

多弧离子镀 Ti-Al-Zr-Cr-N 系双层膜的结构与力学性能

赵时璐¹, 张震², 张钧¹, 王双红¹, 张正贵¹

(1. 沈阳大学, 辽宁 沈阳 110044)

(2. 华晨宝马汽车有限公司, 辽宁 沈阳 110143)

摘要: 采用多弧离子镀技术和 Ti-Al-Zr 合金靶及 Cr 单质靶, 在 WC-8%Co 硬质合金基体上制备了(Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N 和 CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N 2 种四元双层氮化物膜。利用扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)分析 2 种双层膜的微观组织、成分和结构; 利用划痕仪和显微硬度计对比 2 种双层膜的力学性能。结果表明, 获得的 2 种双层膜均具有 B1-NaCl 型的 TiN 面心立方结构; 双层膜的组织均是典型的柱状晶结构; 沉积偏压为-50~-200 V 时, 双层膜的力学性能均优于(Ti, Al, Zr, Cr)N 单层膜, 并与 Ti-Al-Zr-Cr-N 系梯度膜的力学性能相当, 同时(Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N 双层膜可获得更高的硬度(HV_{0.01} 最高值为 41 GPa), 而 CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N 双层膜可获得更强的膜层与基体间结合力(所有值均大于 200 N)。

关键词: 多弧离子镀; (Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N; CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N; 显微硬度; 结合力

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)05-1320-05

多弧离子镀技术具有离化率高、沉积温度低、成膜速率快、结合力强和工艺参数易于调节等优点, 所以是制备硬质刀具膜的一种重要方法^[1,2]。随着加工设备使用效率的提高, 高速切削已成为机械加工的主流, 而传统的(Ti, Al)N 等薄膜刀具不能在极其恶劣的切削环境下使用^[3,4]。于是, 研究者向(Ti, Al)N 薄膜中添加 Zr、Cr 等元素进行多元合金化, 以提高其综合性能^[5,6]。研究表明, 在硬质合金刀具表面沉积(Ti, Al, Zr, Cr)N 等多元膜, 可提高刀具 HV 硬度至 36 GPa, 改善膜层与基体间的结合力至 190 N^[7,8]。为了进一步提高硬质薄膜刀具的使用性能和寿命, 又可在薄膜成分多元化的基础上进行构成形式的复合化^[9]。在本研究的前期工作中, 已经报道了梯度结构的 Ti-Al-Zr-Cr-N 系四元氮化物膜。发现该梯度膜的硬度(HV 最高值为 41 GPa)及膜层与基体间的结合性能(大于 200 N)虽大大改善^[10], 但其制备方法相对复杂, 通常需要一直连续调节氮气流量或靶材弧电流, 生产效率较低, 不利于实现薄膜刀具的产业化。

所以, 本实验对 Ti-Al-Zr-Cr-N 系复合膜采用双层结构设计^[11,12], 以期不仅可以大幅提高 Ti-Al-Zr-Cr-N 系薄膜的力学性能, 而且其制备方法简单易操作, 有

利于实现薄膜刀具的批量化生产。

1 实验

使用 MAD-4B 型多弧离子镀设备在 WC-8%Co 硬质合金(YG8)基体上制备(Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N 和 CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N 2 种四元双层氮化物膜。靶材采用 2 个 Ti63-Al32-Zr5(at%)合金靶和 1 个 Cr 单质靶的组合方式。

双层膜的制备工艺流程为: 硬质合金基体的水磨砂纸逐级打磨→硬质合金基体的抛光→丙酮超声波清洗 2 次→乙醇超声波清洗 2 次→烘干→装炉→镀膜室抽至高真空→离子轰击清洗 10 min→沉积(Ti, Al, Zr)N 膜 30 min 或 CrN 膜 40 min→沉积(Ti, Al, Zr, Cr)N 膜 20 min→真空冷却→出炉。

本实验调节沉积偏压分别为-50、-100、-150 和 -200 V, 以观察其对双层膜性能的影响, 并通过调节烘烤电流使真空炉内的镀膜温度恒为 260~270 °C。沉积 CrN 中间层时, 由于仅 1 个 Cr 靶工作, 所以传动轴电压从 35 V 提高至 45 V 以改善其转速, 转速为 6~12 r/min。为了对比 2 种双层膜的力学性能, 表层(Ti, Al, Zr, Cr)N 膜的沉积工艺相同, 具体工艺参数见表 1。

收稿日期: 2015-05-05

基金项目: 沈阳市科技计划(F14-231-1-19); 辽宁省自然科学基金(2014020096)

作者简介: 赵时璐, 女, 1978 年生, 博士, 副教授, 沈阳大学机械工程学院, 辽宁 沈阳 110044, 电话: 024-86783575, E-mail: zhaoshilu@sina.com

表1 (Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N 和 CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N 双层膜的制备工艺参数
Table 1 Operating parameters of the (Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr) N and CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N bilayer films

Stage	Gas pressure/ $\times 10^{-1}$ Pa	Bias voltage/V	Arc current of TiAlZr target/A	Arc current of Cr target/A	Substrate temperature/ $^{\circ}$ C	Rotational voltage/V	Deposition time/min
Ion bombardment	2.5 ~ 3.0	-350	70	40	220 ~ 260	35	10
(Ti, Al, Zr)N film deposition	2.5 ~ 3.0	-50, -100, -150, \square -200	70	—	260 ~ 270	35	30
CrN film deposition	2.5 ~ 3.0	-50, \square -100, -150, -200	—	40	260 ~ 270	45	40
(Ti, Al, Zr, Cr)N film deposition	2.5 ~ 3.0	-50, \square -100, -150, -200	70	40	260 ~ 270	35	20

Note: Nitrogen (N_2) as the reactive gas was introduced and the base pressure was 1.3×10^{-2} Pa

采用 JOEL JSM-7001F 场发射扫描电镜(SEM)观察双层膜断面的微观形貌,并用其附带的能谱仪(EDS)进行膜层断面的成分线扫描;采用 X'Pert Pro MPD-PW 3040/60 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu $K\alpha$)测定双层膜的晶体结构;采用 HXD-1000 TMB/LCD 显微硬度计测定双层膜的硬度,加载载荷为 0.098 N,加载时间为 20 s;采用 WS-2005 声发射划痕仪测定膜层与基体间的结合力,最大加载载荷为 200 N,加载速率为 100 N/min,划痕速率为 2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 双层膜断口形貌

在-150 V 偏压下沉积的 2 种双层膜断口形貌如图 1 所示。可以看出,这 2 种双层膜均是典型的柱状晶

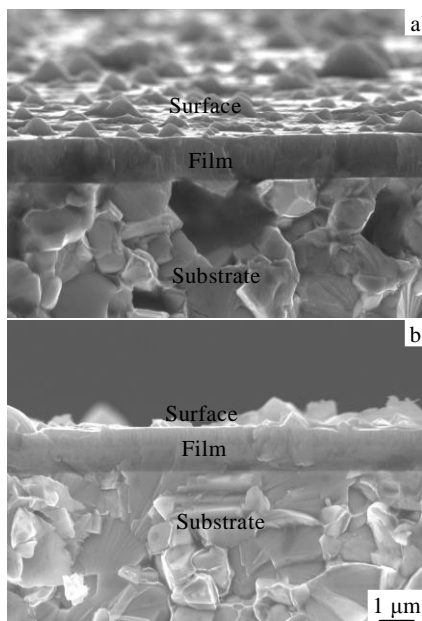


图1 -150 V 偏压下沉积的双层膜断口形貌

Fig.1 Cross-sectional views of the bilayer films deposited at -150 V bias voltage: (a) (Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N film and (b) CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N film

组织,而且膜层均与基体紧密结合,致密均匀,无明显的微裂纹、针孔和分层等缺陷。SEM 下测定的 2 种双层膜厚度大约为 1 μ m。

2.2 双层膜成分

图 2 和图 3 分别是-150 V 偏压下沉积的 2 种双层膜断面及 EDS 线分析结果,其他偏压下沉积的薄膜成分变化趋势与其基本一致。成分扫描方向是从膜层表面向基体内部进行读谱,扫描距离在 0.5~1.5 μ m 之间。可以看出,薄膜成分呈明显的双层分布,薄膜可通过成分的双层显微变化,较大改善其力学性能。

由图 2 可知,距表面 0.8~1 μ m 处是双层膜的界面。而且距表面 1~1.5 μ m 之间时, Cr 含量逐渐减少直至消失,可以判定该薄膜是中间层为(Ti, Al, Zr)N,外层为(Ti, Al, Zr, Cr)N 的双层氮化物膜。

由图 3 可知,距表面 1~1.5 μ m 之间时, Ti、Al 和 Zr 含量逐渐减少,而 Cr 含量逐渐增加,所以薄膜是内层富含 CrN,外层富含(Ti, Al, Zr, Cr)N 的双层氮化物膜。

2.3 双层膜相结构

在-150 V 的沉积偏压下,硬质合金基体上镀 2 种双层膜后的 XRD 图谱见图 4 和图 5。该图谱表示 2 种双层膜仍是 TiN 的面心立方结构(NaCl 晶体结构)。

去除硬质合金基体相的 XRD 谱峰后,2 种双层膜新增加的谱线与标准 X 射线卡片上 TiN 的峰位一致,主要是 TiN 的(111)峰和(200)峰,还有强度较低的(220)峰、(311)峰和(222)峰,其峰位及峰强与(Ti, Al, Zr, Cr)N 单层膜基本相同^[8]。

硬质合金基体上 2 种双层膜的晶格常数均为 0.432 nm,而高速钢基体上双层膜的晶格常数仅为 0.424 nm (TiN 标准晶格常数也为 0.424 nm)^[13],所以硬质合金基体的双层膜内存在明显的宏观残余应力,这可以进一步提高薄膜的硬度值。

2.4 双层膜硬度及膜层与基体间结合力

2.4.1 硬度

不同偏压下沉积的双层膜显微硬度如表 2 所示。

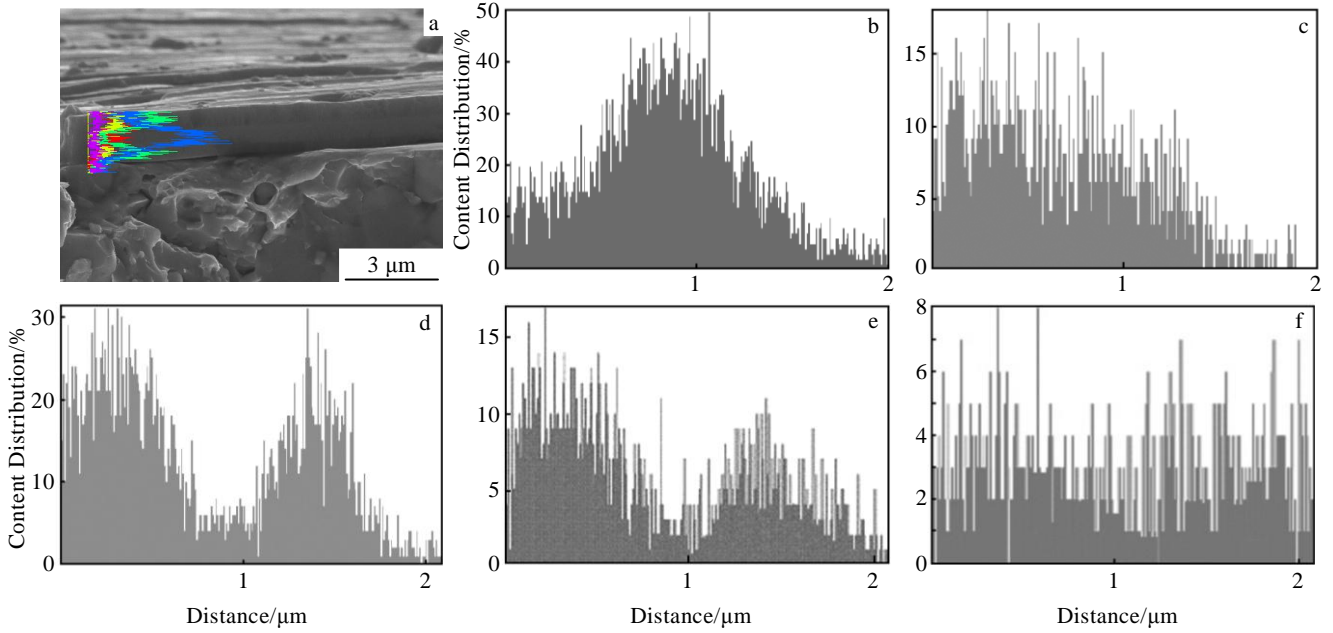


图 2 (Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N 膜的断面及 EDS 线扫描

Fig.2 SEM image (a) and EDS line scanning of cross-section of the (Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N film: (b) Cr, (c) N, (d) Ti, (e) Al, and (f) Zr

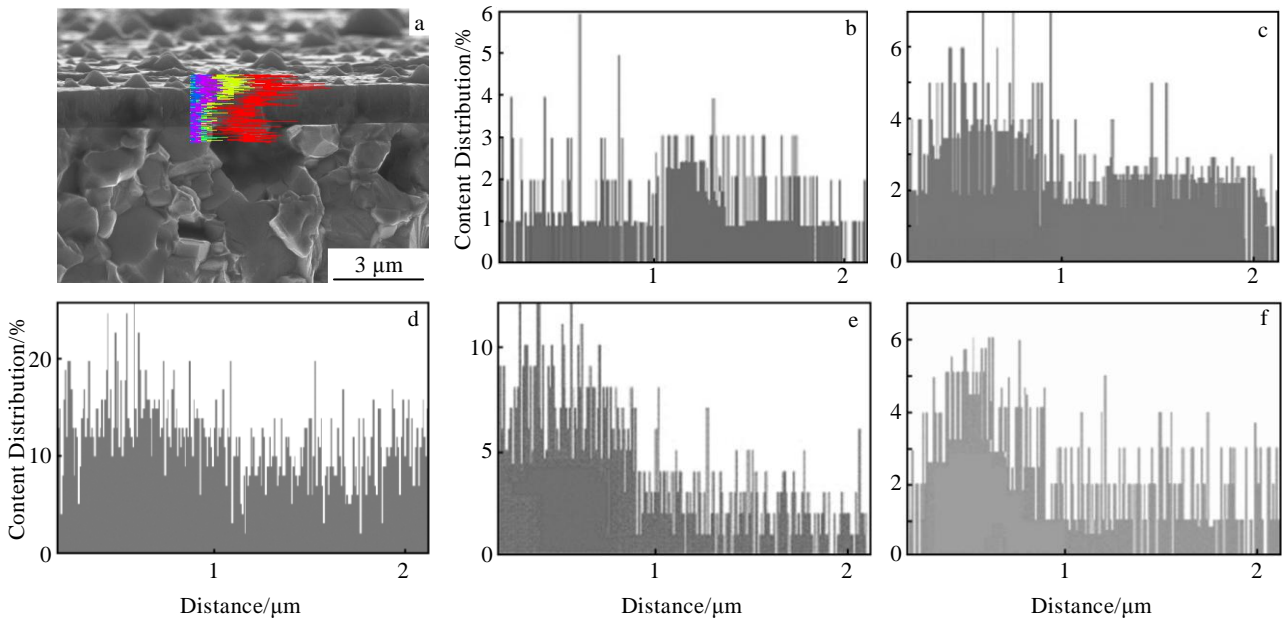


图 3 CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N 膜的断面及 EDS 线扫描

Fig.3 SEM image (a) and EDS line scanning of cross-section of the CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N film: (b) Cr, (c) N, (d) Ti, (e) Al, and (f) Zr

与(Ti, Al, Zr, Cr)N 单层膜相同，双层膜高硬度的主要原因仍与固溶强化有关，但明显高于(Ti, Al, Zr, Cr)N 单层膜的 HV 硬度(35 GPa 左右)^[8]，并与 Ti-Al-Zr-Cr-N 系梯度膜的 HV 硬度(39 GPa 左右)相当^[10]。这主要是由于双层薄膜界面能增加，界面效应强化的结果^[14-16]。双层界面会对位错的运动和扩展产生阻碍，使其运动

被钉扎或发生偏析，位错运动的有效抑制最终导致薄膜硬度进一步得到强化。

而且，CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N 膜的硬度略低于(Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N 膜，这可能与中间层 CrN 硬度低于(Ti, Al, Zr)N 有关。同时，薄膜的晶粒尺寸可用 XRD 谱的半高宽(Scherrer 公式)进行估算：

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

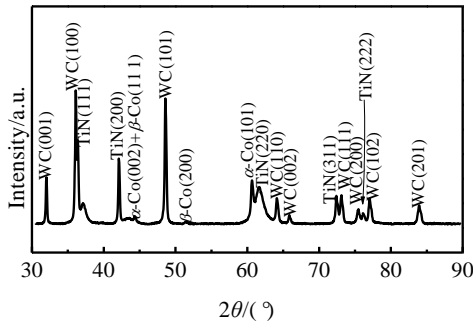


图 4 WC-8%Co 基体上(Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N 膜的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of the (Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N film on WC-8%Co substrate

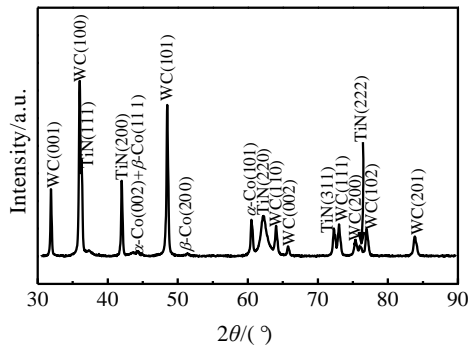


图 5 WC-8%Co 基体上 CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N 膜的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of the CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N film on WC-8%Co substrate

表 2 不同偏压下沉积双层膜的显微硬度

Table 2 Microhardness of the bilayer films deposited at different bias voltages

Bias voltage/V	Microhardness, HV _{0.01} /GPa	
	(Ti, Al, Zr)N/ (Ti, Al, Zr, Cr)N films	CrN/ (Ti, Al, Zr, Cr)N films
-50	37 ± 1	36 ± 1
-100	37 ± 1	36 ± 1
-150	39 ± 1	38 ± 1
-200	40 ± 1	39 ± 1

其中, D 为平均晶粒尺寸; λ 为 X 射线波长; θ 为 Bragg 角; B 为半高宽。

(Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N 膜的晶粒尺寸根据衍射强峰 TiN (111) 计算, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$, $\theta=17.989\ 5^\circ$, $B=0.016\ 23\ \text{nm}$, 得出平均晶粒尺寸约为 9.0 nm。同理, CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N 膜的晶粒尺寸也根据衍射强峰 TiN(111) 计算, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$, $\theta=17.989\ 5^\circ$, $B=0.012\ 99\ \text{nm}$, 得出平均晶粒尺寸约为 11.2 nm。与 TiN(晶粒尺

寸为 13~16 nm)^[10]相比, 双层膜的晶粒明显细化, 而且 (Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N 膜的晶粒细化程度更大, 所以具有更高的显微硬度。

2 种双层膜的显微硬度均随沉积偏压的升高而增大, 这是由于负偏压的提高增强了离子的轰击效果, 导致薄膜的晶粒细化和致密度改善, 从而提高了双层膜的硬度。

2.4.2 膜层与基体间结合力

表 3 为不同偏压下沉积双层膜与基体间的结合力。从表 3 可见, 2 种双层膜与基体间的结合力均比 (Ti, Al, Zr, Cr)N 单层膜与基体间的结合力(130~190 N)^[8]高。而且除了-50 V 偏压下沉积的 (Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N 膜, 其余偏压下沉积的 2 种双层膜的结合力均大于 200 N, 这与梯度膜的结合力(>200 N)相当^[10]。

在沉积薄膜前, 对硬质合金基体进行了高能离子轰击。轰击一方面可以清洗、活化基体表面, 对待镀基体继续加热, 同时也可以造成基体表层的高密度缺陷, 如空位、间隙原子和位错等, 加大了离子的扩散速度以有利于沉积离子与基体间形成化学键结合, 从而提高膜层与基体间的界面结合力。

与 (Ti, Al, Zr, Cr)N 单层膜相比, 双层结构不仅能提高薄膜硬度, 同时也能改善其韧性。双层膜由于界面的增加, 缓解了薄膜在沉积过程中形成的残余应力, 并使薄膜的抗裂纹扩展能力增强。同时, (Ti, Al, Zr)N 和 CrN 中间层在一定程度上减小了 (Ti, Al, Zr, Cr)N 膜与基体因热膨胀系数的差异而产生的热应力, 也减小了 (Ti, Al, Zr, Cr)N 膜与基体之间由于硬度过大的差异而对结合力的影响。而且, 薄膜表层与中间层的结构相同, 晶格常数也较接近, 这改善了由于不同成分和结构的膜层不匹配而带来的不利影响, 减缓了薄膜界面结合处的应力梯度。所以, (Ti, Al, Zr)N 和 CrN 中间层更能提高 (Ti, Al, Zr, Cr)N 薄膜与基体间的结合力。由于 CrN 中间层具有更好的韧性, 所以在-50 V 偏压下沉积的 CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N 膜仍具有非常高的界面结合力(>200 N)。

表 3 不同偏压下沉积双层膜与基体间的结合力

Table 3 Adhesive force between the bilayer films and the substrates deposited at different bias voltages

Bias voltage/V	Adhesive force/N	
	(Ti, Al, Zr) N/ (Ti, Al, Zr, Cr)N films	CrN/ (Ti, Al, Zr, Cr)N films
-50	170 ~ 180	>200
-100	>200	>200
-150	>200	>200
-200	>200	>200

3 结 论

1) 采用多弧离子镀技术和 Ti-Al-Zr 合金靶及 Cr 单质靶的组合, 在 WC-8%Co 硬质合金基体上可以制备具有 TiN 型面心立方结构, 并分别以(Ti, Al, Zr)N 和 CrN 为中间层的(Ti, Al, Zr, Cr)N 四元双层氮化物膜。

2) 沉积偏压控制在-50~ -200 V 时, (Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N 和 CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N 双层膜均优于(Ti, Al, Zr, Cr)N 单层膜的力学性能, 并与 Ti-Al-Zr-Cr-N 系梯度膜的力学性能相当。

3) (Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N 双层膜可获得更高的硬度, 而 CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N 双层膜可获得更强的膜层与基体间结合力, 最高值可分别达到 41 GPa 和 >200 N。

参考文献 References

- [1] Mitsuo A, Uchida S, Nihira N *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 1998, 103-104: 98
- [2] Vetter J. *Surface and Coatings Technology*[J], 1995, 76-77: 719
- [3] Tetsuhide S, Hidetoshi K, Tomotaro W *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 250(15): 44
- [4] Sheng Y L, Sheng C W, Jen S C *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 202(4-7): 977
- [5] Fu Zhiqiang(付志强), Wang Chengbiao(王成彪), Li Jinli(李金丽) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 316
- [6] Wang Baoyun(王宝云), Li Zhengxian(李争显), Yan Peng(严鹏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(8): 1407

- [7] Zhao Shilu(赵时璐), Zhang Jun(张 钧), Liu Changsheng(刘常升). *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2009, 29(6): 707
- [8] Zhao Shilu(赵时璐), Zhang Jun(张 钧), Liu Changsheng(刘常升). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2009, 34(9): 15
- [9] Thomas R, Davide G S, Valeriu C *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2011, 20(15): 4821
- [10] Zhao Shilu(赵时璐), Zhang Jun(张 钧), Chen Weihua(陈卫华) *et al.* *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*(真空科学与技术学报)[J], 2013, 33(3): 214
- [11] Zhang Yanxia(张艳霞), Yan Yong(闫 勇), Li Shasha(李莎莎) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(10): 2107
- [12] Fox-Rabinovich G S, Yamamoto K, Kovalev A I *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(10): 2015
- [13] Zhao Shilu(赵时璐). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2010: 64
- [14] Chang Y Y, Wang D Y, Hung C Y *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 200(5-6): 1702
- [15] Yang S M, Chang Y Y, Lin D Y *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(10): 2176
- [16] Chang Y Y, Yang S J, Wang D Y *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201(7): 4209

Microstructure and Mechanical Properties of Ti-Al-Zr-Cr-N Bilayer Films Deposited by Multi-arc Ion Plating

Zhao Shilu¹, Zhang Zhen², Zhang Jun¹, Wang Shuanghong¹, Zhang Zhenggui¹

(1. Shenyang University, Shenyang 110044, China)

(2. BMW Brilliance Automotive Ltd, Shenyang 110143, China)

Abstract: The (Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N and CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N four-component bilayer nitride films were deposited on cemented carbide (WC-8%Co) substrates by a multi-arc ion plating technique using the combined Ti-Al-Zr alloy and pure Cr targets. The morphology, composition and crystalline structure of two bilayer films were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy disperse X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Scratch test and Vickers microindentation were used to compare the mechanical properties of the two bilayer films. It is shown that the two prepared bilayer films are still the TiN (B1-NaCl) face-centered cubic structure. The cross-sectional morphologies are typical columnar crystal structures. As the bias voltages vary from -50 to -200 V, the mechanical properties of the two bilayer films are better than those of the (Ti, Al, Zr, Cr)N monolayer films and almost close to those of the Ti-Al-Zr-Cr-N gradient films. The microhardness of the (Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N bilayer film (max. HV_{0.01} 41 GPa) is higher than that of the CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N film. However, the adhesive force of the CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N bilayer film is superior to that of the (Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N film (all > 200 N).

Key words: multi-arc ion plating; (Ti, Al, Zr)N/(Ti, Al, Zr, Cr)N; CrN/(Ti, Al, Zr, Cr)N; microhardness; adhesive force

Corresponding author: Zhao Shilu, Ph. D., Associate Professor, College of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, P. R. China, Tel: 0086-24-86783575, E-mail: zhaoshilu@sina.com