

# 电弧离子镀梯度 (Ti, Al)N 薄膜的结构与抗氧化性能

冯长杰<sup>1,2</sup> 辛丽<sup>1</sup> 李明升<sup>3</sup> 朱圣龙<sup>1</sup> 王福会<sup>1</sup>

(1.中国科学院金属研究所 腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016;

2.南昌航空大学材料学院 南昌 330063; 3.江西科技师范学院 南昌 330013)

**摘要:** 采用电弧离子镀 (AIP) 技术在航空发动机压气机用 1Cr11Ni2W2MoV 不锈钢上沉积 (Ti, Al) N 梯度薄膜, 并研究其微观结构和高温抗氧化性能。结果表明, 薄膜均匀致密, 与基体结合良好; 薄膜为 B1 型 (NaCl) 单相结构, 具有 (220) 择优取向; 薄膜是内层富 TiN、外层富 (Ti, Al) N 的梯度薄膜; 梯度薄膜在 700 °C 和 800 °C 氧化后, 表层形成富 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的保护膜, 在 700 °C 较长时间内和 800 °C 短时间内对不锈钢基体具有良好的保护作用。

**关键词:** 电弧离子镀 梯度 (Ti, Al) N 薄膜 结构 氧化

**中图分类号:** TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2008) 01-0001-06

## 1 前言

TiN 薄膜由于具有很好的耐磨性, 在工程实际中得到越来越多的应用<sup>[1,2]</sup>, 但其抗氧化能力较差, 其抗氧化温度仅为 550 °C<sup>[2,3]</sup>。与 TiN 薄膜相比, 三元 (Ti, Al) N 薄膜, 由于具有更好的抗高温氧化性能和高温耐磨性能而受到更广泛的重视<sup>[3-5]</sup>。

在相同的沉积条件下, 随着 Al 含量的增加, (Ti, Al) N 薄膜与基体之间的结合强度逐渐减小<sup>[6]</sup>。研究发现, 基体与 (Ti, Al) N 薄膜因热膨胀系数的差异而产生的热应力, 是影响薄膜与基体结合强度的主要因素<sup>[7,8]</sup>; 三元 (Ti, Al) N 薄膜与钢基体存在较大的晶格错配度, 使得薄膜与基体的结合力下降, 甚至在薄膜的制备过程中就发生剥离现象<sup>[9]</sup>; 另外, (Ti, Al) N 薄膜与基体硬度相差较大, 也是影响薄膜与基体的结合力<sup>[8]</sup>的原因之一。

有研究表明, 通过施加 TiAl, TiN, Ni-P 等中间层可以提高 (Ti, Al) N 薄膜的性能<sup>[7,8,10]</sup>。当薄膜与中间层共格或半共格时, 中间层的加入将影响薄膜的生长, 其中 TiN<sup>[7,8]</sup> 中间层能显著提高 (Ti, Al) N 薄膜与基体的结合性能和耐磨性。

为了降低 (Ti, Al) N 薄膜与基体之间的应力集中及保持薄膜良好的抗氧化性, 综合 TiN 和 (Ti, Al) N 薄膜的优点, 本实验采用 MIP-8-800 型电弧离子镀技术在 1Cr11Ni2W2MoV 不锈钢基体上沉积了 Al 含量自膜 / 基界面向膜表面逐渐增多的梯度

(Ti, Al) N 薄膜, 并研究其薄膜的微观结构和高温抗氧化性能。

## 2 实验方法

在 MIP-8-800 型电弧离子镀设备上制备梯度 (Ti, Al) N 薄膜, 采用 2 个纯 Ti 靶 (纯度 99.5%) 和 2 个 Ti<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> 合金靶, 通过调节靶材和功率实现薄膜的 Ti、Al 成分梯度过渡。基材为 1Cr11Ni2W2MoV 不锈钢, 试样尺寸为 15 mm × 10 mm × 2.5 mm。薄膜沉积前基体经过机械研磨、抛光及化学试剂 (乙醇和丙酮) 超声清洗等预处理, 并在 -800 V 偏压下离子轰击溅射清洗 5 min。主要沉积参数: 温度 400 °C ~ 450 °C, N<sub>2</sub> 分压 1 Pa ~ 1.2 Pa, 沉积偏压 -450 V, 电弧电流 45 A ~ 80 A, 靶与基材间距 20 cm, 沉积时间 100 min, 薄膜厚度约 5 μm ~ 6 μm。

单一的 (Ti, Al) N 薄膜和 TiN 薄膜的制备分别采用 Ti<sub>50</sub>Al<sub>50</sub> 合金靶和纯度为 99.5% 的纯 Ti 靶, 电弧电流为 60 A, 时间为 60 min, 其他工艺参数与制备梯度 (Ti, Al) N 薄膜的相同。

用带能谱的 Philips-X30 扫描电镜观察薄膜表面及截面的形貌; 用日本岛津产 810Q 型电子探针 (EPMA) 分析薄膜的成分; 用 X 射线衍射 (XRD) 确定薄膜的相组成和结构。

700 °C 高温氧化实验在马弗炉内进行, 氧化总时间为 500 h。实验前将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 坩锅在 1000 °C 保温 2 h 至恒重。实验时将样品放在坩锅内并加盖置于炉内, 相隔一定时间将坩锅从炉子中取出, 在静止的空气中冷却至室温, 连同坩锅一起在 Saterious220 电子天平上称重。800 °C 高温氧化实验在 Sateri-

定稿日期: 2007-06-25

基金项目: 国家八六三新材料领域 (2002AA305203) 资助项目

作者简介: 冯长杰, 男, 博士, 研究方向为腐蚀与防护

ous7710热天平上进行,氧化时间为 60 h。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 薄膜的形貌与成分

图 1 是梯度 (Ti,Al)N 薄膜的表面和截面形貌。可见,薄膜表面平整、致密,有少量的熔滴存在(图 1a 中箭头所示),薄膜与基体结合紧密(图 1b)。

薄膜截面 Ti、Al 元素的面分布(图 2a,图 2b)和线分布(图 2c)EPMA 结果显示,从薄膜/基体界面到薄膜表面,Ti 元素含量逐渐减少,Al 元素含量逐渐增多,Ti、Al 成分呈梯度分布,证明所制备的薄膜

为内层富 TiN,外层富 (Ti,Al)N 的梯度复合薄膜。

#### 3.2 相结构

图 3 为梯度 (Ti,Al)N、TiN 和 (Ti,Al)N 薄膜的 XRD 谱。可见,梯度 (Ti,Al)N 薄膜的衍射谱的形状与相同条件下制备的 TiN 薄膜的衍射谱图类似,具有  $\delta$ -TiN 的面心立方结构(B1 型 NaCl 结构),唯 (220) 衍射峰前者比后者略向右偏移,这是因为薄膜中 Al 原子占据了 Ti 原子的位置,引起晶格面间距减小<sup>[3,11]</sup>,反映在衍射峰上,衍射峰的位置向高角度偏移。同时,梯度 (Ti,Al)N 薄膜的 (220) 衍射峰具有不对称性,因为从薄膜/合金界面到薄膜表面,薄膜中 Al 元素含量逐渐增多,而 Ti 元素含

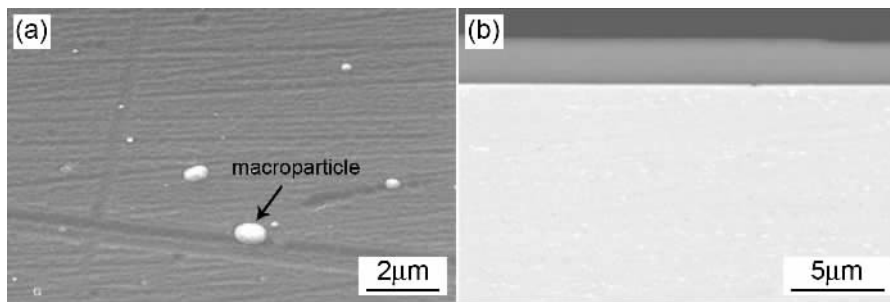


Fig.1 SEM morphologies of gradient (Ti,Al)N film on 1Cr11Ni2W2MoV stainless steel substrate (a) surface morphology; (b) cross section

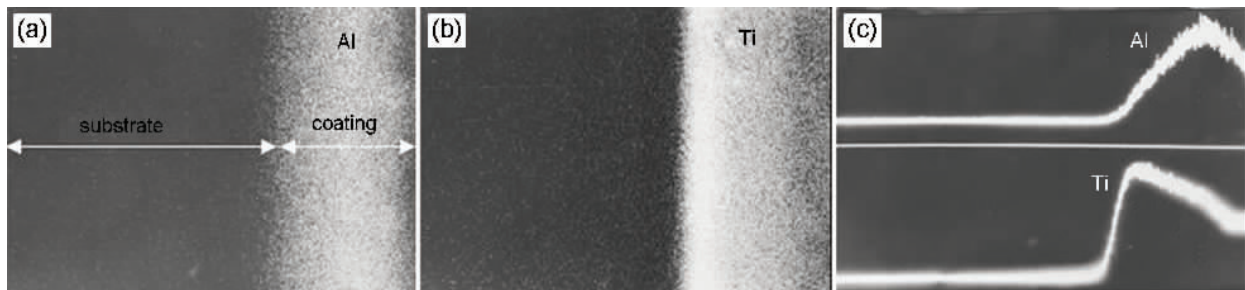


Fig.2 Cross-sectional element analysis by EPMA of the gradient (Ti,Al)N film as-received (a,b) element distribution; (c) line scanning

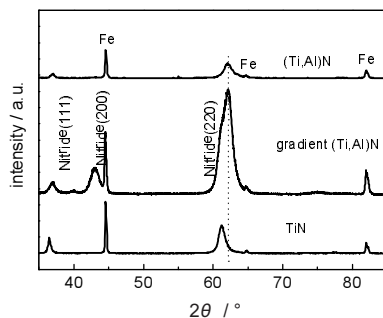


Fig.3 XRD patterns of TiN, gradient (Ti,Al)N and (Ti,Al)N films on 1Cr11Ni2W2MoV stainless steel

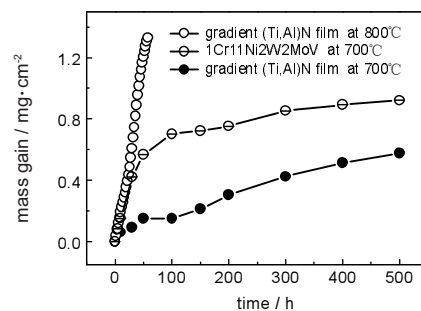


Fig.4 Oxidation kinetics of 1Cr11Ni2W2MoV at 700 °C and gradient (Ti,Al)N films at 700 °C and 800 °C in air

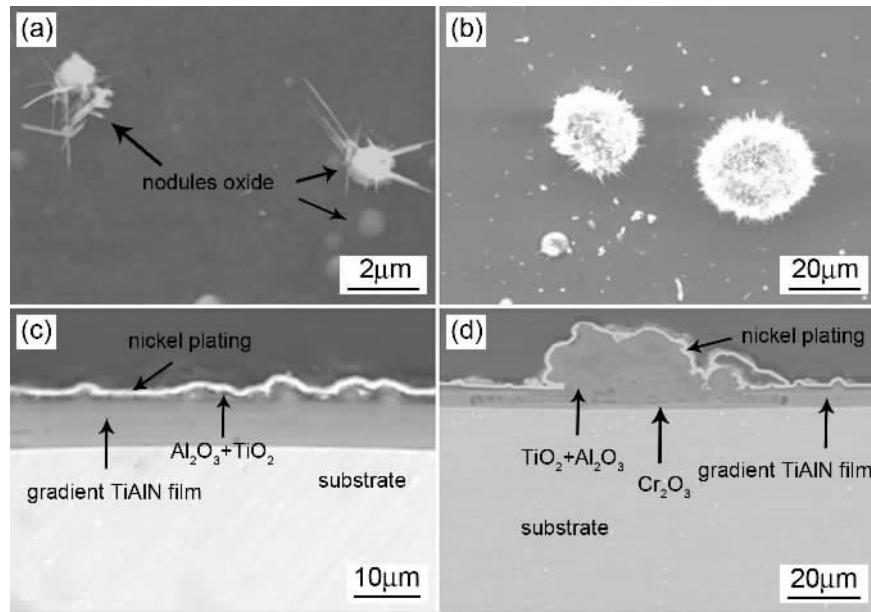


Fig.5 SEM surface and cross sectional morphologies of gradient (Ti,Al)N films after oxidation in air at 700 °C for different time (a,c) 200 h; (b,d) 500 h

量逐渐减少,使得薄膜的晶格面间距由薄膜/合金界面到表面逐渐减少,薄膜结构发生了梯度变化。

### 3.3 高温抗氧化性能

图4为基体1Cr11Ni2W2MoV不锈钢和梯度(Ti,Al)N薄膜在700 °C和800 °C的恒温氧化动力学曲线。1Cr11Ni2W2MoV不锈钢在700 °C空气中氧化时,起始阶段由于生成 $Fe_2O_3$ 和 $Cr_2O_3$ 的混合氧化物,增重较快,随着生成氧化膜的厚度和致密性的增加,基体氧化增重降低,其动力学曲线遵循抛物线规律<sup>[12]</sup>。梯度薄膜在700 °C氧化时,动力学曲线遵循抛物线规律,与基体相比增重较小,表明其对基体具较好的保护性能。梯度(Ti,Al)N薄膜在800 °C氧化时增重迅速,且几乎按直线规律增重,表明在此温度下薄膜对基体不具有保护作用。

梯度(Ti,Al)N薄膜在700 °C氧化不同时间的表面和截面形貌表明,经200 h氧化后,薄膜表面生成的富Al的氧化物,且其颗粒非常细小,但由于薄膜表面有不同成分的熔滴(尤其是Ti的熔滴)、针孔等缺陷存在,且薄膜的Ti含量由表面向里逐渐增加,其内层的抗氧化性能较差,在薄膜表面局部区域出现了少量的以 $TiO_2$ 为主的簇状氧化物(图5a,箭头所示)。其截面显示生成的氧化膜薄且致密(图5c)。经700 °C,500 h氧化后,薄膜表面形成的簇状氧化物的数量和尺寸均有所增加(图5b),能谱分析证实,簇状氧化物以 $TiO_2$ 为主;其截面(图5d)较疏松,基体氧化并生成 $Cr_2O_3$ 层,在没

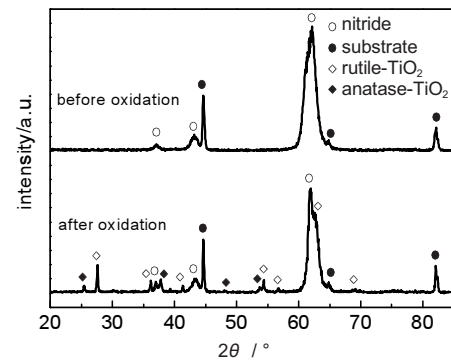


Fig.6 XRD patterns of gradient (Ti,Al)N films at 700 °C in air for 500 h

有簇状氧化物的其他区域生成的氧化膜仍较薄且致密,对基体具有良好的保护作用。

梯度(Ti,Al)N薄膜及其在700 °C氧化500 h的XRD谱显示。其氮化物和基体的衍射峰仍然很强(图6),但与原始薄膜(图3)对应的衍射峰相比变化较小;生成氧化物的衍射峰以金红石结构的 $TiO_2$ 为主,含有少量的锐钛矿结构的 $TiO_2$ 。由于在700 °C生成的 $Al_2O_3$ 为非晶态或生成的量较少,不足以用传统的XRD的方法检测到其衍射峰<sup>[13]</sup>,因此没有出现 $Al_2O_3$ 的衍射峰。

图7是梯度(Ti,Al)N薄膜在800 °C氧化不同时间的表面及截面形貌。在800 °C氧化20 h,薄膜表面局部出现以 $TiO_2$ 为主的簇状氧化物(图7a)。随氧化时间的增加,簇状氧化物的尺寸和数量也不断增加(图7b),抗氧化性能逐渐下降。梯度

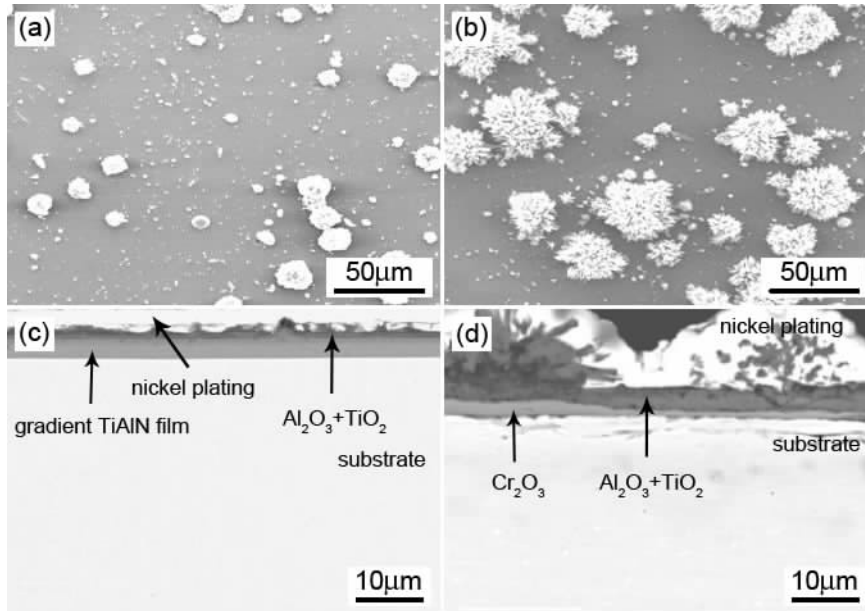


Fig.7 SEM morphologies of surface and cross section of gradient (Ti,Al)N films after oxidation in air at 800 °C for different time (a) 20 h, (b), (c) and (d) 60 h

(Ti,Al)N 薄膜在 800 °C 氧化 60 h 的截面形貌显示,在薄膜表面平坦区域所形成的氧化膜以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主,薄且致密(图 7c),对基体具有良好的保护作用;在薄膜表面簇状氧化物密集的区域,涂层已经基本被完全氧化(图 7d),且出现了因基体合金氧化而形成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层,薄膜已经失去对基体的保护功能。

图 8 是梯度 (Ti,Al)N 薄膜在 800 °C 氧化 60 h 的 XRD 谱。可见,氮化物的衍射峰已经明显降低,而相应所生成氧化物的衍射峰却很显著,且出现了较强的因基体氧化而生成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  衍射峰,表明基体合金在较大区域内发生了氧化,梯度 (Ti,Al)N 薄膜对基体合金的保护能力已相当有限。

### 3.4 讨论

TiN、(Ti,Al)N 薄膜 (Al 含量为 50 at%)<sup>[7]</sup> 和基体合金的热膨胀系数分别为:  $9.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  和  $12.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 基体合金的杨氏模量为 109 GPa, TiN 与 (Ti,Al)N 薄膜的杨氏模量非常相近(可认为相同),为 440 GPa<sup>[14]</sup>,泊松比分别为 0.232 和 0.177<sup>[15]</sup>。

根据下式

$$\sigma_f = \frac{(\alpha_m - \alpha_f) \times E_f \times (T_2 - T_1)}{1 + \frac{h}{y} \times \frac{E_f}{E_m}} \times \frac{1}{(1 - \nu_f)} \quad (1)$$

可计算出薄膜因温度变化而产生的热应力  $\sigma_f$ , 其中  $\alpha_m$  和  $\alpha_f$  分别为基体和薄膜的热膨胀系数,  $E_m$  和  $E_f$  分别为基体和薄膜的杨氏模量,  $h$  和  $y$  分别为薄

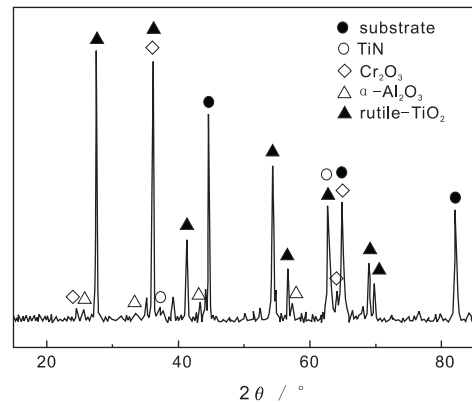


Fig.8 XRD patterns of gradient (Ti,Al)N film after oxidation at 800 °C in air for 60 h

膜和基体的厚度。由于  $y \gg h$ , 上式可简化为

$$\sigma_f = \frac{(\alpha_m - \alpha_f) \times E_f \times (T_2 - T_1)}{(1 - \nu_f)} \quad (2)$$

由式(2)可计算出 TiN 薄膜与 (Ti,Al)N 薄膜由 0 °C 升温到 700 °C 时产生的热应力分别为 1.1 GPa 和 1.8 GPa。因此,在冷热循环中, TiN 薄膜所承受的热应力仅为 (Ti,Al)N 薄膜的 60% 左右,明显减少了 (Ti,Al)N 薄膜与基体之间的应力集中,这也是 TiN 薄膜与基体的结合性能比 (Ti,Al)N 薄膜优良的主要原因之一<sup>[7,8]</sup>。

在抗氧化性能方面, 梯度 (Ti,Al)N 薄膜在 700 °C 氧化 200 h 增重较小, 薄膜表面主要形成了以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主的致密氧化膜, 对基体具有良好的保护作用, 随着氧化时间和氧化温度的增加, 团簇状

富 Ti 氧化物的形成,恶化了梯度(Ti,Al)N薄膜的抗氧化性能。梯度(Ti,Al)N薄膜的抗氧化性能主要受其缺陷和成分分布的影响。

梯度(Ti,Al)N薄膜表面存在熔滴和针孔等缺陷,它们对薄膜的微观结构和抗氧化性能产生重要的影响。首先,在制备梯度(Ti,Al)N薄膜时,使用了纯 Ti 和  $Ti_{50}Al_{50}$  两种靶,导致沉积在薄膜表面的熔滴成分不一样,Ti 靶产生的熔滴抗氧化性能较差,在高温下薄膜破坏首先起于此处,如图 5a 中右边团簇状氧化物所示。其次,电弧离子镀过程中,靶材产生的熔滴不可避免地沉积在薄膜表面,较大熔滴的尺寸和所沉积薄膜的厚度在一个数量级上(10  $\mu\text{m}$  左右),早期沉积的大熔滴,影响随后的其它离子的沉积过程,由于其对其它离子的遮挡效应,使得熔滴周围的薄膜厚度减小,薄膜中 Al 元素平均含量减少,且熔滴与薄膜的结合不紧密,随着氧化的进行,薄膜表面以  $Al_2O_3$  为主的保护膜可能首先在大熔滴周围发生破坏,出现以  $TiO_2$  为主的簇状氧化物,如图 5a 中左边团簇状氧化物所示。再次,薄膜表面存在一定数量的贯穿和半贯穿薄膜厚度的针孔,针孔底部薄膜的 Al 含量较低,抗氧化性能较差,这也是引起梯度(Ti,Al)N薄膜在 700  $^{\circ}\text{C}$  长期氧化局部发生严重腐蚀的原因之一。

Woo<sup>[13]</sup>等研究了  $Ti_{0.3}Al_{0.2}N_{0.5}$  薄膜在 700  $^{\circ}\text{C}$  ~ 900  $^{\circ}\text{C}$  的抗氧化性能,发现在氧化过程中,氧从空气中扩散到反应前沿,同时,薄膜中的 Ti、Al、N 等元素按浓度梯度向里和向外扩散。Hiroshi Ichimura<sup>[16]</sup>研究了电弧离子镀  $Ti_{0.6}Al_{0.4}N$  薄膜在 700  $^{\circ}\text{C}$  ~ 900  $^{\circ}\text{C}$  的氧化行为,并将其分为两个阶段:第一阶段的氧化速率比较低,Ti 和 Al 离子在薄膜中同时氧化,随着氧化的进行,Al 离子向薄膜表面扩散,并形成  $Al_2O_3$  晶体。第二阶段的氧化速率比较快,由于  $Al_2O_3$  晶粒的生长,形成多孔的外层,氧通过外层氧化膜扩散到达氧化物与 Al 离子含量低的薄膜界面,反应形成富 Ti 的氧化物,加剧氧化反应的进行。

由于所制备的梯度薄膜从表面到薄膜/合金界面的 Al 元素含量逐渐减少,而 Ti 元素含量逐渐增多,其抗氧化性能比单一的(Ti,Al)N薄膜要差。从图 4 的氧化动力学曲线可知,800  $^{\circ}\text{C}$  下梯度薄膜的氧化也可以分为两个阶段,第一阶段(0 h ~ 24 h)的氧化速率比较低(抛物线速度常数约为  $K_p = 2.2036 \times 10^{-12} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}$ ),第二阶段(24 h ~ 60 h)的氧化速率比较快(抛物线速度常数约为  $K_p = 1.2903 \times 10^{-11} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{s}$ ),这与 Hiroshi Ichimura<sup>[16]</sup>的研究结果是一致的。

## 4 结论

(1) 电子探针和 X 射线分析表明,所制备的薄膜为内层富 TiN、外层富(Ti,Al)N的梯度复合薄膜,梯度(Ti,Al)N薄膜具有面心立方的晶体结构,具有(220)择优取向。

(2) 梯度(Ti,Al)N薄膜在 700  $^{\circ}\text{C}$  具有很好的抗氧化性。薄膜表面形成富 Al 的氧化膜,对基体起到很好的保护作用。在 800  $^{\circ}\text{C}$ ,短时间内薄膜对基体具有一定的保护作用,但很快薄膜表面形成大量以  $TiO_2$  为主的簇状氧化物,薄膜对基体的保护作用逐渐丧失。

(3) 针孔、熔滴等缺陷的存在,是降低梯度(Ti,Al)N薄膜抗氧化性能的主要原因。

## 参考文献

- [1] Ollendorf H, Schneider D, Schwarz T, et al. A comparative study of the mechanical properties of TiN coatings using the non-destructive surface acoustic wave method, scratch test and four-point bending test [J]. Surf. Coat. Technol., 1996, (84):458-464
- [2] Wolf-Dieter Münz. Titanium aluminum nitride films: a new alternative to TiN coatings [J]. J. Vac. Sci. Technol., 1998, A4(6):2717-2725
- [3] Tsutomu Ikeda, Hiroshi Satoh. Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method [J]. Thin Solid Films, 1991, 195: 99-110
- [4] Woo J H, Lee J K, Lee S R, et al. High-temperature oxidation of  $Ti_{0.3}Al_{0.2}N_{0.5}$  thin films deposited on a steel substrate by ion plating [J]. Oxid. Met., 2000, 53:529-537
- [5] Kale A N, Ravindranath K, Kothari D C, et al. Tribological properties of (Ti,Al)N coatings deposited at different bias voltages using the cathodic arc technique [J]. Surf. Coat. Technol., 2001, 145:60-70
- [6] Ding Fwu Lii. The effects of aluminium composition on mechanical properties of reactivity sputtered TiAlN films [J]. J. Mater. Eng., 1998, 33: 2137-2145
- [7] Kwang-Lung Lin, Wen-Hsiuan Chao, Cheng-Dau Wu. The performance and degradation behaviours of the TiAlN/interlayer coatings on drills [J]. Surf. Coat. Technol., 1997, 89:279-284
- [8] Wang D Y, Chang C L, Wong K W, et al. Improvement of the interfacial integrity of (Ti,Al)N hard coatings deposited on high speed steel cutting tools [J]. Surf. Coat. Technol., 1999, 120-121: 388-394
- [9] Xie Z W, Guo W, He X M. Adhesion of (Ti,Al)N gradient coatings deposited by IBAD Process [J]. Vacuum, 2:23-27  
(谢中维, 郭薇, 贺小明. 离子束辅助沉积(Ti,Al)N梯度薄膜的结合强度[J]. 真空, 1998 (2):23-27)
- [10] Ding-Fwu Li, Jow-Lay Huang, Ming-Huang Lin. The effects of TiAl interlayer on PVD TiAlN films [J]. Surf. Coat. Technol.,

- 1998,99:197-202
- [11] Cremer R, Reichert K, Neuschütz D. A composition spread approach to the optimization of (Ti,Al)N hard coatings deposited by DC and bipolar pulsed magnetron sputtering[J]. Surf. Coat. Technol., 2001, 142-144:642-648
- [12] Ren Z Y, Li C. Research on the oxidation kinetics curve of 1Cr11Ni2W2MoV steel hot-dipped Al[J]. J. Guangdong Nonferr. Met., 2005, 2:160-163  
(任正义, 李舫. 1Cr11Ni2W2MoV 不锈钢热浸镀 Al 氧化动力学研究[J]. 广东有色金属学报, 2005, 2:160-163)
- [13] Woo J H, Lee J K, Lee S R, et al. High temperature oxidation of  $Ti_{0.3}Al_{0.2}N_{0.5}$  films deposited on a steel substrate by iron plating [J]. Oxid. Met., 2000, 53(5/6):529-537
- [14] Andersen K N, Bienk E J, Schweitz K O, et al. Deposition, microstructure and mechanical and tribological properties of magnetron sputtered TiN/TiAlN multilayers [J]. Surf. Coat. Technol., 2000, 123:219-226
- [15] Zoestbergen E, Carvalho N J M, De Hosson J Th M. Stress state of TiN/TiAlN PVD multilayers [J]. Surf. Eng., 2001, 17(1):29-34
- [16] Hiroshi Ichimura, Atsuo Kawana. High-temperature oxidation of ion-plated TiN and TiAlN films [J]. J. Mater. Res., 1993, 8(5): 1093-1100

## STRUCTURE AND OXIDATION BEHAVIOR OF GRADIENT (Ti,Al)N FILM PREPARED BY ARC ION PLATING

FENG Changjie<sup>1,2</sup>, XIN Li<sup>1</sup>, LI Mingsheng<sup>3</sup>, ZHU Shenglong<sup>1</sup>, WANG Fuhui<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016; 2. Institute of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063; 3. Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013)

**Abstract :** Gradient (Ti,Al)N film was deposited on 1Cr11Ni2W2MoV stainless steel for aero-engine compressor blades by arc ion plating. The microstructure of the film and the high temperature oxidation behavior of the coated steel were studied results showed that the gradient film had a B1(NaCl) structure with (220) preferred orientation, and with inner layer rich in TiN and outer layer rich in (Ti,Al)N. The film was very dense and ad-hensiwe. The oxidation results indicated that the gradient films were protective at 700 °C for long time and at 800 °C for short time. It was found that protective layers rich in amorphous alumina formed on top of the gradient (Ti,Al)N film during the elevated temperature oxidation which protected the film from further oxidation.

**Keywords:** arc ion plating, gradient (Ti,Al)N film, structure, oxidation