

电弧离子镀 (Ti, Al)N 复合薄膜的结构和性能研究 *

李明升 王福会

(中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

王铁钢 宫骏 孙超 闻立时

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 利用电弧离子镀设备在 1Cr11Ni2W2MoV 不锈钢基体表面沉积了不同成分的 $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ 薄膜; X 射线衍射分析表明, x 在 0—0.5 之间时, 薄膜是 B1 型 (NaCl) 单相结构; $x=0.64$ 时, 同时出现 B1 和 B4 型 (ZnS) 两种相结构, $x \geq 0.79$ 时, 只出现 B4 型结构; 随着 Al 含量的增加, 晶格常数减小, B1 结构的薄膜择优取向由 (111) 向 (220) 转变. 力学性能测试表明, 适当 Al 含量可以提高薄膜的硬度、膜基结合强度及抗磨损性能; B1 结构 (Ti, Al)N 薄膜的氧化实验表明, 随着 Al 含量的增加, 薄膜抗氧化性能显著提高.

关键词 电弧离子镀, (Ti, Al)N 薄膜, 结构变化, 力学性能

中图法分类号 TG174.444

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)01-055-06

INVESTIGATION OF PHASE STRUCTURE AND PERFORMANCE OF (Ti, Al)N FILMS DEPOSITED BY ARC ION PLATING

LI Mingsheng, WANG Fuhui

State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

WANG Tiegang, GONG Jun, SUN Chao, WEN Lishi

Institute of Metal Reach, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: LI Mingsheng, Tel: (024)23915875, E-mail: mshli@icpm.syb.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 59971052)

Manuscript received 2002-03-18, in revised form 2002-07-04

ABSTRACT (Ti, Al)N films with different Al contents were deposited on 1Cr11Ni2W2MoV stainless steel by arc ion plating. As the aluminum content increased, the film structure changes from type B1(NaCl) to type B4(ZnS). The preferred orientation of (Ti, Al)N films with B1 structure changes from (111) to (220) with the increase of Al content. The lattice parameter of (Ti, Al)N decreases with increasing Al content for both B1 and B4 structures. The hardness, adhesive strength and wear-resistant character of films first increase then decrease with the increase in Al content, which is related to the change of the film structure, preferred orientation and stress in the films. The introduction of Al dramatically improves the oxidation-resistance of (Ti,Al)N films.

KEY WORDS arc ion plating, (Ti, Al)N film, structure change, mechanical property

在高速钢、不锈钢及硬质合金刀具、模具等部件表面涂覆 TiN, TiC, 类金刚石膜等硬质薄膜, 可大大改善它们的耐磨性, 提高了耐用性, 在工程实际中已越来越多地得到应用^[1,2]. 尤其是 TiN^[3,4] 薄膜, 对提高材料的耐

磨性能起了显著作用. 但这种薄膜在高温抗氧化性能方面的不足也限制了其进一步的应用. 为了找到力学性能优越、具有良好抗腐蚀性的薄膜, 对一些三元膜及复合多层膜如 (Ti, Al)N, TiZrN, TiN/Ti^[5-10] 进行了开发和研究. 在这些研究当中, 向 TiN 中引入 Al 元素以形成单相亚稳态 (Ti, Al)N^[11-13] 能够显著提高薄膜的力学性能和高温抗氧化性能. 本实验利用 MIP-8-800 型电弧离子镀设备在压气机叶片材料 1Cr11Ni2W2MoV 不锈钢基体上沉积了不同 Ti, Al 成分的 (Ti, Al)N 薄膜, 研究了不

* 国家自然科学基金 59971052 资助项目

收到初稿日期: 2002-03-18, 收到修改稿日期: 2002-07-04

作者简介: 李明升, 男, 1971 年生, 博士生

同 Al 含量对薄膜结构、力学性能以及高温抗氧化性的影响。

1 实验方法

1.1 薄膜制备

(Ti, Al)N 薄膜的制备是在 MIP-8-800 型电弧离子镀设备上进行的。分别采用 Ti, Al 金属靶及不同成分的钛铝合金靶。基材选用 1Cr11Ni2W2MoV 不锈钢, 经过机械研磨、抛光及化学试剂 (酒精和丙酮) 超声清洗等预处理。在 -800 V 偏压下离子轰击溅射清洗 5 min。沉积温度为 400—450 °C, 氮偏压为 0.7—1.0 Pa, 电弧电压为 20 V, 电弧电流为 60 A, 衬底偏压为 -250 V, 靶与衬底间距为 20 cm, 沉积时间为 60 min, 薄膜厚度约为 4—5 μm。

1.2 薄膜分析

用电子探针 (EPMA) 测定薄膜的成分; X 射线衍射确定薄膜的相组成及结构, 扫描电镜观察表面及断面形貌。硬度测量在 HX-200 显微硬度计上进行, 载荷为 20 g; 膜基结合强度的测量在 WS-2 自动划痕仪上进行, 采用连续加载方式, 划痕速度为 1 mm/s, 加载速率为 10 N/s, 配合声发射监听测定临界载荷值。磨损量在往复式磨损实验机上进行, 载荷为 1300 g, 摩擦副为 GCr16 钢 (硬度为 800 kg·f/mm²), 转速 50 r/min, 往复运动距离 18 mm, 润滑条件为干磨损, 运转时间 20 min; 磨损量用 Talysurf 5-120 型表面轮廓仪测量。用 TG-DTA 法确定氧化的起始温度, 升温范围为室温至 900 °C, 升温速度为 2 °C/min。扫描电镜观察氧化后薄膜表面及截面的形貌。

2 实验结果及分析

2.1 薄膜成分

由电子探针确定的薄膜成分如表 1 所示, 从表中可以看出, 薄膜中 N 的成分基本保持不变, 并且 N 原子数和 Ti, Al 的原子数之和的比值大约为 1:1。由于薄膜成分基本符合化学计量比, 其化学式可表示为 (Ti_{1-x}Al_x)N。

2.2 相结构

图 1 为 x 值不同的 (Ti_{1-x}Al_x)N 薄膜的 X 射线衍射谱。在 $0 \leq x \leq 0.50$ 时, 衍射谱的形状与相同条件下

制备的 TiN 薄膜的衍射图非常类似, 只是衍射峰的位置向右偏移 (2θ 值变大), 薄膜点阵仍然取 δ -TiN 的面心立方结构 (B1 型 NaCl)。随着 Al 含量的进一步增加, 当 $x=0.64$ 同时出现 δ -TiN 的面心立方结构和 AlN 的纤锌矿结构 (B4 型 ZnS)。当 $x \geq 0.79$ 时, (Ti_{1-x}Al_x)N 薄膜完全为纤锌矿结构, 衍射峰形状与 AlN 一致只不过峰位向左偏移。理论计算表明, 在 Ti-Al-N 体系中, B1 向 B4 转变的临界 Al 含量为 65%^[14]。本实验结果与理论计算吻合得很好。(Ti_{1-x}Al_x)N 为面心立方结构时, 与 TiN 相比, 晶格常数产生了明显的变化, 随着 Al 含量的增加, (111) 面间距由 TiN 的 0.2473 nm 降到 (Ti_{0.36}Al_{0.64})N 的 0.2420 nm。而当 (Ti_{1-x}Al_x)N 为纤锌矿结构时, (110) 面间距也是随着 Al 含量的增加而增大。图 2 为面间距和复合膜中 Al 含量的关系。上述结果说明, 在 $x \leq 0.5$ 时, 在复合薄膜中, 是 Al 原子以置换方式固溶于 TiN 中, 取代了 TiN 中一部分 Ti 原子。而当 $x \leq 0.79$ 时, 是 Ti 原子取代了 AlN 晶格中一部分 Al 原子。Ikeda 等^[15]认为晶格常数的变化正是由于原子半径较小的 Al 原子和原子半径较大的 Ti 原子的相互取代引起的。由于 Al 的原子半径 ($r=0.143$ nm) 小于 Ti 的原子半径 ($r=0.146$ nm), 随着 Al 含量的增加, 面间距逐渐减小。Walstrom 等^[16]则把晶格常数的变化归结于过渡金属氮化物的共价键特征。在 TiN 中存在着 Ti 原子的 3d 电子向 N 原子的转移, Al 原子取代了 Ti 原子就降低了这种电荷转移作用, 使得 N 原子的有效半径减小, 从而使单胞减小。从图中可以看出, 随着 Al 含量的增加, 面心立方结构的 (Ti_{1-x}Al_x)N 膜的 (111) 取向逐渐减弱, 而 (220) 取向有所加强。Ti₂AlN, Ti₃AlN, Ti₃Al₂N 等^[17]三元化合物相没有出现在薄膜中, 这些相可能出现在较高温度下的平衡反应中。由于电弧离子镀是远离平衡态的低温沉积过程, 本实验中只得到亚稳态的 B1 或 B4 型的 (Ti, Al)N。

2.3 力学性能

显微硬度的测试结果表明, 随着 Al 含量的增加, 薄膜的硬度随之增加, 当 x 值在 0.33 左右, 硬度达到最大值, 然后随着 Al 含量的进一步增加, 硬度开始下降, 当 x 值由 0.64 增加到 0.79 时, 即当复合薄膜的结构发生变

表 1 (Ti_{1-x}Al_x)N 薄膜成分
Table 1 EPMA results of (Ti_{1-x}Al_x)N film composition

Composition	Sample No.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Value of x	0	0.09	0.20	0.26	0.33	0.50	0.64	0.79	0.92
Al	0	4.51	10.54	13.23	16.87	25.60	32.86	40.73	47.26
Ti	51.86	47.28	40.94	38.33	34.87	26.04	18.72	11.1	4.92
N	48.14	48.21	48.52	48.44	48.26	48.36	48.42	48.17	48.45

(Atomic fraction, %)

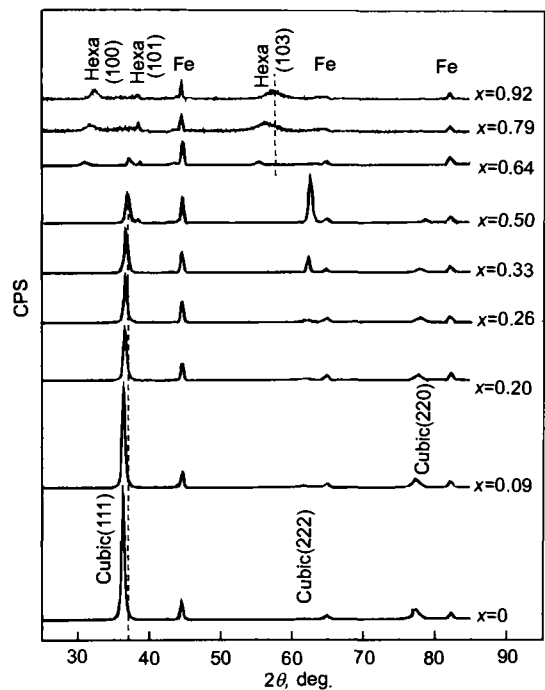


图 1 不同 Al 含量的 (Ti, Al)N 薄膜的 X 射线衍射谱
Fig.1 XRD patterns of (Ti, Al)N films with different Al contents

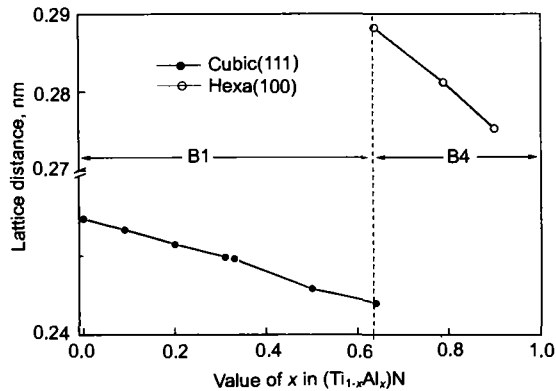


图 2 (Ti, Al)N 的面间距随 Al 含量的变化
Fig.2 Spacing vs Al content for (Ti, Al)N film

化时，薄膜的硬度迅速下降至 1000 kgf/mm^2 左右，与相同条件下沉积的 AlN 膜的硬度十分接近。图 3 示出了复合薄膜硬度与 Al 含量之间的关系。氮化物和碳化物的硬度与键能及原子间隙大小有直接的关系。在价电子浓度 (VEC) 为 8.4—8.6 时，硬度达到最大值。这个最佳价电子浓度在二元化合物中可以通过改变化学计量比来达到。在三元系中，则可以通过三元混晶中置换金属或非金属的亚点阵来实现^[18]。根据计算， $\text{Ti}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{N}$ 的价电子浓度为 8.6^[19]，刚好为达到最大硬度的最佳价电子浓度。同时，块体中的固溶硬化和沉淀硬化机制在薄膜中也同样起作用^[20]。此外，Al 引起的择优取向、晶格畸变以及晶体结构变化等均对薄膜硬度有影响。随 Al 含量的增加 (111)

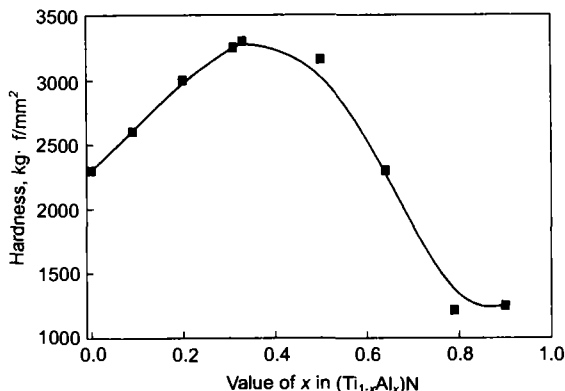


图 3 (Ti, Al)N 薄膜硬度随 Al 含量的变化
Fig.3 Hardness of (Ti, Al)N films vs Al content

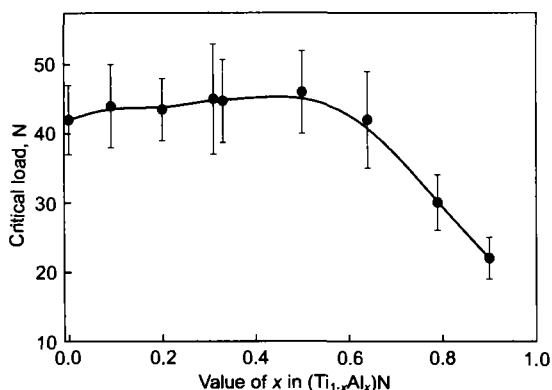


图 4 (Ti, Al)N 薄膜附着强度随 Al 含量的变化
Fig.4 Adhesion strength of the (Ti, Al)N films vs Al content

择优取向明显减弱，而滑移系较少的 (220) 择优形成。而晶格畸变的增加进一步增加了位错滑移的阻力。图 4 是 $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ 与基体之间的结合强度与 Al 含量之间的关系。在 $x \leq 0.50$ 时，随着 Al 含量的增加，膜基界面的结合强度缓慢上升，之后随着 Al 含量的增加，结合强度有所降低，Al 含量较高时，薄膜与基体之间的结合强度低于相同条件下沉积的 TiN 膜，同时也低于相同条件下沉积的 AlN 膜。从划痕实验声发射监听信号和划痕形貌看，随 Al 含量的增加薄膜的韧性增加，划痕沟槽中的脆性裂纹减少。在 Al 含量较低时，结合强度增加可能与薄膜的硬度及韧性的增加有关，Al 含量较高时，结合强度反而下降可能是低的薄膜硬度及不同的晶体结构造成的。当然，Al 的引入也必然引起膜基结合状态的变化，从而引起结合强度的变化。

磨损量随 Al 含量的变化如图 5 所示。力学性能和化学稳定性都对薄膜的抗磨损性能也具有重要影响，但本实验中接触温度要远远低于 TiN 和 $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ 的氧化温度^[21]。薄膜的耐磨性主要由薄膜的力学性能决定。磨损量与薄膜的硬度密切相关，硬度较高的薄膜表现出很好

的耐磨性. 但硬度并非是决定材料耐磨性的唯一原因. 由实验中的数据可以看出, 在相近的显微硬度和膜厚的情况下, $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 膜的耐磨性优于 TiN 膜. Al 的引入增强了薄膜的韧性, 韧性的增加也是薄膜耐磨性提高的重要原因. 韧性好的材料表面裂纹形成功高, 裂纹不容易形成. 同时, 韧性好的材料裂纹的扩展功也高, 所以即使裂纹形成后也不容易扩展.

2.4 高温抗氧化实验

图 6 为热重分析得到的 B1 结构的薄膜的升温氧化曲线. TiN 薄膜的起始氧化温度为 550 °C. 随着 Al 含量增加, 起始氧化温度提高. 当 $x=0.5$ 时, 起始氧化温度提高到 850 °C 以上. 图 7 是氧化后的表面形貌. 在 TiN 薄膜的表面形成晶型规则的金红石结构的 TiO_2 . 当 $x=0.09$ 和 0.26 时, $(Ti, Al)N$ 表面形成的不规则的氧化物晶粒, XPS 和 EDX 分析表明为 TiO_2 和 Al_2O_3 的混合氧化物. 而当 $x=0.5$ 时, 表面在氧化前后没有明显变化. 随 Al 含量的增加, 氧化物晶粒趋于细小. 图 8 为薄膜氧化前后的截面形貌. 图 9 是薄膜氧化后的 X 射线

衍射谱. 整个 TiN 薄膜被氧化贯穿, 薄膜和基体中间形成 Cr_2O_3 , 这是由于 TiN 薄膜被完全氧化失去保护作用使得基体氧化形成的. 随着 Al 含量增加, 氧化层的厚度

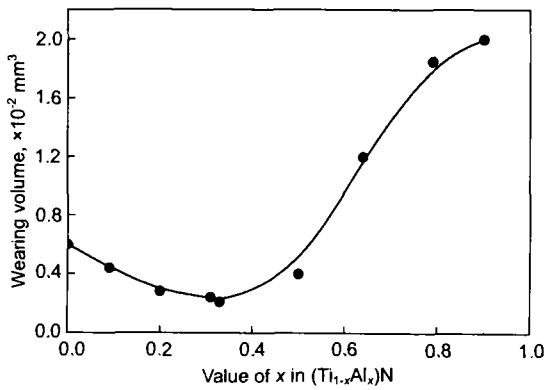


图 5 Al 含量对 $(Ti, Al)N$ 薄膜磨损量的影响

Fig.5 Wearing volume of $(Ti, Al)N$ films vs Al content

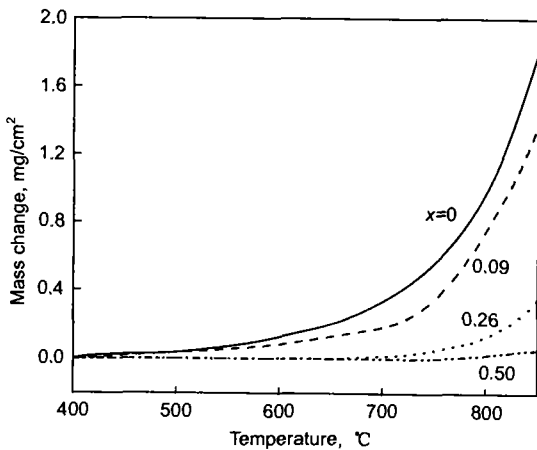


图 6 不同 Al 含量的 $(Ti, Al)N$ 薄膜的升温氧化曲线

Fig.6 Oxidation curves of $(Ti, Al)N$ film with different x values

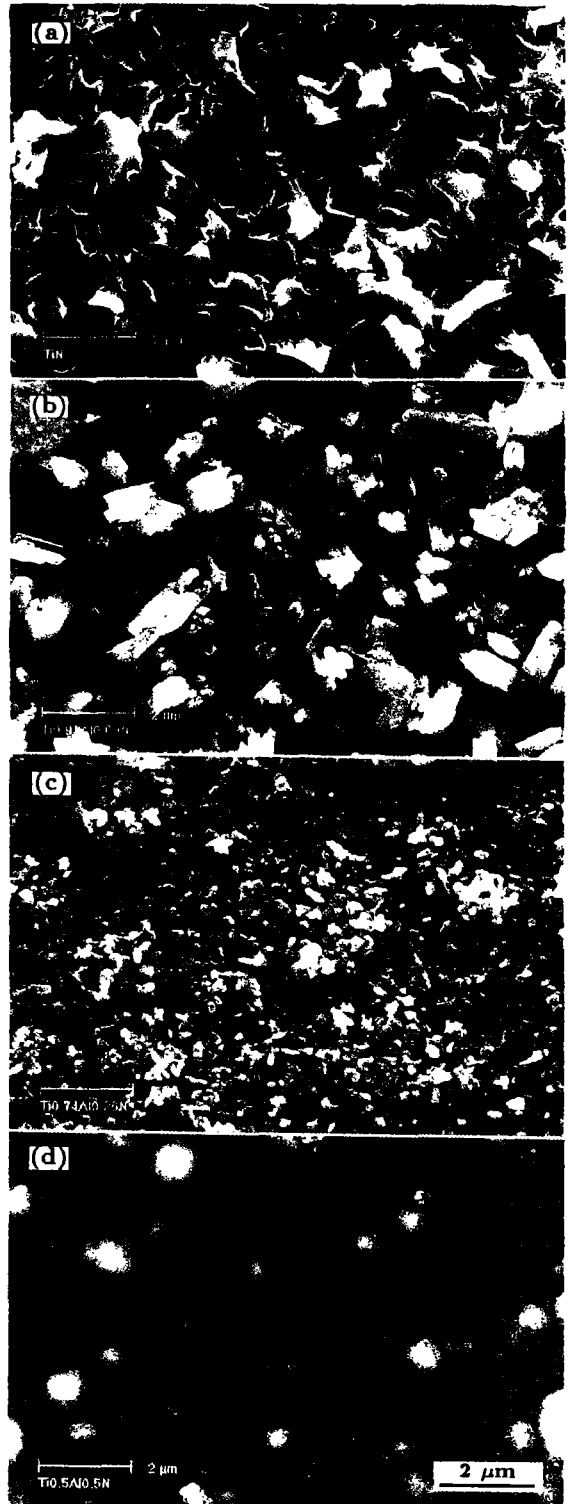


图 7 不同 Al 含量的 $(Ti, Al)N$ 薄膜升温氧化后的表面形貌

Fig.7 SEM surface morphologies of films after oxidation (a) $x=0$, forming rutile TiO_2 (b) $x=0.09$ and (c) $x=0.26$, mixture of TiO_2 and Al_2O_3 (d) $x=0.50$, no obvious change before and after oxidation

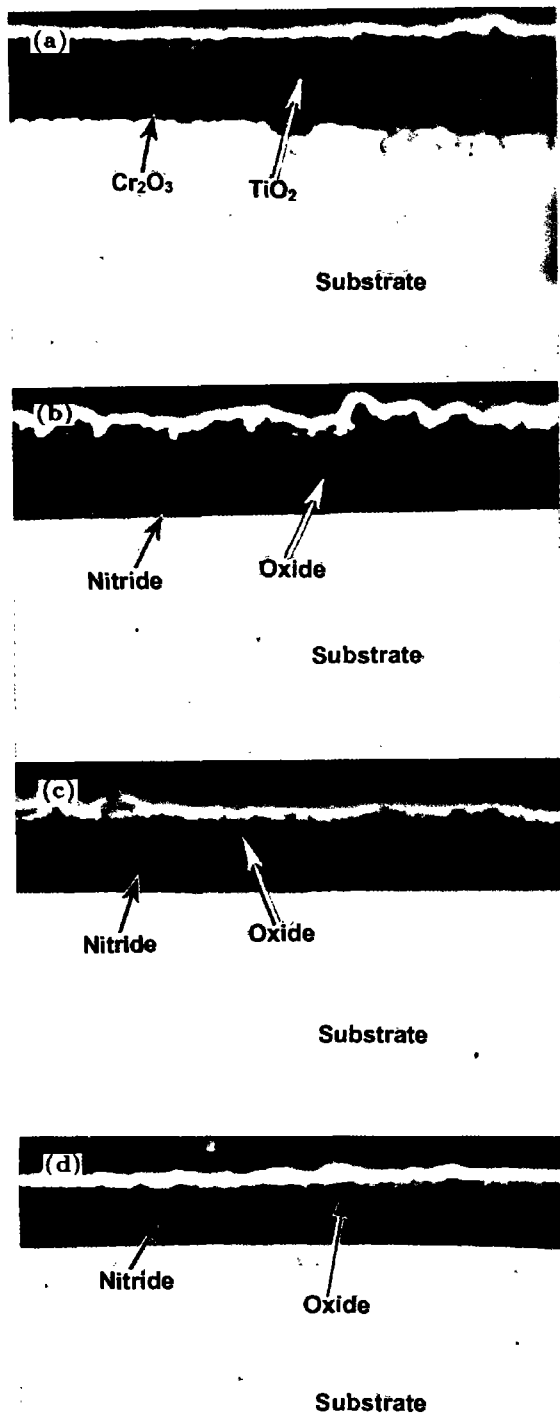


图 8 不同 Al 含量的 (Ti, Al)N 薄膜升温氧化后的截面形貌
 Fig.8 Cross section morphologies of (Ti, Al)N films after oxidation, increasing Al content the scale layer becoming thin and compactive
 (a) $x=0$ (b) $x=0.09$ (c) $x=0.26$ (d) $x=0.50$

减小, 致密性改善.

理论计算以及 XPS 分析均表明, Al 元素的引入使 $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 薄膜中的 Ti 原子的价电子更加稳定, 反应

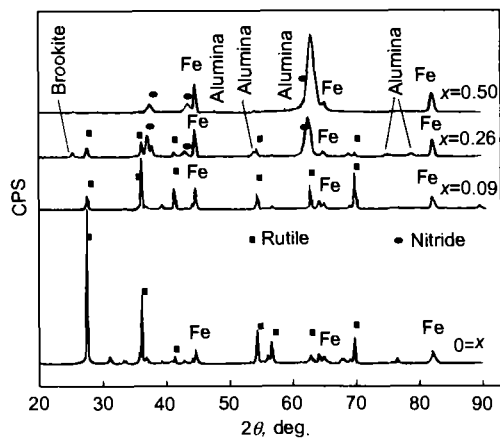


图 9 不同 Al 含量的 (Ti, Al)N 薄膜氧化后的 XRD 谱
 Fig.9 XRD patterns of (Ti, Al)N films after oxidation

活性降低 [22]. 同时 $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 氧化过程中存在 Ti, Al 氧化的竞争反应. 高的 Al 含量有利于在薄膜表面形成一层极薄的致密的 Al_2O_3 层 [23], 从而阻止薄膜的迅速氧化.

3 结论

(1) 沉积得到的 $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 是 TiN 和 AlN 形成的固溶体, 在 $x \leq 0.64$ 时, 形成 TiN 型的面心立方 (B1) 结构; 而当 $x \geq 0.79$ 时, 形成 AlN 型的纤锌矿 (B4) 结构. 随着 Al 含量增加, $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 的晶格常数变大, B1 结构的 $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 织构取向随着 Al 含量增加发生变化, (111) 取向减弱, (220) 取向加强.

(2) $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 的硬度、结合强度和抗磨损性能随 Al 含量的增加先升高后降低, 这是由于薄膜中 Al 含量的变化所引起的沉积过程中的择优取向和晶格畸变等原因引起的.

(3) 与 TiN 相比, $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 表现出更好的高温抗氧化性, 氧化的起始温度随着 Al 含量的增加而提高. 高温抗氧化性提高的原因可能是高温下 $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 的表面形成了一层极薄的致密的 Al_2O_3 层, 阻止了复合薄膜的进一步氧化. 综合 $(Ti_{1-x}Al_x)N$ 的力学性能和高温抗氧化性能, Al 含量在 30%—40% 时, 薄膜表现出良好的综合性能.

参考文献

- [1] Ikeda T, Satoh H. *Thin Solid Films*, 1991; 195: 99
- [2] McClure G W. *J Appl Phys*, 1974; 45: 2078
- [3] Sanderw D. *J Vac Sci Technol*, 1987; A7: 2339
- [4] Sprou W D, *Thin Solid Films*, 1983; 107: 141
- [5] Tomas P. *Mater Australia*, 1986; 18: 16
- [6] Sundgren J E, Johansson B O, Karlsson S E. *Thin Solid Film*, 1983; 105: 353
- [7] Janczsk-Bienk E, Jensen J, Sorensen G. *Mater Sci Eng*, 1991; A140: 696

- [8] Serikawa, Okamoto A. *Thin Solid Films*, 1983; 101: 1
- [9] Burg S, Blom H O, Larsson T, Nender C. *J Vac Sci Technol*, 1987; A5(2) : 202
- [10] Freller H, Haessler H. *Thin Solid Films*, 1987; 153: 712
- [11] von Richthofen A, Cremer R, Witthaut M, Domnick R, Neuschutz D. *Thin Solid Films*, 1998; 312: 190
- [12] Wuther R, Yeung W Y, Phillips M K, McCredie G. *Thin Solid Films*, 1996; 290-291: 339
- [13] Danienl J, Kester, Russell M. *J Mater Res*, 1993; 8: 1828
- [14] Makino Y. *Mater Sci Eng*, 1995; 2: 67
- [15] Ikeda T, Satoh H. *Thin Solid Films*, 1991; 195: 99
- [16] Wahlstrom U, Hultman L, Sundgren J E, Adibi F, Petrov I, Greene J E. *Thin Solid Films*, 1993; 235: 62
- [17] Schuster J C, Bauer J. *J Solid State Chem*, 1984; 53: 260
- [18] Holleck H. *J Vac Sci Technol*, 1986; A4: 2661
- [19] Konig U. *Surf Coat Technol*, 1987; 33: 91
- [20] Li D H, Xiao J M. *Material Surface and Interface*. P106, Beijing: Tsinghua University Press, 1990: 106
(李恒德, 肖纪美. 材料表面与界面. 北京: 清华大学出版社. 1990: 106)
- [21] Gilles S, Bourhila N, Ikeda S, Bernard C, Madar R. *Surf Coat Technol*, 1997; 94-95: 285
- [22] Zhou M, Makino Y, Nose M, Nogi K. *Thin Solid Films*, 1999; 339: 203
- [23] Inoue S, Uehida H, Yoshinaga Y, Koterzawa K. *Thin Solid Films*, 1997; 300: 171