

空心阴极辅助多弧镀(Ti, Al)N 涂层物相组成及性能

吴 化, 尤申申, 姜 颖

(长春工业大学 先进结构材料省部共建教育部重点实验室, 吉林 长春 130012)

摘 要:采用空心阴极离子束辅助多弧离子镀技术,通过变换靶材中 Ti-Al 比例(Al 含量分别为 30 at%、50 at%和 70 at%)沉积了(Ti,Al)N 涂层。利用 XRD、激光共聚焦显微镜、材料表面微纳力学测试系统等检测了涂层的质量和性能。研究了涂层的相组成、表面粗糙度、摩擦系数和硬度、以及涂层的耐高温性能等随靶材成分比例改变而变化的规律。结果表明,当靶材中 Al 含量为 50 at%时,沉积层相组成以 $Ti_{1-x}Al_xN$ 为主,涂层粗糙度和摩擦系数最小,分别为 0.3188 和 0.6074,而硬度值最高,为 34.19 GPa;加热温度低于 800 °C 时涂层物相组成没有发生明显变化,900 °C 时涂层产生开裂基体被氧化;空心阴极离子束辅助沉积时能够形成“混合界面”,并减轻涂层表面“大颗粒”现象。

关键词:离子束辅助沉积; (Ti,Al)N 涂层; 相组成

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)05-1209-06

物理气相沉积(PVD)技术制得的(Ti, Al)N 涂层,是在 TiN 涂层基础上发展起来的一种具备高硬度、高耐磨性以及良好抗高温氧化性能的超硬质涂层。鉴于 TiN 涂层在抗高温氧化性方面表现的不足, (Ti, Al)N 涂层有望给予有效的改善和提高,因此,成为该领域中的研究热点^[1-4]。PVD 技术中的多弧离子镀具有沉积速度快、效率高的特点是目前生产中应用较广的方法之一。但是,对涂层中“大颗粒”现象还没有得到有效的解决。同时由于沉积温度不够高,需要附加升温装置,以此提高沉积质量。本工作以空心阴极离子束辅助多弧离子镀方法,即在多弧离子镀的同时引入空心阴极离子束,形成离子束辅助沉积方式,提高粒子的离化分解和碰撞激活,降低大颗粒现象^[5],提高沉积温度,改善涂层质量。并通过变换靶材成分比例,控制涂层的相组成改善其力学性能。

1 实 验

实验所用设备为同时装有空心阴极靶和多弧离子靶的气相沉积镀膜机,两者互成垂直设置。基体材料选用 W6Mo5Cr4V2 高速钢,样品尺寸为 15 mm×15 mm×5 mm,经热处理和镀前预处理后置于样品台上。靶材采用 Ti/Al 分别为 70/30、50/50、30/70(原子比,下同)的合金靶,样品室抽真空达 5×10^{-3} Pa 后,通入高纯度氩气和氮气,按表 1 参数进行预镀底层 TiN 后

表 1 TiAlN 沉积工艺参数表
Table 1 Deposition parameters of TiAlN

Parameter	Sputtering cleaning	TiN	(Ti, Al)N
Hollow cathode current/A	140	140	140
Duty ratio/%	80	80	80
Bias voltage/V	-400	-300	-300
Target current/A	75	75	75
Ar/N ₂ flow/cm ³ ·min ⁻¹	60/0	40/100	40/100
Deposition time/min	5	15	60

再沉积(Ti, Al)N 涂层。

对制得样品分别采用 X 射线衍射仪(XRD、D-MAX II A Rigaku)和 LSM700 型激光共聚焦显微镜(CLSM)测试涂层相组成、观察分析微观形貌及表面粗糙度。使用 UNMT-1 型材料表面微纳力学测试系统检测涂层的硬度和摩擦系数。将沉积后的样品置于箱式电炉中分别在空气和真空条件下(SK-G06163 真空/气氛管式电炉)分别加热到 700、800 和 900 °C,保温 1 h 后冷却,检测涂层中相组成、硬度和观察涂层表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 Ti-Al-N 系物相热力学特性分析

在 PVD 法沉积 Ti-Al-N 系化合物过程中,涂层的物相组成对其性能影响极为重要。而多数 PVD 反应是在非平衡条件下进行,涂层的物相组成具有不确定性。

收稿日期: 2015-05-12

基金项目: 长春市科技支撑计划(11K246)

作者简介: 吴 化,男,1957 年生,博士,教授,长春工业大学材料科学与工程学院,吉林 长春 130012,电话: 0431-85716828, E-mail: wuhua@ccut.edu.cn

但仍可根据 Ti-Al-N 系可能生成的物相热力学数据,对涂层相组成进行预测,进而通过工艺参数的调整,获得由理想物相组成的涂层。表 2 为 Ti-Al-N 系部分物相的 Gibbs 生成自由能。其中二元相的数据为热力学手册中查得^[6],而三元相的生成自由能数据目前还不完整,是研究人员根据下式计算所得^[7]:

$$\Delta G^{Ti_aAl_bN_c} = aG_{Ti} + bG_{Al} + cG_N + A + BT + CT \ln T \quad (1)$$

从表中数据看出,二元相中 Ti-Al 金属间化合物最不易生成,其次是 AlN,最易生成的为 TiN。而三元相中 Ti₂AlN, Ti₃AlN、AlTi₃N 的生成自由能数据差别并不很大,说明它们有共存的可能。唯有 Ti₄AlN_{2.89}的生成自由能最高,说明其出现的可能性非常低。

研究认为^[8-10],实际沉积过程中还会形成存在于 TiN 和 AlN 之间的非平衡相 Ti_{1-x}Al_xN,它是由 Al 置换了 TiN 中部分 Ti 形成的化合物相。图 1 为 TiN-AlN 的亚稳相图^[11]。该图表明,当铝含量低于 67 at%时,形成以 TiN 为基的(Ti, Al)N 相。而当铝含量高于 67 at%时将会出现以 AlN 为基的(Al, Ti)N 相。由此可见,涂层中非平衡相 Ti_{1-x}Al_xN 的存在与靶材成分比例有关系。硬质膜的特征参数显然最重要的是膜层硬度,而研究表明^[12-15] Ti_{1-x}Al_xN 在具有面心立方晶格时,能够保持高硬度值(高于 TiN)。因此,在进行 Ti-Al-N 系沉积过程中,希望通过控制工艺条件和参数,使涂层中以 Ti_{1-x}Al_xN 相为主,有利于提高硬质膜的质量。

2.2 涂层物相组成分析

将按表 1 工艺参数用不同 Ti-Al 比例靶材制得的涂层样品做 XRD 分析,结果如图 2 所示。使用 Jade

表 2 Ti-Al-N 系部分物相 Gibbs 生成自由能

Table 2 Gibbs energy of part matters on Ti-Al-N system

Binary phase	TiN	TiAl	TiAl ₃	AlN
$\Delta G/kJ \text{ mol}^{-1}$	-308.3	-88.39	-170.45	-287.0
Ternary phase	Ti ₃ AlN	Ti ₂ AlN	Ti ₄ AlN _{2.89}	AlTi ₃ N
$\Delta G/kJ \text{ mol}^{-1}$	-314.42	-305.28	484.03	-314.42

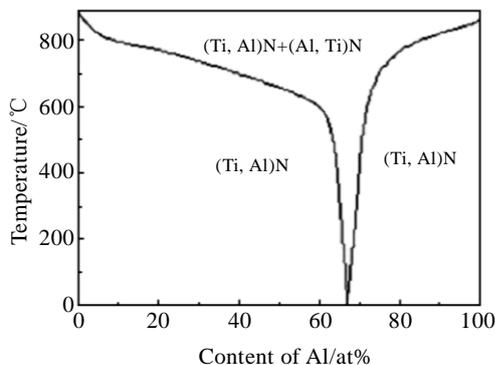


图 1 TiN-AlN 的亚稳相图

Fig.1 Metastable phase diagram of TiN-AlN

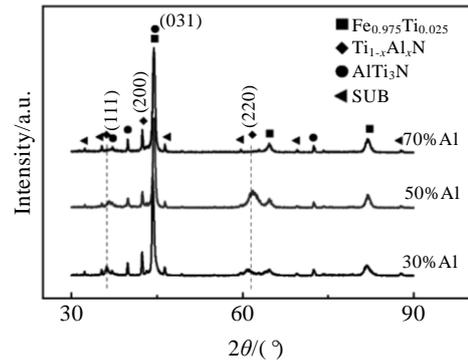


图 2 不同 Ti/Al 比例的靶材制得涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of (Ti, Al)N coatings prepared by different Ti/Al mosaic targets

软件分析,涂层中的物相组成主要是 Ti_{1-x}Al_xN 和 AlTi₃N。其中 Ti_{1-x}Al_xN 相的衍射峰(200)伴随靶材中铝含量的增多先降后升,而(220)晶面则相反,为先升后降,当 Al 含量为 50%时(220)晶面为择优取向。AlTi₃N 相峰值强度伴随靶材中铝含量的增多有先降后升的趋势,与 Ti_{1-x}Al_xN 相衍射峰的变化规律正好相反。说明两者在涂层中含量变化规律也不相同。出现上述现象的原因可能是, TiN 和 AlN 的 Gibbs 生成自由能不同(表 2),涂层形成过程中, N 原子优先与 Ti 结合生成面心立方型的 TiN,而同时被激发离化出的 Al 原子置换 TiN 中的部分 Ti 原子,形成 Ti_{1-x}Al_xN 非平衡相,仍旧保持面心立方的晶体结构。另外,靶材表面蒸发 Ti 原子比 Al 原子的离化率高^[16],使炉体中 Ti 粒子会多于 Al 粒子而易于与 N 粒子结合。当 Ti 粒子和 Al 粒子经偏压加速后,质量较小的 Al 粒子动能大,溅射效果明显,成膜时基体表面上 Al 粒子减少,不利于 Al 粒子与 N 粒子的直接结合,(Ti,Al)N 三元相数量有限。而当靶材中 Al 含量逐渐增多时,涂层中 Ti_{1-x}Al_xN 相数量增加,并且随着靶材中铝含量的增高, x 变大。AlTi₃N 与其他三元相和 AlN 相比较,生成自由能最小,所以它在涂层中生成反应得到加强。图中除(Ti, Al)N 相外,还出现了 FeTi 相的衍射峰。在沉积系统中除基体组织含有 Fe 外,靶材中并没有 Fe 的存在。因此,可以认为,这是空心阴极离子束辅助轰击基体表面溅射清洗的结果。即在高能 Ti 粒子轰击基体表面时溅射出基体中的 Fe 原子,它与离化 Ti 原子结合生成 FeTi 相返回基体,生成新相的同时还构成了混合界面,增强了涂层与基体的结合力。

2.3 涂层表面粗糙度与摩擦系数

利用激光共聚焦显微镜(CLSM)检测了靶材中 Ti/Al 比例不同时获得的涂层的表面粗糙度如图 3 所

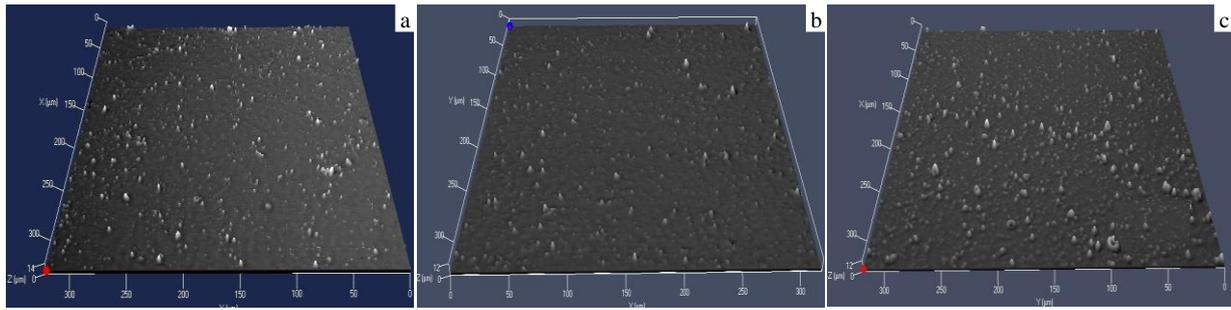


图 3 不同 Ti/Al 比例的靶材制得涂层的表面三维形貌 (CLSM 像)

Fig.3 Three-dimensional morphologies of (Ti, Al)N coatings prepared by different Ti/Al mosaic targets (CLSM): (a) Ti70%Al30%, (b) Ti50%Al50%, and (c) Ti30%Al70%

示。将测得的数据(为 5 组数据的平均值)列于表 3 中。从图中形貌和表中检测数据看出, 随靶材中铝含量的增加, 涂层表面粗糙度和摩擦系数都是先减小后增大, 在 Ti/Al 为 50/50 时数值最小。因此, 可以认为靶材中元素的成分比例对于表面形貌具有重要影响。由前述 XRD 物相分析结果看, 当靶材中铝含量由 30% 增高到 50% 时, 涂层中 $Ti_{1-x}Al_xN$ 的(220) 择优取向明显, (111)晶面减弱, 由于(220)晶面表面能更高^[17], 面心立方型 $Ti_{1-x}Al_xN$ 晶粒趋向于随机生长, 易于形成结晶细小致密、连续的膜层; 但当铝含量增到 70% 时, (220)晶面基本消失, 相应膜层的致密性也大大降低, 涂层表面粗糙度增加。

图 4 为测试涂层摩擦系数曲线所得结果。曲线显示, 当靶材为 Ti50%时曲线平滑波动小, 而靶材为 Ti30%和 Ti70%时曲线波动较大。观察与之对应的涂层形貌看出, 当表面粗糙度增大时测试波动也随之增大, 最终使摩擦系数值增加。而粗糙度小, 相对光滑的表面摩擦系数值也小(如表 3)。此外, 经 3 种不同靶材沉积获得涂层表面都存在一些大小不等的凸起或凹陷部分(图 3)。原因是沉积过程中, 靶材中未离化的成膜粒子直接沉积到涂层表面, 产生了“大颗粒”现象^[7]。而控制靶材中铝的含量不高于 50%, 对减轻“大颗粒”现象是有益的(图 3b 和 3c 对比)。

2.4 空心阴极离子束对多弧离子沉积的辅助作用

研究表明^[5,18], 在采用多弧离子镀技术沉积涂层

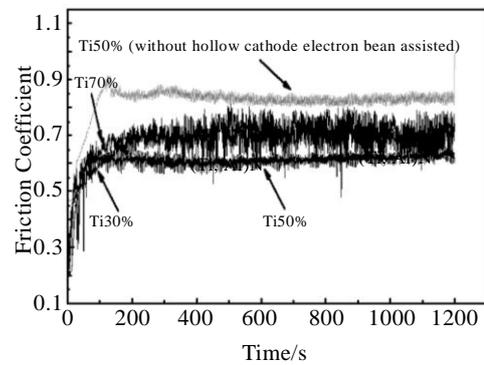


图 4 不同条件制得涂层的摩擦系数测试曲线

Fig.4 Friction coefficient curves of (Ti,Al)N coatings prepared by different situation

过程中, 若将空心阴极离子束作为辅助能量实施时, 对改善涂层质量以及提高涂层与基体结合力等是有益处的。原因是多弧离子镀沉积效率高, 但与空心阴极离子镀相比较, 沉积粒子的离化率还不够理想, 所以, 涂层中呈现出较多的“大颗粒”。图 5 为相同条件下未加空心阴极, Ti/Al 为 50/50 涂层的表面形貌。平均粗糙度和摩擦系数明显高于空心阴极辅助下制得的涂层(表 3)。同时, 多弧离子镀的沉积温度较低, 这对于新相的生成和界面处的扩散均会产生不良影响。而空心阴极离子束的加入, 能够对多弧离子束轰击出来的未离化的粒子进行附加轰击“离化”, 从而提高了沉积粒子的离化率, 减轻了涂层中“大颗粒”现象。空心阴极离子束还可以对基体进行轰击, 具有极高动能的粒子轰击基体表面, 转变为热能, 激发出基体原子, 使其能够与涂层粒子混合重新返回到基体表面, 形成“混合界面”(图 2 涂层 XRD 谱线中 $Fe_{0.975}Ti_{0.025}$ 相的出现能够说明), 提高了涂层与基体的结合力。图 6 中加入空心阴极的涂层结合力由 15.2 N 增加到 37.5 N。

表 3 不同工艺制得涂层的摩擦系数

Table 3 Friction coefficient of (Ti,Al)N coatings prepared by different situation

Target ratio (Ti/Al)	70/30	50/50	50/50 (Without HCD)	30/70
Surface roughness, R_a	0.3464	0.3188	2.1312	0.4732
Friction coefficient	0.6809	0.6074	0.8325	0.6884

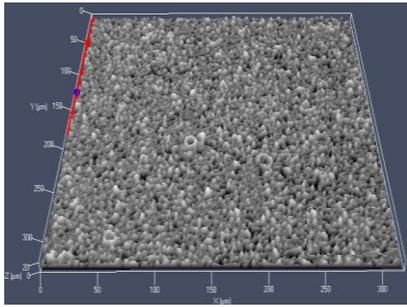


图 5 未加空心阴极 Ti50Al50N 涂层的表面三维形貌 (CLSM 像)

Fig.5 Three-dimensional morphology of Ti50Al50N coatings prepared without hollow cathode electron beam (CLSM)

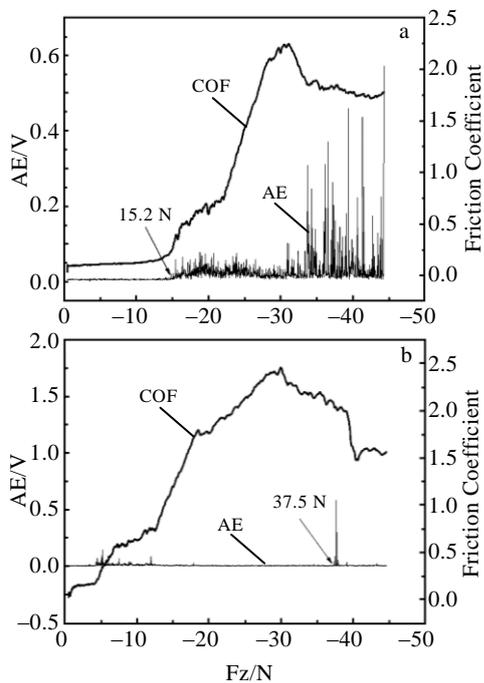


图 6 有/无空心阴极的涂层的结合力曲线

Fig.6 Adhesion of (Ti, Al)N coatings prepared by different deposition situation: (a) without hollow cathode electron beam assisted and (b) with hollow cathode electron beam assisted

2.5 涂层硬度分析

将在 UNMT-1 型材料表面微纳米力学测试系统中, 检测到的不同 Ti/Al 比例靶材沉积的涂层硬度值作成柱状图, 如图 7 所示。当靶材中 Al 含量分别为 30%、50%、70%时, 涂层硬度值(5 个数据平均值)分别对应为 29.11、34.19 和 27.15 GPa。即随靶材中铝含量的增加, 涂层硬度值出现极值变化。结合图 1、2、3 测试结果可以认为, 三元相(Ti,Al)N 形成过程中, Al 原子置换 TiN 中的 Ti 原子, 形成 $Ti_{1-x}Al_xN$ 非

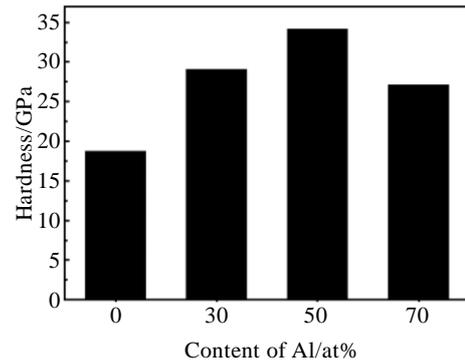


图 7 不同 Ti/Al 比例靶材制得涂层的硬度

Fig.7 Hardness of (Ti,Al)N coatings prepared by different Ti/Al mosaic targets

平衡相, 由于 Al 与 Ti 相比较其原子半径小, 置换后发生晶格畸变, 同时 $Ti_{1-x}Al_xN$ 细小、均匀致密, 故具有高硬度值。靶材中 Al 含量从 30%增加到 50%时, 涂层中 $Ti_{1-x}Al_xN$ 相数量增加(图 2), 固溶量在晶体结构变化之前达到最高值, 强化效果最好, 涂层表面细致、均匀、平整, “大颗粒”现象减轻, 硬度值达到极值。而靶材成分比例中继续增加 Al 含量到 70%时, 依据图 1 分析, 此时三元相(Ti, Al)N 晶体结构已由最初的 TiN 为基的面心立方结构转变成 AlN 为基的六方结构, $Ti_{1-x}Al_xN$ 相数量减少, 加之涂层表面变得粗糙不平, 离化效果差引起的“大颗粒”现象也变得严重, 硬度值下降。

2.6 涂层的耐高温性能

(Ti, Al)N 涂层优于 TiN 涂层最重要的一点是由于 Al 的加入改变了物相组成, 从而改善了涂层性能。将用成分比例分别为 70%Al 和 50%Al 的靶材沉积得到的涂层样品经不同温度加热后, 测得的涂层硬度值示于图 8, 50%Al 靶材制得涂层形貌如图 9 所示。图 8 表明, 经不同温度下空气中热处理, 试样在 800 °C 以下硬度值虽有下降, 但是下降幅度并不太大(约 19%), 并基本保持恒定。而当温度达到 900 °C 时, 试样硬度值明显下降, 特别是 70%Al 靶材沉积的样品尤为突出, 50%Al 靶材沉积样品硬度值下降约 2/3, 而惰性气体中热处理后硬度基本保持稳定。从涂层表面形貌观察, 800 °C 以下时 50%Al 靶材沉积样品形貌没有发生明显变化(图 9a, 9b), 而 900 °C 时, 由于基体(高速钢)和涂层(TiAlN)之间热膨胀系数的较大差别, 分别为 11.6×10^{-6} 和 $(5.7 \sim 9.4) \times 10^{-6}$, 涂层表面已产生裂纹(图 9c)。XRD 检测(图 10)结果表明, 在 800 °C 以下涂层中相组成几乎没有发生变化, 而 900 °C 下由于产生开裂, 基体被氧化(图 10a 中 Fe_2O_3

出 现) , 本没有变化 (图 10b)。(Ti,Al)N 涂层具有好的抗高温

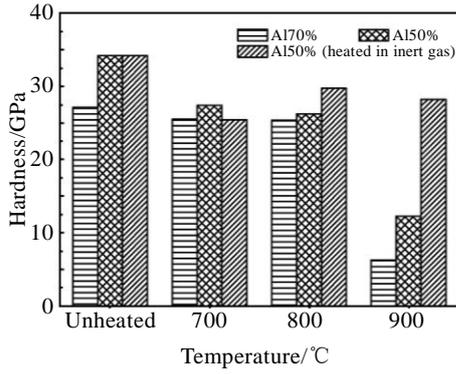


图 8 不同 Ti/Al 比例靶材制得涂层热处理后的硬度

Fig.8 Hardness of (Ti,Al)N coatings prepared by different Ti/Al mosaic targets and after heating at 700, 800 and 900 °C

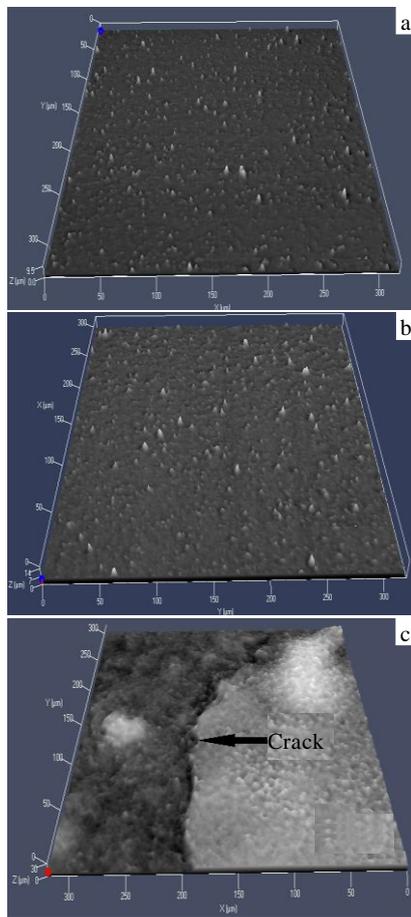


图 9 50%Al 靶材制得的涂层不同温度热处理后的形貌 (CLSM 像)

Fig.9 Three-dimensional morphology of (Ti, Al)N coatings prepared by 50%Al mosaic target after heating at different temperatures: (a) 700 °C, (b) 800 °C, and (c) 900 °C (CLSM)

而在惰性气体保护下涂层加热到 900 °C 物相仍然基

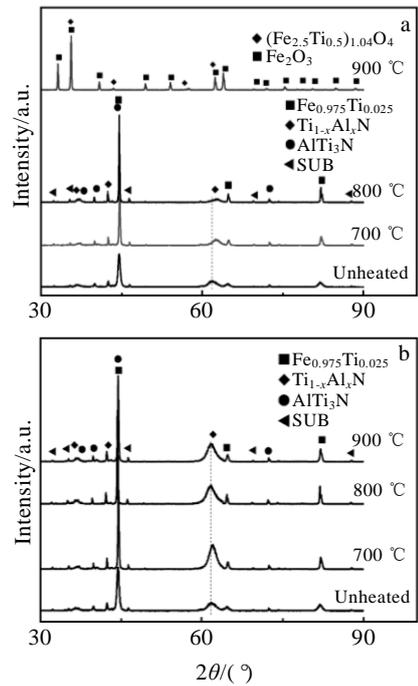


图 10 50% Al 靶材沉积的涂层在不同温度及气氛下热处理后的 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of (Ti, Al)N coatings prepared by 50% Al mosaic target after heating at different temperatures and in varied atmospheres: (a) air and (b) inert gas

性能主要取决于涂层中 Al 原子的存在。比较 Al₂O₃ 的生成自由能(-1690.46 kJ/mol)和 TiO₂ 的生成自由能(-959.75 kJ/mol)^[6]可以判定在氧化气氛中, 涂层中 Al 原子会先于 Ti 原子与空气中 O 结合生成耐高温的 Al₂O₃ 相, 从而阻止了 O 向涂层内部的扩散, 提高了涂层整体的高温稳定性(由于 Al₂O₃ 数量少, XRD 检测没能够显现其衍射峰)。

3 结 论

1) 随靶材中 Al 含量增加, 涂层中 Ti_{1-x}Al_xN 相先增后减, 50%Al 时涂层中 Ti_{1-x}Al_xN 相比比例最高; 当 Al 含量达到 70%时, 形成的三元相(Ti,Al)N 晶体结构已由最初的 TiN 为基的面心立方结构变成 AlN 为基的六方结构。

2) 50%Al 靶材沉积的涂层表面粗糙度最小, 为 0.3188, 同时摩擦系数也最小, 为 0.6074; 而硬度值最高, 为 34.19 GPa; 涂层在 800 °C 以下加热时, 相组成没有产生明显变化, 表现出良好的耐高温性能。900 °C 时涂层产生裂纹, 基体被氧化。

3) 空心阴极离子束轰击基体能够起到清洁表面

作用, 还使基体升温溅射出基体原子, 从而形成“混合界面”提高了涂层-基体间结合力; 同时离子束对多弧作用产生的粒子有附加的轰击, 提高了粒子的离化效果, 减轻了涂层中“大颗粒”现象。

参考文献 References

- [1] Braic M, Braic V, Balaceanu M *et al.* *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*[J], 2005, 7(2): 671
- [2] Torres R D, Soares P C, Schmitz C *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 205(5): 1381
- [3] Ichimura H, Kawana A. *Journal of Materials Research*[J], 1993, 8(5): 1093
- [4] Kang Bo(康 勃), Ma Ruixin(马瑞新), Wu Zhongliang(吴中亮) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2008, 37(2): 71
- [5] Tian Minbo(田民波). *Thin Film Materials and Technology*(薄膜技术与薄膜材料)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006: 391
- [6] Liang Yingjiao(梁英教), Che Mengchang(车萌昌). *Inorganic Thermodynamics Manual*(无机物热力学手册)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993
- [7] Gao J, Li C R, Wang N *et al.* *Journal of University of Science & Technology Beijing Mineral Metallurgy Material*[J], 2008, 15(4): 420
- [8] Gago R, Soldera F, Hübner R *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 561(10): 87
- [9] Li Chen, Martin Moser, Yong Du *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2009, 517(24): 6635
- [10] Min Z, Makino Y, Nose M *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1999, 339(1-2): 203
- [11] Chen Li(陈 利), Wu Enxi(吴恩熙), Yin Fei(尹 飞) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(2): 279
- [12] Huang Jianbin(黄建斌). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2006
- [13] Chen Peipei(陈蓓蓓). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2007
- [14] Cai Fei, Zhang Shihong, Li Jinlong *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2011, 258(5): 1819
- [15] Wang Yongkang(王永康), Xiong Renzhang(熊仁章), Lei Tingquan(雷廷权) *et al.* *Material Engineering*(材料工程)[J], 2002(8): 24
- [16] Fuentes G G, Almandoz E, Pierrugues R *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 205(5): 1368
- [17] Zhao Pin(赵 品), Xie Fuzhou(谢辅洲), Sun Zhenguo(孙振国) *et al.* *Materials Science Basic Tutorial*(材料科学基础教程)[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2002
- [18] Wu Hua(吴 化), Song Li(宋 力), Li Xuesong(李雪松) *et al.* *Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2012, 32(1): 19

Phase Composition and Properties of (Ti, Al)N Coatings Deposited by Multi-arc Ion Plating Assisted with Hollow Cathode

Wu Hua, You Shenshen, Jiang Ying

(Key Laboratory of Advanced Structural Materials of Ministry of Education,
Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: (Ti, Al)N coatings were prepared under different Ti/Al mosaic targets (30 at%Al, 50 at%Al, 70 at%Al) by multi-arc ion plating technology which was in hollow cathode electron beam assisted deposition situation. The quality and properties of the coatings were detected by XRD, CLSM and universal nano/micro material tester. The effects of Ti/Al target on phase composition, surface roughness, friction coefficient, hardness and oxidation resistance were analyzed. The results show that the coating produced by 50 at%Al target is mainly composed of $Ti_{1-x}Al_xN$ phase, which shows minimum surface roughness (0.3188), minimum friction coefficient (0.6074), and maximum hardness (34.19 GPa). The coating exhibits no obvious change on phase composition when heating temperature is below 800 °C. However, at 900 °C the substrate is oxidized due to the coating cracks. "Hybrid interface" can form when hollow cathode electron beam assists deposition, and "surface roughness" can also be reduced under this condition.

Key words: ion beam assisted deposition; (Ti, Al)N coating; phase composition

Corresponding author: Wu Hua, Ph. D., Professor, Changchun University of Technology, Changchun 130012, P. R. China, Tel: 0086-431-85716828, E-mail: wuhua@ccut.edu.cn