

Si 和 Y 掺杂对 (Ti, Al)N 涂层结构和性能的影响 *

范永中 张淑娟 涂金伟 孙霞 刘芳 李明升

(江西科技师范学院江西省材料表面工程重点实验室, 南昌 330013)

摘要 分别在未施加偏压和施加 -100 V 偏压条件下, 利用磁控溅射技术在压气机叶片用 $1\text{Cr}11\text{Ni}2\text{W}2\text{MoV}$ 热强不锈钢基体上沉积了 $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ 和 $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ 硬质涂层. 实验结果表明, 施加偏压及 Si 和 Y 掺杂明显改变了涂层的相结构, 提高了涂层致密度, 施加 -100 V 偏压且添加 Si 和 Y 的涂层为非晶结构, 表面更加均匀致密. $950\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化实验表明: $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ 涂层表面形成极薄且致密的 Al_2O_3 保护性氧化膜, 大大降低了氧化速率. 施加 -100 V 偏压的 (Ti, Al)N 和 (Ti, Al, Si, Y)N 沉积态涂层与未施加偏压的相应涂层相比, 硬度均降低, 尤其是 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层变化显著. 经 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理, 施加偏压的 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层硬度略有降低, 这是由于形成了硬度较低的 B4 相, 而未施加偏压的 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层硬度显著提高, 这归因于 B1 相固溶体的分解. 划痕测试结果表明, 在实验载荷 (50 N) 下, 所有涂层均未出现连续性的剥落.

关键词 磁控溅射, (Ti, Al)N, Si 和 Y 掺杂, 抗氧化性能, 硬度, 结合力

中图分类号 TG174.4

文献标识码 A

文章编号

0412-1961(2012)01-0099-08

INFLUENCE OF DOPING WITH Si AND Y ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF (Ti, Al)N COATING

FAN Yongzhong, ZHANG Shujuan, TU Jinwei, SUN Xia, LIU Fang, LI Mingsheng

Jiangxi Key Laboratory of Surface Engineering, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013

Correspondent: LI Mingsheng, professor, Tel: (0791)3831266, E-mail: mshli@163.com

Supported by Scientific Research Fund of Jiangxi Provincial Education Department (No.GJJ12586)

Manuscript received 2011-05-09, in revised form 2011-12-01

ABSTRACT Composite metastable $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ and $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ hard coatings were deposited on a wrought martensite steel $1\text{Cr}11\text{Ni}2\text{W}2\text{MoV}$ for aero-engine compressor blades by the magnetron sputtering system with the bias voltage of 0 and -100 V respectively. Detailed microstructure, chemical composition, crystal structure, hardness and adhesion were examined by means of FESEM, EDS, XRD, Micro hardness tester and scratch tester. The influence of doping with Si and Y and bias on structure, oxidation-resistance and mechanical properties of (Ti, Al)N coatings were investigated. Pulsed bias and the doping with Si and Y gave rise to the change of phase structure and improvement of density. Doping with small amounts of Si and Y into (Ti, Al)N significantly improved the oxidation resistance at $950\text{ }^\circ\text{C}$. The oxidation-resistance of (Ti, Al, Si, Y)N is based on the formation of dense protective Al_2O_3 layer. The application of negative pulse led to decreased hardness for (Ti, Al)N while remarkable decrease of hardness for (Ti, Al, Si, Y)N. For (Ti, Al, Si, Y)N prepared under -100 V bias, annealing 10 h at $950\text{ }^\circ\text{C}$ slightly decreased its hardness because of the formation of B4 structure. And for which deposited at 0 V bias, heat-treatment of $950\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 h improved the hardness from 26 GPa to 35 GPa . The hardness change of the coating may be ascribed the transition of B1 phase structure. Scratch tests show that the continuous spall is not occurred for all the coatings under the critical load of 50 N .

KEY WORDS magnetron sputtering, (Ti, Al)N, doping with Si and Y, oxidation-resistance, hardness, adhesion

* 江西省教育厅科学技术基金资助项目 GJJ12586

收到初稿日期: 2011-05-09, 收到修改稿日期: 2011-12-01

作者简介: 范永中, 男, 1984 年生, 硕士生

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00292

$1\text{Cr}11\text{Ni}2\text{W}2\text{MoV}$ 马氏体热强不锈钢主要用于制造航空发动机压气机叶片, 由于在高温及气流冲刷条件下使用, 发展高温耐冲蚀防护涂层尤为重要.

(Ti, Al)N 是在 TiN 基础上发展起来的一种新型多

元涂层材料, 相对于 TiN 而言, (Ti, Al)N 的微观结构、抗氧化性能及力学性能 (包括耐磨性、硬度等) 得到了不同程度的改善^[1-3]. 通常认为, (Ti, Al)N 涂层之所以具有较高的抗氧化性能是因为在高温下表面形成了一层致密的 Al₂O₃ 膜. 在保持 (Ti, Al)N 涂层 B1 结构的前提下, 提高 Al 含量能改善涂层的抗氧化性能^[4,5]. 但由于 AlN 在 TiN 中的固溶度有限, 难以形成高 Al 含量的 Ti_{1-x}Al_xN 涂层^[6], 限制了该涂层在更高温度的环境中应用.

向 (Ti, Al)N 涂层中添加 Cr, Si, Y, V 等合金元素可明显改善涂层的抗氧化性能及力学性能. 如向 TiN 和 Ti_{1-x}Al_xN 涂层中添加 Si 可以提高其硬度、耐磨性和抗氧化性^[7-10]; 在 (Ti, Al)N 涂层中引入 Y 可以显著降低氧化速率^[11-13]. 向 (Ti, Al)N 中同时添加 Si 和 Y 有望进一步提高涂层的抗氧化性能.

(Ti, Al)N 基硬质涂层可通过多弧离子镀^[10,14,15]、射频^[16]和直流磁控溅射^[17]等物理气相沉积方法制备. 直流磁控溅射电源设计简单、沉积速率高, 但是在进行反应磁控溅射时, 如果靶材和反应气体在靶表面形成绝缘性薄膜时会引起靶表面中毒, 降低沉积速率并引起拉弧现象. 而脉冲磁控溅射技术可以较好地抑制靶中毒和拉弧现象, 弥补了直流磁控溅射的不足^[18].

本文利用脉冲磁控溅射和直流磁控溅射相结合的技术, 在未施加偏压和施加 -100 V 偏压下分别沉积了 Ti_{0.3}Al_{0.7}N 和 Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N 涂层. 探讨了偏压及微量 Si 和 Y 共掺杂对涂层微观结构、抗氧化性能及力学性能 (硬度和结合力) 的影响.

1 实验方法

涂层的沉积采用国产 MS-800-2 磁控反应溅射系统, 如图 1 所示. 在未施加偏压及施加 -100 V 偏压下, 以纯度为 99.99% 的纯 Ti 和纯 Al 靶共溅沉积 (Ti, Al)N 涂

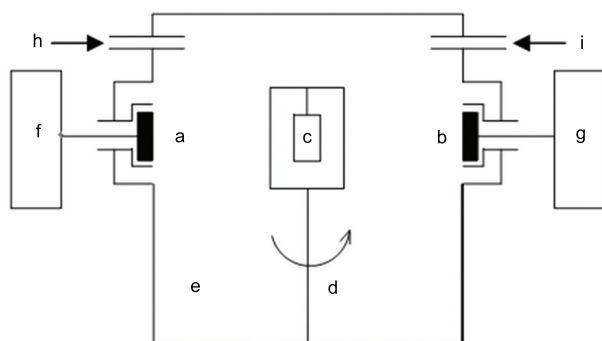


图 1 磁控溅射系统示意图

Fig.1 Schematic of the magnetron sputtering system (a—Al or AlSiY target, b—Ti target, c—specimen, d—substrate holder, e—vacuum chamber, f—unipolar pulse power supply, g—DC magnetron sputtering power supply, h—Ar gas, i—N₂ gas (99.999%))

层. 以纯 Ti 靶和 Al90Si8Y2 合金靶共溅沉积 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层, 靶材尺寸为 300 mm×100 mm×8 mm. Al 靶 (或 AlSiY 合金靶) 接单极脉冲电源, 频率 25 kHz, 占空比为 80%. 纯 Ti 靶接直流电源. 沉积参数如下: 温度为 300 °C, (Ar+N₂) 总压为 0.40 Pa, N₂ 分压为 0.30 Pa, Al 靶 (或 AlSiY 合金靶) 电流为 6 A, Ti 靶电流为 10 A. 选择基体偏压分别为 0 和 -100 V, 占空比为 30%, 靶/基距为 15 cm, 沉积时间为 5 h, 涂层厚度 8—10 μm.

实验用基体材料为 1Cr11Ni2W2MoV 马氏体热强不锈钢, 将基体材料切成 15 mm×10 mm×2 mm 的片状试样, 经过机械研磨、抛光和化学试剂 (丙酮及酒精) 超声清洗等预处理过程. 在氮化物涂层沉积之前, 在 -950 V, 占空比为 30% 的偏压下对基体进行离子轰击, 以除去表面的氧化物及其它污物, 预镀 TiN 过渡层, 以提高涂层和基体之间的结合强度.

利用 5-12 型高温热处理炉进行氧化实验, 温度为 950 °C, 保温时间分别为 1 和 10 h. 用 ZEISS SIGMA 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 观察沉积态涂层的表面形貌和氧化后的表面及截面形貌, 以其附带的能谱 (EDS) 分析涂层的元素组成. 在制作截面样品之前, 在氧化后涂层样品表面镀 Cr 以保护涂层氧化后形成的氧化膜. 利用 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪 (XRD) 分析氧化前后的相组成, 并用 Scherrer 公式计算退火前后涂层的晶粒尺寸变化. 用带图像采集系统的 MH-6 型显微硬度计从截面测量涂层的 Vickers 硬度. 载荷 25 N, 保载时间 15 s, 每个试样均测试 3 个点并取平均值. 用带声发射监听的 WS-2005 型划痕试验机测量涂层的附着力, 采用尖端半径为 0.2 mm 的金刚石压头.

2 实验结果

2.1 涂层成分

EDS 成分分析表明, 涂层中金属元素和 N 的原子比接近 1 : 1, 所得涂层基本符合化学计量比. 所沉积的 4 种涂层分别为 Ti_{0.3}Al_{0.7}N (0 V), Ti_{0.3}Al_{0.7}N (-100 V), Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N (0 V) 和 Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N (-100 V). 未施加偏压和施加 -100 V 偏压下沉积的涂层成分基本没有差别. 相同的功率下 Ti 和 Al 共溅所得的涂层比 Ti 和 AlSiY 共溅所得的涂层中的 Ti 含量低, 说明同样功率下 AlSiY 靶的溅射速率比 Al 靶低.

2.2 微观结构

图 2 显示了沉积态 Ti_{0.3}Al_{0.7}N (0 V), Ti_{0.3}Al_{0.7}N (-100 V), Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N (0 V) 和 Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N (-100 V) 涂层的表面形貌. 偏压促进形核过程, 故施加 -100 V 偏压的 (Ti, Al)N 和 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层与未施加偏压的相应涂层相比, 表面颗粒度减小、致密度提高, 尤其是 (Ti, Al, Si, Y)N 涂

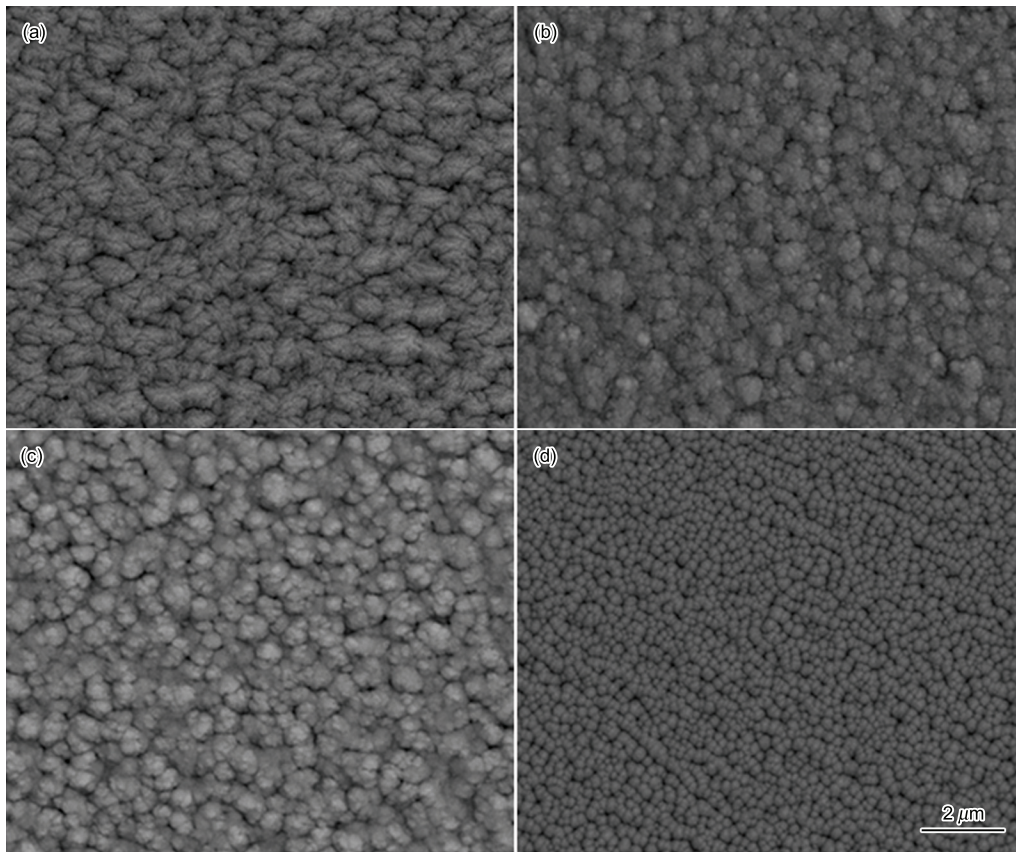


图 2 $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ (0 V), $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ (-100 V), $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ (0 V) 和 $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ (-100 V) 沉积态涂层的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of as-deposited coatings $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ (0 V) (a), $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ (-100 V) (b), $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ (0 V) (c) and $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ (-100 V) (d)

层表面颗粒大小变化更显著. 同时, 可以看出, 掺杂 Si 和 Y 后涂层表面颗粒尺寸减小.

图 3 为 0 和 -100 V 偏压下 (Ti, Al)N 和 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层的 XRD 谱. 可见, 未施加偏压的涂层呈 B1 NaCl 型和 B4 ZnS 型双相结构. B4 结构以 (002) 为择优取向. 图 3 中虚线标注依次为 hex-AlN(100), (002) 和 fcc-TiN(111) 及 hex-AlN(102) 衍射峰的位置. 所有 B4 相的衍射峰与 AlN 衍射峰的标准位置相比, 均向低角度偏移; 而 B1 相与 TiN 相比衍射峰的位置向高角度偏移. 这是由于 B1 和 B4 相均为固溶体结构, 对于 B4 相, 半径较大的 Ti 取代了 AlN 晶格中部分 Al 的晶格位置引起晶格常数增加, 而对于 B1 相, Al 占据部分 Ti 的晶格位置引起晶格常数减小. 与 (Ti, Al)N 涂层相比, 掺杂 Si 和 Y 的涂层衍射峰强度变低且宽化, 表明, Si 和 Y 的掺杂引起晶粒尺寸减小. 通过 Scherrer 公式计算, 掺杂 Si 和 Y 前后涂层的晶粒尺寸由 26 nm 减小到 9.5 nm. -100 V 偏压下沉积的 $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ 涂层也为 B1+B4 双相结构, 但衍射峰强度很弱; 同样条件得到的 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层为非晶结构. 已有理论计算^[4]和实验^[19]表明, $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 由 B1 向 B4 相转变的 x 临界值在 0.6—0.7

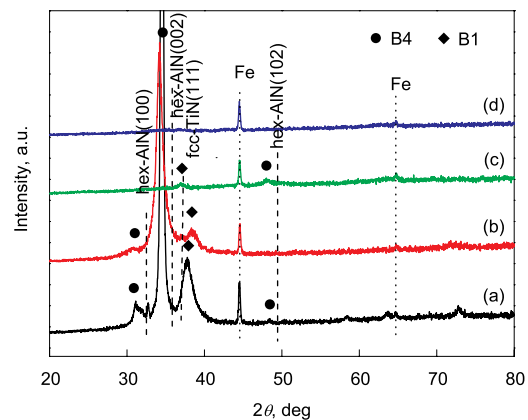


图 3 $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ (0 V), $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ (0 V), $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ (-100 V) 和 $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ (-100 V) 沉积态涂层的 XRD 谱

Fig.3 XRD spectra of as-deposited coatings $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ (0 V) (a), $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ (0 V) (b), $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ (-100 V) (c) and $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ (-100 V) (d)

之间, 在临界值附近 B1 和 B4 相可以共存. 本实验表明, 除了 Al 含量外, 偏压和元素掺杂对相转变也有重要影响.

2.3 抗氧化性能

经 1 和 10 h 氧化, (Ti, Al)N 涂层氧化增重分别为 1.5 和 37.5 mg/cm²; (Ti, Al, Si, Y)N 涂层氧化增重分别为 0.045 和 0.4 mg/cm². (Ti, Al)N 涂层在氧化初期对基体具有一定的保护性, 但随涂层被完全氧化失效, 基体迅速氧化. 与 (Ti, Al)N 涂层相比, (Ti, Al, Si, Y)N 涂层氧化增重明显减少, 说明后者氧化程度较前者轻. 未施加偏压和施加 -100 V 偏压的 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层氧化增重相差不大, 说明偏压对涂层的抗氧化性能影响不大. 本文选用施加 -100 V 偏压的涂层进行分析.

图 4 为施加 -100 V 偏压的 (Ti, Al)N 及 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层在 950 °C 下分别氧化 1 和 10 h 后的表面形貌. (Ti, Al)N 涂层表面氧化物晶粒较大, 结合截面形貌及 EDS 分析可知, 涂层在 950 °C 氧化 1 h 后, 表层氧化物主要为金红石结构的 TiO₂. 氧化 10 h 后, 涂层表面氧化物晶粒很大, 尺寸达约 15 μm, 结合 EDS 分析可知晶粒为 α-Fe₂O₃. 掺杂 Si 和 Y 的涂层氧化物晶粒细小, 表层形成了致密的 Al₂O₃ 氧化膜, 有助于涂层抗氧化性能的提高.

图 5 给出了施加 -100 V 偏压的 (Ti, Al)N 及 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层在 950 °C 下分别氧化 1 和 10 h 后的 XRD 谱. 可以看出, (Ti, Al)N 涂层在 950 °C 下氧化 1 h

时, 氧化膜的主要成分为 α-Al₂O₃ 和金红石结构的 TiO₂. (Ti, Al, Si, Y)N 涂层氧化后的氧化物同样为 Al₂O₃ 和 TiO₂, 但氧化物衍射峰强度较弱, 衍射谱上除了微弱的氧化物衍射峰, 还出现了非晶漫散射峰, 氧化 10 h 后, 漫散射峰更加明显. 为了证实非晶漫散射峰来自于氧化膜层还是氮化物层, 通过机械研磨、抛光将氧化后的样品的氧化膜去除后再进行 XRD 扫描, 结果发现非晶漫散射峰仍然存在 (图 6), 说明它来自于非晶 (Ti, Al, Si, Y)N

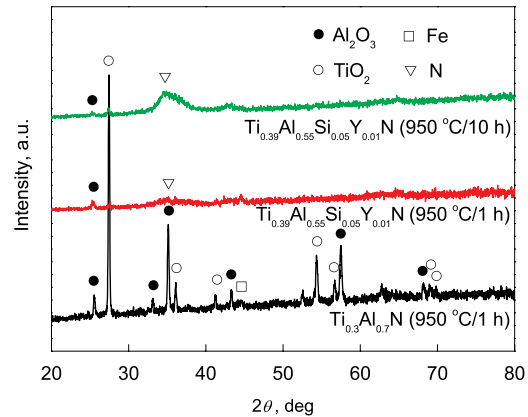


图 5 施加 -100 V 偏压的涂层经 950 °C 氧化不同时间的 XRD 谱

Fig.5 XRD spectra of Ti_{0.3}Al_{0.7}N and Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N coatings oxidized at 950 °C for different times

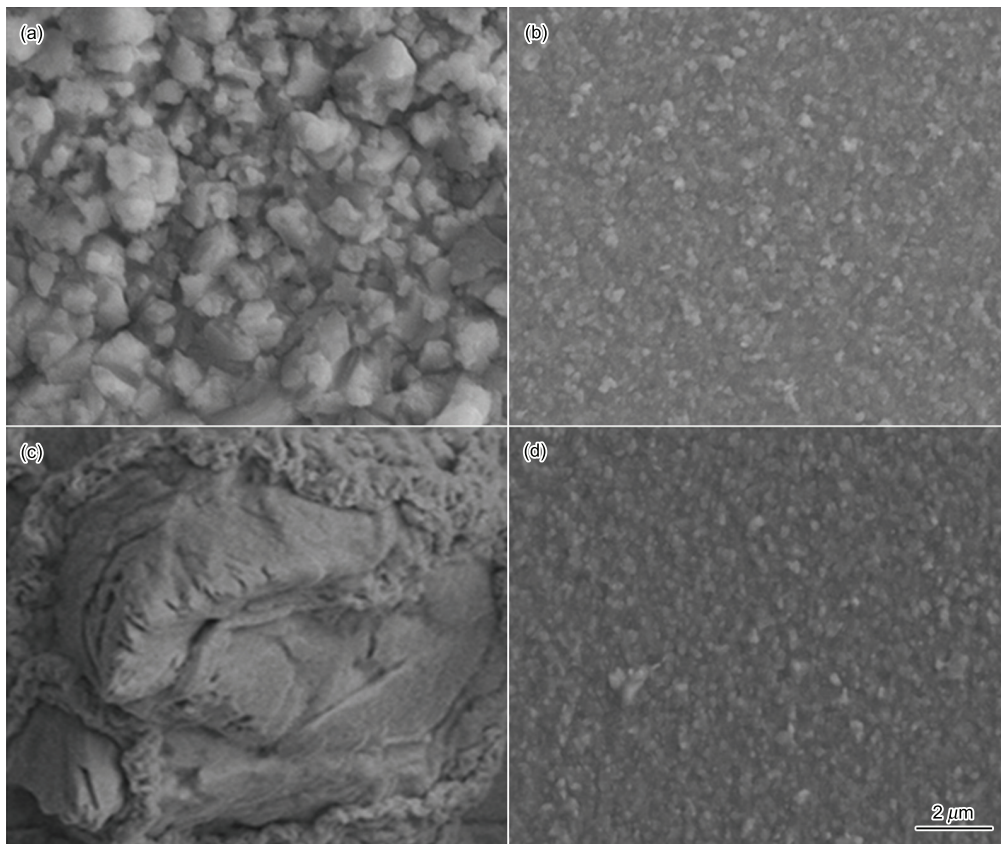


图 4 施加 -100 V 偏压的涂层经 950 °C 氧化不同时间后的表面形貌

Fig.4 Surface morphologies of Ti_{0.3}Al_{0.7}N (a, c) and Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N (b, d) coatings under -100 V bias after oxidized at 950 °C for 1 h (a, b) and 10 h (c, d)

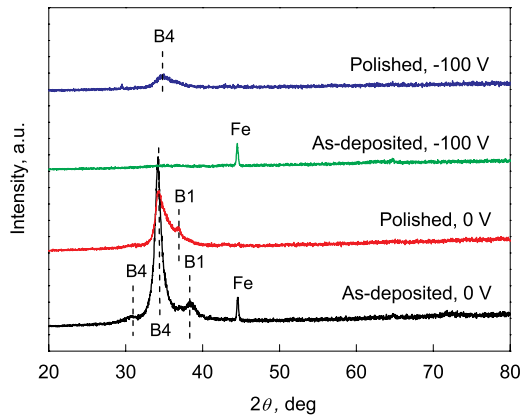


图 6 $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ 沉积态涂层及经抛光处理去除氧化膜后的 XRD 谱
Fig.6 XRD spectra of $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ coatings of as-deposited and getting rid of oxide layers at $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10 h by polishing

涂层的晶化相, 涂层经 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理仅在 B4 相位置出现宽化的衍射峰, 没有出现 B1 相, 结合后面的硬度测试 (硬度降低) 可知, 非晶涂层在 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氧化过程中形成了 B4 相, 将在后文讨论.

图 7 为施加 -100 V 偏压的 (Ti, Al)N 和 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层在 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下分别氧化 1 和 10 h 后的截面形貌. $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 1 h 后, (Ti, Al)N 涂层氧化膜厚度达约 $7\text{ }\mu\text{m}$, 而经过 1 和 10 h 退火, (Ti, Al, Si, Y)N 涂层氧化膜厚度分别为 0.9 和 $1.6\text{ }\mu\text{m}$. 而 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层经 10 h 氧化后的增重为 1 h 的 10 倍左右, 这可能是因为基体为带有孔洞的悬挂式试样, 孔洞内涂层不够完整均匀, 而此处在高温下氧化严重. (Ti, Al)N 涂层氧化 1 h 后表面氧化层呈多层结构, 由表面向内部依次为 TiO_2 层, 较薄但连续的 Al_2O_3 层, 疏松且较厚的 TiO_2 和 Al_2O_3 混合氧化物层, 疏松的 Al_2O_3 层和疏松的 TiO_2 层. 结合不同能量下的 EDS 分析可以得到, (Ti, Al, Si, Y)N 涂层经 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 1 和 10 h 后, 最外层皆形成了致密的 Al_2O_3 氧化膜. 图 8 为经 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氧化 1 h 后 $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ 涂层表面不同能量下的 EDS. 低能量下反映的是更接近表层的信息, 5 kV 下 EDS 分析表明表层仅含有 O 和 Al, 说明表面形成了单一的 Al_2O_3 膜.

2.4 力学性能

涂层的硬度一般用显微硬度计或纳米压痕仪测试. 本文通过截面进行硬度测试, 减小了基体和表面效应对硬度测量的影响.

图 9 为 4 种沉积态涂层及 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层经高温退火后的硬度. 沉积态涂层 $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ (0 V), $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$ (-100 V), $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ (0 V) 和 $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ (-100 V) 的硬度分别为 21, 19, 26 和 16 GPa . 经 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温氧化处理, (Ti, Al)N

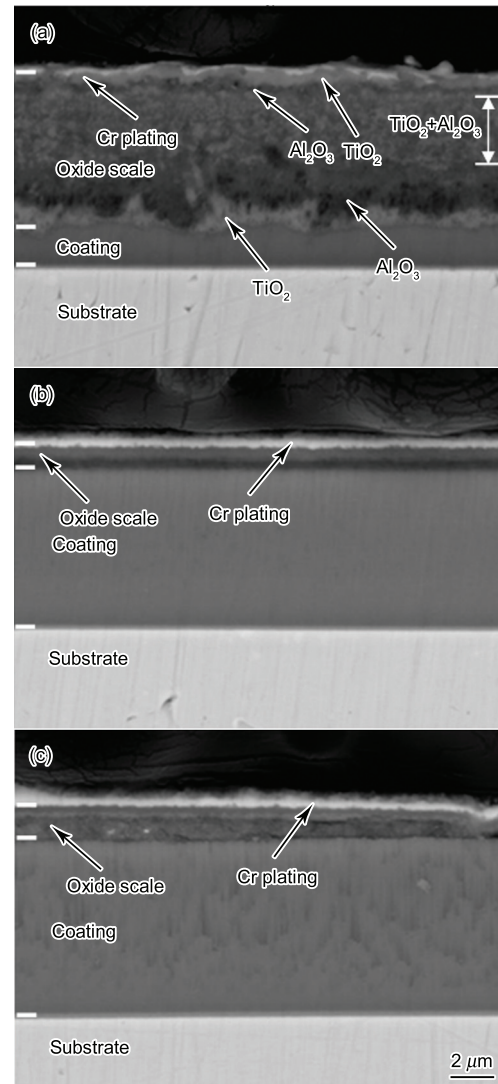


图 7 -100 V 偏压下沉积的涂层在 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下氧化不同时间后的截面形貌

Fig.7 SEM cross section images of coatings under -100 V bias at $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ for different times

- (a) $\text{Ti}_{0.3}\text{Al}_{0.7}\text{N}$, 1 h
(b) $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$, 1 h
(c) $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$, 10 h

涂层氧化严重, 无需进行硬度测试. 经高温处理 10 h, $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ (0 V) 涂层硬度升高到 35 GPa , 而 $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ (-100 V) 涂层硬度降低.

涂层与基体之间的结合强度是决定涂层应用环境和使役性能的重要因素之一. 本文采用声发射监听划痕法测试结合力. 图 10 给出了涂层的划痕 SEM 像和声信号曲线. 从 SEM 像可以看出, 随着载荷的增加, 划痕深度和宽度增加. 施加 -100 V 偏压的 (Ti, Al)N 涂层在载荷接近 50 N 时毗邻划痕区前沿出现块状剥落 (图 10c), 未施加偏压的 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层在载荷达到 20 N 后出现不连续的块状剥落 (图 10e). 而其它 2 种涂层在实验载荷范围内未出现涂层剥落现象 (图 10a 和 g). 在载荷高于 10 N 后, 在划痕底部及边缘均出现裂纹. 本实验中的涂层为硬

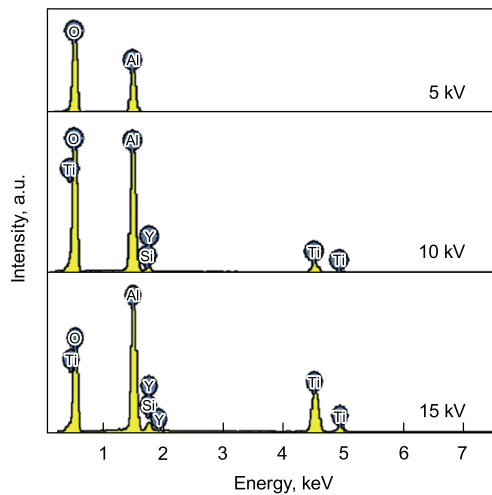


图 8 经 950 °C 氧化 1 h 后 $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ 涂层表面不同能量下的 EDS

Fig.8 EDS of $\text{Ti}_{0.39}\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.05}\text{Y}_{0.01}\text{N}$ coating after oxidation at 950 °C for 1 h at different energy

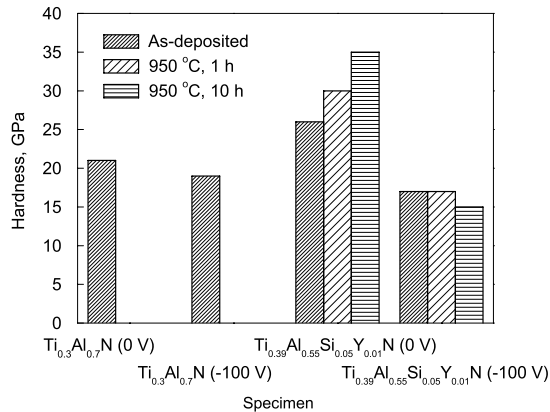


图 9 25 N 载荷下沉积态涂层及 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层经 950 °C 退火 1 和 10 h 后的硬度

Fig.9 Hardness of all the as-deposited coatings and annealed (Ti, Al, Si, Y)N coatings at 950 °C for 1 and 10 h under a load of 25 N

度在 20 GPa 左右的硬质氮化物陶瓷, 而基体为硬度约 3.5 GPa 的不锈钢, 属于软基体上的硬膜体系. 基体在一定载荷下发生塑性变形时, 涂层通过裂纹或剥落释放应变时产生的应力集中. 划痕声发射的信号来自于涂层中裂纹的产生、涂层和基体的开裂及涂层从基体上的崩落. 一般来说, 硬度高的涂层脆性大, 涂层内部及涂层和基体之间更容易萌生裂纹且裂纹更易扩展, 更容易出现剥落现象, 这与未施加偏压的 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层高达 26 GPa 的高硬度结果相一致. 从声信号曲线可以看出, 未施加偏压的 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层在大于 20 N 载荷下信号振荡幅度较大, 这与划痕的块状剥落吻合较好. 对于其它涂层, 声信号的相对强度在微小的振荡中平缓上升, 这些微弱的振荡信号来源于基体/涂层界面或者涂层内部的微裂纹; 而随着划痕深度和宽度的增加, 由于裂纹数量的增加而造成的信号累积使声发射信号逐渐提高, 最后溢

出 (声发射信号变成直线). 在实验载荷 (50 N) 范围内, 沉积态 4 种涂层皆未出现连续性的剥落.

3 讨论

3.1 抗氧化性能

高温下 (Ti, Al)N 在氧化过程中同时存在 Ti 和 Al 的向外扩散 (晶格扩散) 和 O 的向内扩散 (晶界扩散), 氧化初期由于 Al 具有比 Ti 更快的扩散速率, 在涂层表面形成 Al_2O_3 膜, O 通过氧化膜晶界向内扩散, 在氧化物/氮化物界面处与富集的 Ti 形成富 Ti 氧化物^[20-22]. 富 Ti 氧化物比较疏松, 为 Ti, Al 和 O 的互扩散提供了空洞等短路扩散通道, 在氧化层内部形成 Ti, Al 的混合氧化物. 随着氧化时间的延长, 氧化物晶粒长大, 晶界扩散更趋显著, 混合的氧化物中的 Ti 扩散到表层通过二次结晶形成大晶粒的 TiO_2 .

(Ti, Al, Si, Y)N 涂层的抗氧化性能比 (Ti, Al)N 好. 氧化 10 h 后形成的氧化膜厚度和氧化 1 h 的相比增加不多, 说明氧化膜一旦形成就具有保护作用. 5 kV 下的 EDS 分析表明, 表层形成薄的单一的 Al_2O_3 膜, 说明 Si 和 Y 的掺杂有助于单一 Al_2O_3 膜的形成和抑制元素扩散. 稀土元素 Y 对高温氧化的作用主要有 2 个方面: 降低氧化速率和提高氧化膜的结合力. Y 或其氧化物在其它氧化物中的溶解度很低, 如 Y 在 Al_2O_3 中的溶解度为 10×10^{-6} ^[23], 因此过量的 Y 或者 Y_2O_3 在氧化物晶界或者分层的氧化物界面处偏聚, 通过抑制阳离子的外扩散和 O 的内扩散, 降低了氧化速率. 而本实验经高温退火处理, 氧化物晶界及分层的氧化物界面处皆未发现析出物, 可以认为是 Y 的含量少所致.

3.2 结构和硬度的关系

涂层的相结构、晶粒尺寸及缺陷等因素都会影响涂层硬度^[24-26]. 未施加偏压下沉积的 (Ti, Al)N 和 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层均为 B1+B4 双相结构, 但原子半径较大的 Si 和 Y 的掺杂会引起明显的固溶强化效应^[27,28], 而且 Si 和 Y 的掺杂明显细化了晶粒. 固溶强化及纳米效应可能是未施加偏压下沉积的 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层具有高硬度的主要原因. 由于施加偏压有破坏形核的作用, 在偏压和元素掺杂双重作用下, 在 -100 V 偏压下沉积的 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层呈非晶结构, 一般非晶具有较低的硬度.

-100 V 偏压下得到的 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层为亚稳态非晶结构, 高温下可以预期的相变有三种: 一是氮化物发生相分离形成 B1 相和 B4 相; 二是非晶晶化形成单一相; 三是形成纳米晶氮化物相植入 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相的复合结构 (伴随硬度的提高)^[8]. 结合图 6 及硬度测试结果可知, 热处理使非晶态涂层晶化形成 B4 相 (B4 相对应于较低的硬度). 因此热处理使非晶 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层晶化, 形成 B4 结构, 引起硬度的降低.

无偏压条件下沉积的 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层为 B1+

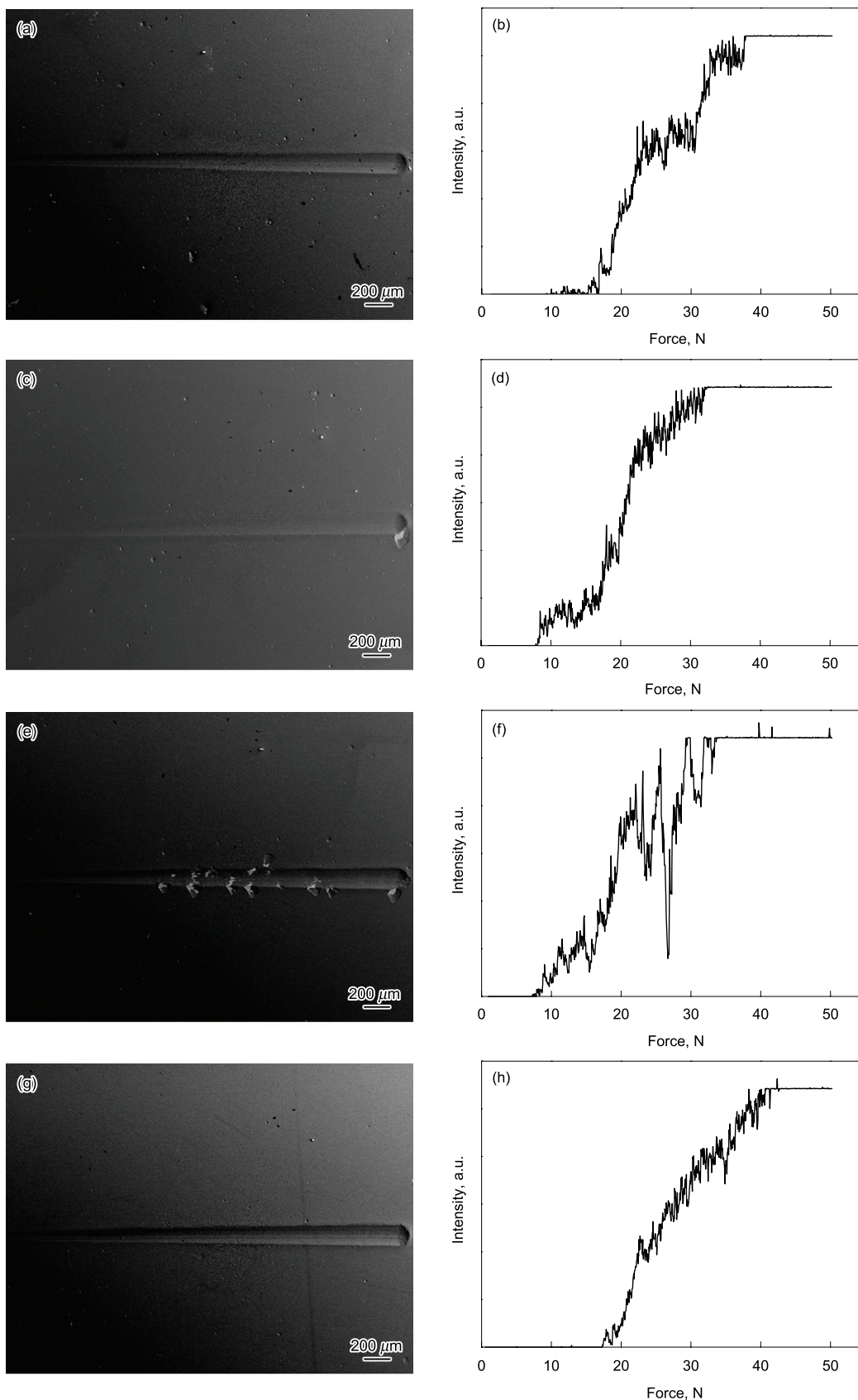


图 10 划痕实验后涂层的划痕形貌与声发射信号曲线

Fig.10 Scratch images (a, c, e, g) and the acoustic emission (AE) profiles (b, d, f, h) of as-deposited coatings after the scratch test

(a, b) $Ti_{0.3}Al_{0.7}N$, 0 V (c, d) $Ti_{0.3}Al_{0.7}N$, -100 V

(e, f) $Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N$, 0 V (g, h) $Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N$, -100 V

B4 双相结构, B1 和 B4 相均为替位固溶体. 950 °C 退火处理后 B4 相的衍射峰位置未发生变化, 而 B1 相固溶体衍射峰 (38.4°) 消失, 在 36.8° 位置出现新的衍射峰, 该衍射峰对应于 TiN 的 (111) 晶面, 这说明 B1 相固溶体在高温下不稳定发生分解. 这种 B1 相固溶体的分解是引起硬度升高的主要原因.

4 结论

(1) 未施加偏压的 $Ti_{0.3}Al_{0.7}N$ 和 $Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N$ 涂层均呈 B1 和 B4 型双相结构. 掺杂 Si 和 Y 的涂层晶粒尺寸减小, 致密度提高, 硬度显著提高. 经 950 °C 退火处理, 未施加偏压的 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层硬度高达 35 GPa.

(2) -100 V 偏压下沉积的 $Ti_{0.3}Al_{0.7}N$ 涂层也为 B1+B4 双相结构, $Ti_{0.39}Al_{0.55}Si_{0.05}Y_{0.01}N$ 涂层为非晶结构, 前者硬度略高于后者. 经 950 °C 退火处理, (Ti, Al, Si, Y)N 涂层由沉积态的非晶结构转变为具有 B4 结构的 (Ti, Al)N 固溶体, 降低了涂层硬度.

(3) 在实验载荷 (50 N) 范围内, 沉积态 4 种涂层皆未出现连续性的剥落.

(4) 与 (Ti, Al)N 涂层相比, 经 950 °C 氧化的 (Ti, Al, Si, Y)N 涂层表面生成极薄且完整致密的 Al_2O_3 氧化膜, 阻止了 O 的内扩散, 大大降低了氧化速率.

参考文献

- [1] Paldey S, Deevi S C. *Mater Sci Eng*, 2003; A3: 58
- [2] Mayrhofer P H, Mitterer C, Hultman L, Clemens H. *Prog Mater Sci*, 2006; 51: 1032
- [3] Ma S L, Jie W Q, Xu K W. *Chin J Vac Sci Technol*, 2002; 22: 438
(马胜利, 介万奇, 徐可为. 真空科学与技术学报, 2002; 22: 438)
- [4] Inoue S, Uchida H, Yoshinaga Y, Koterazawa K. *Thin Solid Films*, 1997; 300: 171
- [5] Li M S, Wang F H, Wang T G, Gong J, Sun C, Wen L S. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 55
(李明升, 王福会, 王铁钢, 宫俊, 孙超, 闻立时. 金属学报, 2003; 39: 55)
- [6] Makino Y. *Surf Coat Technol*, 2005; 193: 185
- [7] Pilloud D, Pierson J F, Marco de Lucas M C, Cavaleiro A. *Surf Coat Technol*, 2008; 202: 2413
- [8] Veprek S, Reiprich S, Shizi L. *Appl Phys Lett*, 1995; 66: 2640
- [9] Vaz F, Rebouta L, Andritschky M, Silva M, Soares J C. *Surf Coat Technol*, 1998; 98: 912
- [10] Pfeiler M, Zechner J, Penoy M, Michotte C, Mitterer C, Kathrein M. *Surf Coat Technol*, 2009; 203: 3104
- [11] Lembke M I, Lewis D B, Münz W D, Titchmarsh J M. *Surf Eng*, 2001; 17: 153
- [12] Li M S, Feng C J, Wang F H. *Funct Mater (suppl)*, 2007; (38): 2615
(李明升, 冯长杰, 王福会. 功能材料 (增刊), 2007; (38): 2615)
- [13] Mao Y F, Tang W G, Liu J L, Han P G. *Tool Eng*, 2006; 40: 20
(毛延发, 唐为国, 刘金良, 韩培刚. 工具技术, 2006; 40: 20)
- [14] Jung H G, Kim K Y. *Oxid Met*, 1998; 49: 403
- [15] Flink A, Andersson J M, Alling B, Daniel R, Sjöblén J, Karlsson L, Hultman L. *Thin Solid Films*, 2008; 517: 714
- [16] Carvalho S, Rebouta L, Ribeiro E, Vaz F, Tavares C J, Alves E, Barradas N P, Riviere J P. *Vacuum*, 2009; 83: 1206
- [17] Vennemann A, Stock H R, Kohlscheen J, Rambadt S, Erkens G. *Surf Coat Technol*, 2003; 174-175: 408
- [18] Wang F Z, Ma W C. *Vapor Deposition Applications Technology*. Beijing: China Machine Press, 2006: 291
(王福贞, 马文存. 气相沉积应用技术. 北京: 机械工业出版社, 2006: 291)
- [19] Makino Y. *Mater Sci Eng*, 1995; 2: 67
- [20] Vaz F, Rebouta L, Andritschky M, Silva M, Soares J C. *Eur Ceram Soc*, 1997; 17: 1971
- [21] Banakh O, Schmid P E, Sanjines R, Levy F. *Surf Coat Technol*, 2003; 163: 57
- [22] Chang Y Y, Hsiao C Y. *Surf Coat Technol*, 2009; 204: 992
- [23] Münz W D. *Werkst Korros*, 1990; 41: 753
- [24] Veprek S, Sarott F A, Iqbal Z. *Phys Rev*, 1987; B36: 3344
- [25] Veprek S, Maritza G J, Veprek H, Karvankova P, Prochazka J. *Thin Solid Films*, 2005; 476: 1
- [26] Raveh A, Zukerman I, Shneck R, Avni R, Fried I. *Surf Coat Technol*, 2007; 201: 6136
- [27] Tanaka Y, Ichimiya N, Onishi Y, Yamada Y. *Surf Coat Technol*, 2001; 146-147: 215
- [28] Carvalho S, Rebouta L, Cavaleiro A, Rocha L A, Gomes J, Alves E. *Thin Solid Films*, 2001; 398-399: 391