

PCVD 制备 $Ti_{1-x}Al_xN$ 硬质薄膜的结构与硬度 *

马胜利^{1,3)} 徐健²⁾ 介万奇³⁾ 徐可为¹⁾ M. G. J. Veprek-Heijman²⁾ S. Veprek²⁾

1) 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049

2) Institute for Chemistry of Inorganic Materials, Technical University Munich,
Lichtenbergst.4, D-85747 Garching, Munich, Germany

3) 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072

摘要 用直流等离子体增强化学气相沉积 (PCVD) 方法获得了 $Ti_{1-x}Al_xN$ 硬质薄膜, 考察了 Al 含量 x 及高温退火对薄膜微观结构转变过程及其硬度的影响。结果表明, 制备的 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜由 3—10 nm 晶粒组成。随 Al 含量 x 增加, 薄膜硬度升高, x 超过 0.83 时, 硬度开始急剧下降; 结构分析证实 x 小于 0.83, $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜是固溶强化; $x=0.83$, 薄膜中出现六方氮化铝相 (h-AlN)。热稳定性实验表明, $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜的纳米结构和硬度在 N_2 环境下可以维持到 900 °C。

关键词 (Ti, Al)N 硬质薄膜, 微观结构, 硬度, 热稳定性

中图分类号 TG113

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)06-0669-04

CHARACTERIZATION OF MICROSTRUCTURE AND HARDNESS OF PCVD DEPOSITED $Ti_{1-x}Al_xN$ HARD COATINGS

MA Shengli^{1,3)}, XU Jian²⁾, JIE Wangqi³⁾, XU Kewei¹⁾, M. G. J. Veprek-Heijman²⁾, S. Veprek²⁾

1) State-Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

2) Institute for Chemistry of Inorganic Materials, Technical University Munich, Lichtenbergst.4, D-85747 Garching, Munich, Germany

3) State-Key Laboratory for Solidification Processing, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072

Correspondent: MA Shengli, associate professor, Tel: (029)82668614, Fax: (029)82663453,

E-mail: slma@mail.xjtu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50271053 and 50371067) and National High-Technical Research and Development Programme of China (2001AA883010)

Manuscript received 2003-06-05, in revised form 2003-10-13

ABSTRACT $Ti_{1-x}Al_xN$ hard coatings have been synthesized by direct current (dc) plasma-enhanced chemical vapor deposition (PCVD). Dependences of aluminum content and annealing at elevated temperatures on the microstructure and hardness of $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings were investigated. The results show that plastic hardness measured by means of indentation test increases with x increasing up to 0.83 and then decreases. XRD measurements indicate that the coatings with $x < 0.83$ are fcc. solid solution with 3-10 nm grain scale. When $x=0.83$, relatively soft h-AlN phase is precipitated in $Ti_{1-x}Al_xN$ coating, while the coating hardness begins a dramatical decrease. Furthermore, the nano-crystalline structure and high hardness of the coating can keep up to 900 °C, which indicates the synthesized coating having good thermal stability.

KEY WORDS (Ti, Al)N hard coating, microstructure, hardness, thermal stability

硬质薄膜是改善工件表面摩擦磨损及抗高温氧化行

为的有效途径之一。近年来, 物理气相沉积 (离子镀、真空电弧蒸镀及磁控溅射) 和等离子体增强化学气相沉积 (直流、脉冲直流、射频、微波) 等诸多方法用于硬质薄膜的制备 [1-3]。在传统 TiN, TiC 硬质薄膜广泛研究的基础上, 多元硬质薄膜的探索受到广泛重视, 如 Ti-C-N, Ti-B-N, Ti-Si-N, Ti-Al-N 等 [4-7]。其中, 多元薄膜相对 TiN, TiC 而言, 其微观结构和力学性能包括结构调控、硬

* 国家自然科学基金项目 50271053, 50371067 和国家高技术研究发展计划项目 2001AA883010 资助

收到初稿日期: 2003-06-05, 收到修改稿日期: 2003-10-13

作者简介: 马胜利, 男, 1965 年生, 副教授, 博士

度、残余应力、膜基结合强度等不同程度得到了改善^[8]。在 Ti-Al-N 硬质薄膜中, 由于 Al 元素自身具有良好的高温抗氧化性有望在薄膜结构和性能提高上取得更大突破。目前, 研究者对 Ti-Al-N 薄膜的研究主要体现在高温氧化行为和硬度等力学性能的提高上^[9,10], 尚未深入涉及结构演变过程包括高温下的稳定性等, 这些问题对刀具、模具的高温使用显得极为重要。另外, Al 含量相对变化对薄膜结构和性能影响的系统研究也未开展起来。目前, 超硬纳米薄膜由于其优异的力学性能已引起人们的广泛兴趣, Veprek 等人^[11] 在此领域完成了许多开拓性工作。本文前期工作已对 Ti-Si-N 和 Ti-Al-Si-N 超硬纳米薄膜进行了探索, 先后对其结构和力学行为进行了考察, 取得了较为理想的结果^[12,13]。本文报道了在 PCVD 制备 $Ti_{1-x}Al_xN$ 硬质薄膜结构和硬度研究上的初步结果。

1 实验方法

用直流等离子体增强化学气相沉积制备 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜。试样基材为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 经机械抛光、超声波清洗后放入真空室处理。镀膜参数为: 直流电压 1600 V, 电流密度 1.27 mA/mm², 气压 300 Pa, 沉积温度 550 °C, H₂ 与 N₂ 流量 (ml/min) 之比为 35 : 7, TiCl₄ 在 22 °C 恒温下由 TiCl₄ 蒸发罐中逸出, 并由阀调节 TiCl₄ 流量在 0.16—0.60 ml/min 之间变化, AlCl₃ 流量在 90 °C 下由恒量 N₂ 带出保持不变。实验中调节 TiCl₄ 流量, 以获得相对 Al 成分变化的 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜, 薄膜厚度在 3—8 μm 之间。

薄膜相结构由 X 射线衍射分析, 薄膜表面形貌采用 JSM-5900LV 扫描电镜观察, 薄膜成分采用该扫描电镜附带的能谱仪 (EDX) 测试, 误差在 0.01% (原子分数) 范围内。

薄膜硬度用计算机控制的 Fischerscope-100 纳米压入仪的卸载曲线进行线性回归获得, 图 1 所示为在最大压入载荷为 50 mN 下所获得的加载和卸载曲线。Oliver 等^[14] 认为由卸载曲线可获得薄膜的塑性硬度, 即 H_{pl} =

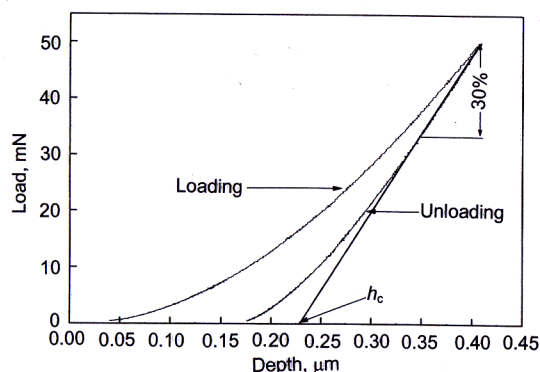


图 1 纳米压入曲线确定薄膜硬度示意图

Fig.1 Schematic measurement for the plastic hardness by the nano-indentation method

P_{max}/A_c . 其中, P_{max} 为最大压入载荷, A_c 为压头的接触面积。当压头确定后, 由在卸载曲线开始阶段 30% 处的斜率与水平轴的交点确定的垂直压入深度 h_c 计算 A_c 。当然, 该方法在测试薄膜硬度时必须注意膜厚的影响。研究中发现当压入深度超过膜厚的 5%—10%, 基体受到影响。另外, 压入载荷太小, 也会带来由于压头“尺寸效应”对硬度测试精度的影响。一般对硬质薄膜, 压入载荷过小于 30 mN 时, 测试的硬度值会偏高。为此, 压入载荷一般在 30 mN 以上, 这就要求薄膜厚度尽可能厚一些, 一般在 3 μm 以上。实验中每个试样的硬度值取六个点的平均值。

晶粒尺寸由 X 射线衍射峰的半高宽法确定, 即 Scherrer 公式, 该方法对多晶纳米薄膜的粒子晶粒度的评估较为适用。本实验中用 TiN 200 衍射峰进行测试, 计算时忽略了 Al 固溶引起的峰宽化效应。

热稳定性实验在真空 N₂ 保护气氛中, 600—900 °C 不同温度下分别保持 30 min 后冷却, 在室温下检测微观结构和硬度变化, 以此考察薄膜的高温稳定性。

2 实验结果与讨论

图 2 给出了 Al 原子相对含量 x 对薄膜硬度的影响。可以看出 Al 含量较低时, 薄膜硬度与 TiN 薄膜基本相同。随 x 增加, 硬度逐渐升高。当 x 为 0.60 时, 硬度取得极值 (约 35 GPa), 随后开始下降, 但在 x 为 0.80 时硬度仍保持在 30 GPa 左右。当 x 超过 0.83 时, 硬度显著下降。

图 3 是 TiN 和 4 种 Al 含量 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜的 X 射线衍射谱。对比看出, 当 x 小于 0.83 时, Al 基本是固溶于 TiN 晶格中, 形成面心固溶的 (Ti, Al)N 相。由于 Al 原子半径和 Ti 原子半径的差异, 引起晶格畸变, 固溶强化作用明显, 因此, $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜硬度增加。相反, 当 x 为 0.83 时, $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜中开始出现六方氮化铝 (h-AlN), 由于 h-AlN 相对较软, 同时, Al 从

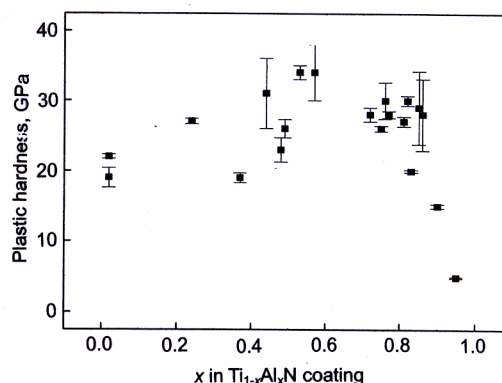


图 2 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜中 Al 原子相对含量对硬度的影响

Fig.2 Dependence of aluminum content in $Ti_{1-x}Al_xN$ coating on the plastic hardness (coating thickness 3—8.1 μm, indentation load 50 mN)

(Ti, Al)N 固溶体中析出, 导致固溶强化作用减弱. 因此, 随 x 增加而发生相析出可能是薄膜硬度下降的主要原因.

两种 Al 含量薄膜 ($Ti_{0.98}Al_{0.02}N$ 和 $Ti_{0.14}Al_{0.86}N$) 的 SEM 表面形貌如图 4 所示, 看出两者在表面结构和形态上无明显差别. 用 Scherrer 公式计算出不同 Al 含量 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜的晶粒尺寸在 3—10 nm 之间, 亦不受 Al 成分变化的显著影响, 表明 PCVD 技术可以在相对宽泛的工艺条件下获得 $Ti_{1-x}Al_xN$ 硬质纳米薄膜. 当

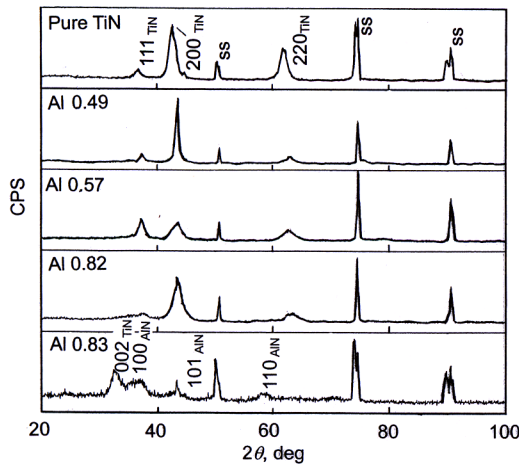


图 3 不同 Al 含量 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜的 XRD 衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction patterns of $Ti_{1-x}Al_xN$ coating with different aluminum contents (ss—stainless steel)

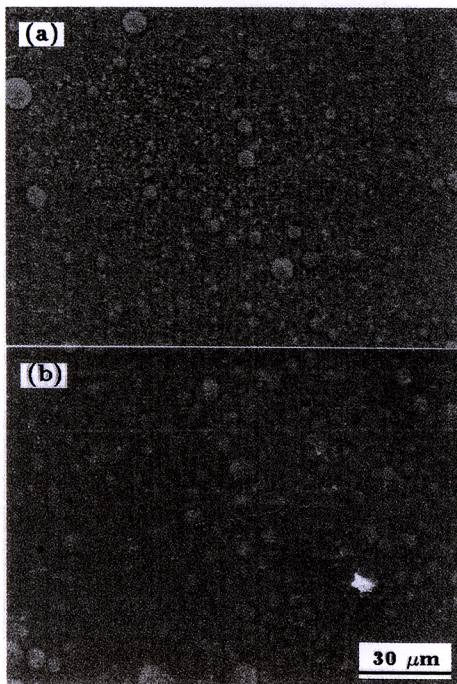


图 4 不同 Al 含量 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜表面形貌的 SEM 照片

Fig.4 SEM micrographs of $Ti_{0.98}Al_{0.02}N$ coating (a) and $Ti_{0.14}Al_{0.86}N$ coating (b)

然, 进一步的工作应通过透射电镜 (TEM) 观察其微观结构的变化.

图 5 为 $Ti_{0.40}Al_{0.60}N$ 薄膜在不同温度下退火后的硬度和晶粒尺寸的变化. 发现在 900 °C 以下无明显晶粒长大和硬度下降的现象, 表明这种薄膜具有很高的热稳定性. 传统 TiN 薄膜在 600 °C 以上硬度和抗高温氧化性开始显著下降, 这对实际刀具、模具表面强化带来了很大的制约. 有研究表明, Al 作为金属中抗氧化性较强的元素, 加入到 TiN 中可明显改善其在高温下的抗氧化行为 [15]. 本文工作进一步证实, 恰当成分的 $Ti_{1-x}Al_xN$ 硬质纳米薄膜的硬度可以在 900 °C 以下保持为原始硬度值, 初步分析认为纳米晶粒尺寸的稳定性是主要原因. 这些实验结果为刀具及在高温下使用的模具如热锻模、热挤压模的表面改性处理提供了极具应用潜力的薄膜材料和技术.

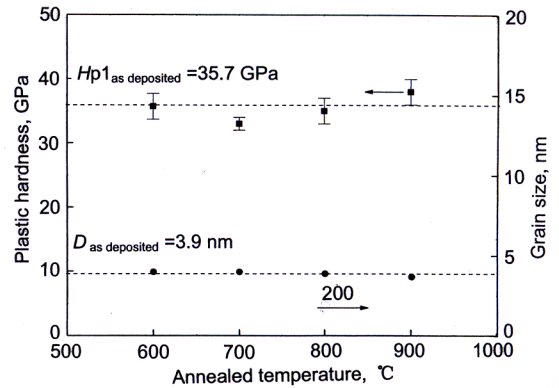


图 5 高温退火后 $Ti_{0.40}Al_{0.60}N$ 薄膜 (8.1 μm) 晶粒和硬度的稳定性

Fig.5 Thermal stability of $Ti_{0.40}Al_{0.60}N$ coating with a thickness of 8.1 μm annealed at elevated temperatures for 30 min in N_2 atmosphere

对 Ti-Si-N, Ti-Al-Si-N 等多元薄膜的研究表明 [16,17], Si 元素在某一成分范围内有强烈抑制晶粒长大的作用, 并可能由于调幅分解而形成了 nc-TiN/ α - Si_3N_4 和 nc- $(Ti_{1-x}Al_x)N/\alpha$ - Si_3N_4 超硬纳米复相结构薄膜, 其力学性能如硬度、弹性模量得到了明显提高 (硬度大于 40 GPa, 弹性模量大于 300 GPa). 然而, $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜纳米晶粒结构的形成, 尤其是 900 °C 高温下仍具有良好热稳定性的具体原因, 目前尚不清楚, 仍需要进一步探索.

3 结论

(1) 直流 PCVD 方法制备的 $Ti_{1-x}Al_xN$ 为纳米结构薄膜, 其晶粒尺寸在 3—10 nm 之间, 硬度极值约为 35 GPa.

(2) Al 原子相对含量对 $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜微观结构和硬度有明显影响, 当 Al 原子相对含量小于 0.83 时, Al 代替部分 Ti 形成 (Ti, Al)N 固溶体结构, 呈现为固溶强化; 当 Al 原子相对含量超过 0.83 后, (Ti, Al)N 固溶

体中析出 Al, 形成相对较软的 h-AlN 相, 薄膜硬度显著下降.

(3) $Ti_{1-x}Al_xN$ 薄膜在 900 °C 高温退火处理后, 晶粒尺寸和硬度无明显变化, 但纳米结构及其良好热稳定性的内在因素仍需进一步研究.

参考文献

- [1] Leyens C, Peters M, Hovsepian P Eh. *Surf Coat Technol*, 2002; 155: 103
- [2] Suchentrunk R, Staudigl G, Jonke D, Fuesser H J. *Surf Coat Technol*, 1997; 97: 1
- [3] Veprek S, Arogn A. *J Vac Sci Technol*, 2002; B20: 650
- [4] Ma S L, Li Y H, Nan J M, Xu K W. *Trans Nonferrous Met Soc Chin*, 2000; 10: 489
- [5] Selbach B, Schmidt K, Wang M. *Thin Solid Films*, 1990; 188: 267
- [6] Veprek S, Reiprich S, Li S Z. *Appl Phys Lett*, 1995; 66: 2640
- [7] Heim D, Hochreiter R. *Surf Coat Technol*, 1998; 98: 1553
- [8] Ma S L, Jie W Q, Xu K W. *Chin Vac Sci Technol*, 2002; 22: 438
- [9] Schaffer E, Kleer G. *Surf Coat Technol*, 2000; 133-134: 215
- [10] Prange R, Cremer R, Neuschütz D. *Surf Coat Technol*, 2000; 133-134: 208
- [11] Veprek S, Reiprich S. *Thin Solid Films*, 1995; 268: 64
- [12] Ma S L, Ma D Y, Xu K W. *J Vac Sci Technol A*(in press)
- [13] Ma S L, Xu J, Veprek-Heijman M G J, Veprek S, Xu K W. *Surf Coat Technol*(in press)
- [14] Oliver W C, Pharr G M. *J Mater Res*, 1992; 7: 1564
- [15] Yoon S Y, Lee K O, Kang S S, Kim K H. *J Mater Proc Technol*, 2002; 130-131: 260
- [16] Veprek S, Argon A S. *Surf Coat Technol*, 2001; 146-147: 175
- [17] Holubar P, Jilek M, Sima M. *Surf Coat Technol*, 2000; 133-134: 145