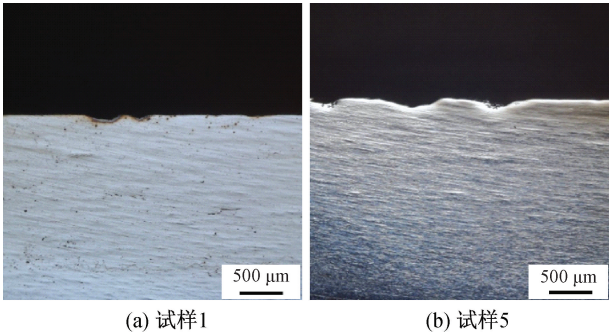


图 4 试样在中性盐雾腐蚀 72 h 后的最大腐蚀深度图

Fig. 4 Maximum corrosion depth of samples after 72 hours of neutral salt spray corrosion

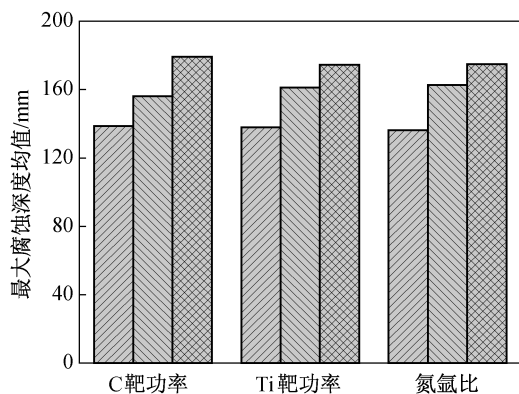


图 5 工艺参数对最大腐蚀深度的影响

Fig. 5 Influences of process parameters on the maximum corrosion depth

相应会导致氩气的分压下降,从而使得 C 靶与 Ti 靶的溅射速率都降低,膜层的耐蚀性逐渐变差。此外, N_2 过高也会造成靶材“中毒”现象^[13]。

依据正交试验结果,得到膜层最大腐蚀深度最小的磁控溅射参数组合为: C 靶功率 200 W、Ti 靶功率 100 W、氮氩比 1 : 40。

2.4 电化学分析

结合图 6 与表 8 中拟合数据可以得出,经过磁控溅射镀膜的铝合金的腐蚀电流密度远小于基体的腐蚀电流密度,则镀膜铝合金的腐蚀速率相对降低。因此,磁控溅射表面处理能够提高 Al-Cu-Mg-Ag 合金的抗腐蚀性能。表 9 为各因素水平下腐蚀电流密度的均值和各因素的极差值。由极差 R 值可知磁控溅射参数对腐蚀电流密度影响的次序为: C 靶功率 > 氮氩比 > Ti 靶功率。图 7 所示是磁控溅射参数对电化学腐蚀电流密度的影响。腐蚀电流密度与中性盐雾最大腐蚀深度结果一致。

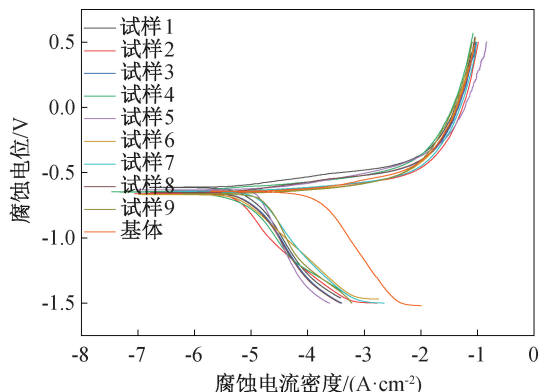


图 6 试样在 5% NaCl 溶液中测试的动电位极化曲线
Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves of samples tested in 5% NaCl solution

表 8 动电位极化曲线拟合参数

Tab. 8 Zeta potential polarization corrosion parameters

试样	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
试样 1	-0.668 45	7.310
试样 2	-0.666 14	15.467
试样 3	-0.656 25	9.875
试样 4	-0.671 32	6.224
试样 5	-0.636 13	22.581
试样 6	-0.672 37	16.098
试样 7	-0.648 83	32.294
试样 8	-0.678 09	9.337
试样 9	-0.667 44	40.372
基体	-0.645 43	99.080

表 9 因素水平对腐蚀电流密度影响的极差值

Tab. 9 Range of influence of factor level on the maximum corrosion depth

因素	C 靶功率	Ti 靶功率	氮氩比
水平 1	10.884	15.276	10.915
水平 2	14.968	15.795	20.688
水平 3	27.334	22.115	21.583
极差 R	16.450	6.839	10.668

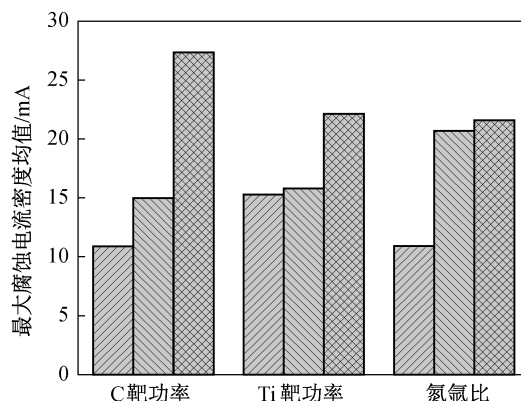


图 7 工艺参数对腐蚀电流密度的影响

Fig. 7 Influences of process parameters on the corrosion current density

依据正交试验结果,得到膜层腐蚀电流密度最小的磁控溅射参数组合为: C 靶功率 200 W、Ti 靶功率 100 W、氮氩比 1 : 40。

3 磁控溅射膜层微观分析

3.1 SEM 组织观察

对第 5 组工艺参数下镀碳氮化钛膜的铝合金进行横截面形貌扫描观察。图 8 中亮白色的部分为 Ti/TiCN 膜层,其膜层厚度大约为 1.5 μm 左右,铝合金表面使用磁控溅射技术制备出了连续致密、无明显缺陷、与基体紧密结合的碳氮化钛薄膜。

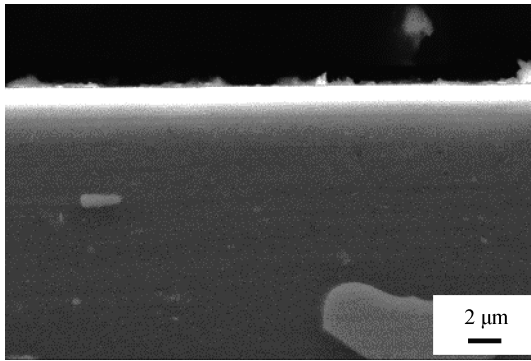


图8 铝合金横截面形貌

Fig. 8 Cross section morphology of the film coated on Al alloy

3.2 X 射线衍射分析

图9是在第5组工艺参数下沉积碳氮化钛薄膜的铝合金的X射线衍射图谱。图谱分别在 $2\theta = 38.5^\circ$ 、 44.7° 、 65.1° 、 78.2° 处出现4个典型的铝衍射峰,且特征峰强度很高。铝合金经过磁控溅射沉积TiCN薄膜后,可见X射线衍射图谱中出现了 TiC_2N_8 (200)、 $\text{Ti}_4\text{N}_{3-x}$ (1,0,10)的特征衍射峰,峰的强度较低。Al相的特征峰强度很高,说明TiCN膜层很薄,主要成分仍然是铝合金基体。

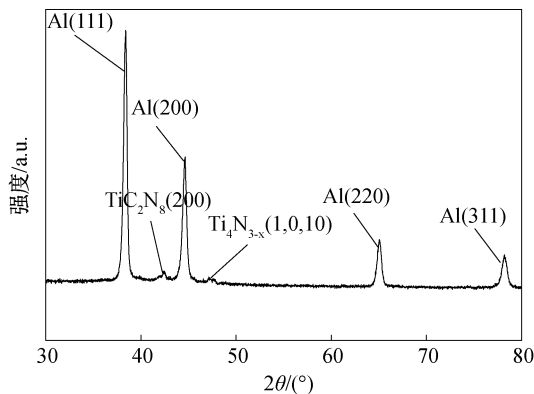


图9 铝合金表面TiCN膜层的XRD谱图

Fig. 9 XRD pattern of TiCN film coated on aluminum alloy

4 结论

1)磁控溅射TiCN薄膜是提高铝合金表面硬度和抗腐蚀性能的有效方法。通过对多个磁控溅射工艺参数进行优化,可以获得具有致密、无明显缺陷且耐蚀性和膜基结合力较优的TiCN膜层。

2)对于膜层硬度、中性盐雾最大腐蚀深度、腐蚀电流密度以及膜基结合力,各自性能的影响因素主次分别为:氮氩比>C靶功率>Ti靶功率;C靶功率>氮氩比>Ti靶功率;C靶功率>Ti靶功率>氮氩比;Ti靶功率>C靶功率=氮氩比。

3)以膜层最大腐蚀深度、腐蚀电流密度以及膜基结合力为主要性能指标,以膜层硬度为辅助性能指标,得出综合性能最佳的工艺参数组合为:C靶功率200 W、Ti靶功率100 W、氮氩比为1:40,即为第1组工艺参数。

参考文献:

- [1] 刘晓艳. 含Ag的Al-Cu-Mg耐热铝合金微观组织与性能研究[D]. 长沙:中南大学,2011.
- [2] LIU X Y, PAN Q L, ZHANG X L, et al. Creep Behavior and Microstructural Evolution of Deformed Al-Cu-Mg-Ag Heat Resistant Alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 599: 160-165.
- [3] 王召朋. Al-Cu-Mg-Ag新型耐热铝合金腐蚀行为与机理研究[D]. 邯郸:河北工程大学,2018.
- [4] 孙德勤,陈慧君,文青草,等. 耐热铝合金的发展与应用[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(3): 65-69.
- [5] ZHOU Y, LIU Z, BAI S, et al. Effect of Ag Additions on the Lengthening Rate of Ω plates and Formation of σ Phase in Al-Cu-Mg Alloys During Thermal Exposure[J]. Materials Characterization, 2017, 123: 1-8.
- [6] JIANG M Y, WU L K, HU J M, et al. Silane-Incorporated Epoxy Coatings on Aluminum Alloy (AA2024) Part 1: Improved Corrosion Performance [J]. Corrosion Science, 2015, 92: 118-126.
- [7] LIU Z, ZHANG H, YAN Z, et al. Enhanced Fatigue Performance of Aluminum Alloy Through Surface Strengthening Treatment[J]. Materials Letters, 2022, 306: 130864.
- [8] OSTROVSKAYA O, BADINI C, DEAMBROSIO S M, et al. Protection from Oxidation of Second and Third Generation TiAl Intermetallic Alloys by Magnetron Sputtering Deposition of a TiAl/TiAlN Coating [J]. Materials & Design, 2021, 208: 109905.
- [9] SEN S, LAKE M, SCHAAF P. Al-based Binary Reactive Multilayer Films: Large Area Freestanding Film Synthesis and Self-Propagating Reaction Analysis [J]. Applied Surface Science, 2019, 474: 243-249.
- [10] 王齐伟,左秀荣,黄晓辉,等. 直流磁控溅射在铝衬底上沉积 $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}$ 薄膜及其性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2008, 28(4): 351-354.
- [11] HUANG J M, MENG X, CHEN W, et al. Characteristics of TiCN Film on AZ31 Magnesium Alloy Deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 189: 124-129.
- [12] BALAZSI K. Magnetron Sputtered TiC/a;C Nanocomposite Thin Films; Deposition Parameters vs. Properties [J]. Vacuum, 2019, 164: 121-125.
- [13] 张兴元,江四川,杨辉,等. 制备工艺参数对镁合金表面沉积TiCN薄膜耐蚀性的影响[J]. 材料导报, 2013, 27(18): 115-117.

(责任编辑 周雪梅)