doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.01.004

CrAITiN 及 CrAITiSiN 纳米多层复合涂层的 制备及力学性能*

付酮程^a,闫少健^a,田灿鑫^a,杨 兵^b,黄志宏^a,付德君^a (武汉大学 a. 物理科学与技术学院 b. 动力与机械学院,武汉 430072)

摘 要:以金属 Cr 和 AlTi 合金为靶材料,在沉积过程中引入 SiH4 气体,用自行设计的多靶阴极电弧离子 镀系统在单晶硅和硬质合金衬底上沉积了 CrAlTiN 和 CrAlTiSiN 硬质涂层。通过 X 射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)分析涂层的组织和形貌,结果表明:衬底偏压和反应气体流量对膜层的力学性能有较大影响, 在优化条件下得到 CrAlTiN 涂层的硬度为 29 GPa。且 CrAlTiSiN 涂层为 CrSiN 和 AlTiSiN 组成的纳米多 层复合涂层,随着 SiH4 流量的增加,薄膜中的硅含量明显增加,在优化条件下,涂层的显微硬度达到 37 GPa, 摩擦因数为 0.58。刀具涂层检测试验表明,涂覆 CrAlTiN 涂层的铣刀使用寿命可提高 3 倍,而 CrAlTiSiN 涂层较 CrAlTiN 涂层还会进一步提高刀具使用寿命。

CrAITIN and CrAITISIN Nanocomposite Coatings Deposited by Multi-arc Plasma Deposition

FU Tong-cheng^a, YAN Shao-jian^a, TIAN Can-xin^a, YANG Bing^b, HUANG Zhi-hong^a, FU De-jun^a (a. School of Physical Science and Technology, b. School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract: CrAITiN and CrAITiSiN nanocomposite coatings were synthesized on cemented carbide and Si substrate through a home-made cathodic multi-arc plasma deposition system with Cr and AlTi alloy targets. The structural characteristics, morphology were obtained by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM). Results show that the bias voltage and flow rate of reactant gas significantly affect mechanical properties of the films, and the microhardness of CrAITiN reaches 29 GPa at optimized conditions. The CrAI-TiSiN coatings consisting of multilayer composite with CrSiN and AlTiSiN from the figures of XRD patterns and TEM morphologies. With the increase of SiH₄ flow rate, the content of Si elevats and the microhardness reaches the 37 GPa with fricition coefficient of 0.58 at the most optimized parameters. The cutting experiment illustrated that the milling cutter with CrAITiN coatings is three times longer than that of common tools, while the CrAITiSiN coatings can further improve the working life the cutter compared with the CrAITIN.

Key words: multi-arc; CrAlTiSiN; nano-multilayer; microhardness; friction coefficient

0 引 言

先进制造业对机械加工的精度和速率提出了

越来越高的要求,需要开发适用于数控机床切削刀 具的表面涂层,相比于 TiN 及 TiSiN^[1]在刀具行业

收稿日期: 2012-10-29; 修回日期: 2013-01-11; 基金项目: *科技部国际合作项目(2011DFR50580); 中国博士后科学基金会项目 (2011M501229)

作者简介: 付酮程(1988-), 男(汉), 河南信阳人, 硕士生; 研究方向: 等离子体沉积超硬涂层

网络出版日期: 2013-01-14 11:44; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130114.1144.001.html

引文格式: 付酮程, 闫少健, 田灿鑫, 等. CrAlTiN 及 CrAlTiSiN 纳米多层复合涂层的制备及力学性能 [J]. 中国表面工程, 2013, 26 (1): 20-26.

上耐磨及耐腐蚀性能的不足,CrAlTiN^[2]、AlTiN^[3] 等具有高硬度、抗摩擦磨损和抗氧化性能的多元化 合物涂层受到广泛关注。自从 Veprek^[4-5] 成功制 备超硬 nc-TiN/a-Si₃H₄ 涂层以来,多元化合物及 其多层复合涂层成为硬质涂层研究的一个热点。 在四元化合物的复合涂层或五元化合物涂层方面, CrAlTiN、AlTiSiN 和 TiSiCN^[6]涂层均拥有较低的 摩擦因数和超过 30 GPa 的显微硬度。文中尝试 在 TiSiN 基础上,用多弧离子镀方法制备复合 CrAlTiN 和 CrAlTiSiN 涂层,研究衬底偏压、气 体流量对涂层显微组织和力学性质的影响。

1 试验方法

用自行设计的 Cr 靶和 AlTi 合金靶(试验选 用原子数分数为 67:33 的靶材, SeogYoung-Yoon^[7]等人曾使用原子数分数为 1:1 的 AlTi 靶材来研究 AiTiN 薄膜的力学性能)相对放置的 八靶沉积系统在 SiH₄ 及 N₂ 氛围中制备 CrAlTi-SiN 涂层,试验所用衬底材料为 Si(111)、表面抛 光处理的 YT14 硬质合金及超细晶硬质合金 铣刀。

在工艺处理上,将各种衬底材料分别放入加 清洗剂的去离子水中超声波清洗,并用无水乙醇 脱水吹干后安装在工件架上。硬质合金基片等 装炉后,抽真空并对真空室加热除气。在等离子 体清洗环节,首先在 2 Pa 气压、-800 V 偏压和 80%占空比条件下对工件辉光清洗 0.5~1 h 以 保证衬底表面清洁;在 2×10⁻² Pa 气压、-800 V 偏压和 80%占空比下对工件进行 Cr³⁺ 轰击以增 强涂层附着力。在沉积过程,采用 CrN 过渡层及 CrSiN/AlTiSiN 的梯度结构,衬底偏压为-200 V (80%占空比), 靶电流控制在 70 A, 炉温保持在 300 ℃,过渡层 CrN 和膜层的沉积时间分别为 10 min和 30 min。试验调节氩气和硅烷混合气 体的流量变化范围为 0~230 mL/min,两种气体 的流量比例控制在9:1,并通入氮气使沉积气压 保持在 3.3 Pa。

制备 CrAlTiN 涂层的方法参见文献[8],其 基本过程为:衬底处理、抽真空、加热除气、等离 子体清洗和多弧离子镀涂层沉积。

用 Bruker - axs D8 adanced X 射线衍射仪 (XRD)和 JEOL JEM 2010 透射电镜分析 CrAlTiSiN 涂层的晶体结构,元素成分用 EDAX 7000 及

KRATOS XSAM800 电子仪测得。用 HX-1000 显微硬度计测量 CrAlTiN 以及 CrAlTiSiN 涂层 硬度,载荷为 50 g,为了确保测量的精确性,每个 样品取 10 个点进行测试,取平均值。摩擦磨损 用 MS-T3000 球盘测试仪测得,测试温度 30 ℃, 相对湿度 70 %,对磨材料为 Φ 3 mm 氮化硅球,球 盘载 荷为 5 N,以 0.02 m/s 速度滑 动并持续 80 min,测试期间记录摩擦因数。用 FTSS2-S4L-3D型台阶仪测量薄膜厚度和凹坑深度,通过薄膜 厚度计算出沉积速率,通过凹坑深度计算磨损 量。涂层的附着力采用配备有声信号探测器以及 布氏金刚石压头的 WS-2002 划痕仪检测,划痕速 度为 2.8 mm/min,加载力以 50 N/min 的速度从 0 N增至 90 N。

涂层的刀具试验使用直径为 ϕ 6的直柄立铣 刀,用 NB-800A 型立式加工中心机床检测,切削 材料为 40Cr/200HB-220HB 钢材,切削速度 V 为 120 m/min,进给量 f 为 1 274 mm/min。

2 结果与讨论的显微镜

2.1 CrAITiN 涂层

CrAlTiN 涂层的组织结构及 XPS 成分表征 等研究已在文献[9]中有过详细表述,文中主要 研究偏压对 CrAlTiN 涂层显微硬度的影响,以期 为 CrAlTiSiN 涂层的偏压参数提供依据。

图 1 给出了在沉积时间 30 min 不变的情况 下,CrAlTiN 涂层的显微硬度随衬底偏压的变化 关系。在偏压较低时,涂层显微硬度随偏压上升 而显著提高,在-200 V 时涂层硬度高达 29 GPa;



图 1 CrAlTiN 涂层显微硬度随偏压的变化

Fig. 1 The microhardness of CrAlTiN coating as a function of bias voltage

而进一步增加偏压导致显微硬度下降,这一结果 与 Cheng-Hsun Hsu^[10]等试验数据一致。一般 认为,较高的沉积偏压会导致二次溅射增强从而 使得薄膜逐渐变薄;同时高能离子溅射也会促使 应力积累^[11],进而降低硬度。涂层中 Ti、Al、Cr 元 素的存在和含量由 X 射线能谱确定,CrAlTiN 的 典型 EDS 谱如图 2 所示。不同偏压对 CrAlTiN 薄膜结构的影响及 XPS 分析在文献[12]的工作 中已详细描述过,在后续的 CrAlTiSiN 涂层制备 试验中,均以-200 V 为最优衬底偏压。



图 2 CrAlTiN 的典型 EDS 图 Fig. 2 The typical EDS spectrum of CrAlTiN films

2.2 CrAITiSiN 涂层

图 3 是 SiH₄ 流量为 23 mL/min 时 CrAlTi-SiN 薄膜的 SEM 截面形貌图,从图中可以看到膜 层厚度约为 1.5 μ m,衬底为 YT14 硬质合金,截 面为典型的柱状纳米晶。



图 3 SiH₄ 流量为 23 mL/min 时 CrAlTiSiN 薄膜的 SEM 截面形貌

Fig. 3 The cross–section of SEM morphology with the SiH $_{\rm 4}$ flow rate of 23 mL/min

关于薄膜结构的表征,图 4 是 CrAlTiSiN 涂 层的 XRD 谱,主要是多晶 TiN 和 CrN,其中 TiN 的结晶取向有(111)、(200)、(220)和(311),CrN 出现了(111)、(200)和(220)的衍射峰。这些衍 射峰在较低 SiH4 流量下制备的样品中比较明 显,随着 SiH4 流量的增加,衍射强度逐渐降低并 展宽,表明 Si 的掺入使得晶粒尺寸变小。衍射试 验没有观察到硅的氮化物,说明硅的氮化物可能 以非晶形式存在。图中也没有观察到明显的 AlN 或 Al 的衍射峰,并且观察到 TiN 衍射峰相 对于标准峰发生了位移,这可能是 Al 部分存在 于 TiN 晶格中形成饱和固溶体^[13]的缘故。

图 5 为 23 mL/min 的 SiH₄ 流量下制备的 CrSiN/AlTiSiN 涂层的 TEM 截面图和其对应的 选区电子衍射(SAED)图,图中呈现明显的分层 交替结构。质厚衬度表明颜色较深部分为 CrSiN,



图 4 不同气体流量下制备的 CrAlTiSiN 的 XRD 图 Fig. 4 XRD patterns of CrAlTiSiN films versus different SiH₄ flow rate.



图 5 CrSiN/AlTiSiN 涂层的 TEM 图及对应选区电子衍 射图

Fig. 5 The cross-sectional TEM image and SAED pattern of CrSiN/AlTiSiN nanomultilayer 颜色较浅部分为 AlTiSiN,复合膜层调制周期约 为 20.3 nm。对应的 SAED 衍射图谱中有 TiN 的(111)、(200)、(220)和(311)衍射环,与 XRD 结果一致。未能观察到 CrN 的衍射图样是因为 TiN 的衍射环与 CrN 的衍射环基本是重叠的。

图 6 给出 10 mL/min 硅烷流量下涂层各元 素的 XPS 能谱。其中 Cr2p 光谱包含了两个主 峰,575.5 eV 和 576.9 eV 分别对应 Cr-N 键和 Cr-O键,说明 Cr 元素主要以 CrN 形式存在并伴 有表面 Cr₂O₃ 氧化物产生。金属 Ti 和 Al 的 2p 电子结合状态也表明其主要以氮化物存在并伴 有表层薄膜中 Ti₂O₃、TiO₂ 和 Al₂O₃ 等氧化物产 生。图 6(d)中 N1s 图谱位于 396.2 eV 峰位对应 金属氮化物(MN),位于 399.2 eV 峰位对应不 同金属的氮氧化物(MNO),其峰形的面积比说 明 N 元素主要以金属氮化物存在。图 6(e)的 Si2p 光谱中,99.3 eV 的峰主要来源于衬底的Si-S 键,另一个 101.7 eV 的峰位来源于 Si₃ N₄/Si^[14],因 此可以得出 Si 主要以非晶 Si₃ N₄ 存在,并呈现 CrSiN/AlTiSiN 的复合膜层结构,结果与 XRD 推断吻合。XPS 结果表明 CrAlTiSiN 复合涂层 主要包含各种金属的氮化物、Si 的非晶氮化物 Si₃ N₄ 以及少量单质 Si。

表1是不同 SiH₄ 流量下涂层中元素的原子数分数,随流量的增加,Si 含量呈现线性增加,而 氮、铬、铝、钛的含量没有明显的变化,原子数分数分别处在45.0%~47.2%,29.9%~33.4%, 14.3%~17.3%和 6.7%~7.8%之间。



图 6 硅烷流量为 10 mL/min 时 CrAlTiSiN 涂层各元素的 XPS 图 Fig. 6 XPS spectra for different element of CrAlTiSiN coating at the SiH₄ flow rate of 10 mL/min

表 1 不同气体流量下制备的 CrAITiSiN 的元素成分及其 原子数分数(a/%)

Table 1 Elementary composition and atomic percentage of CrAlTiSiN films concerning varying flow rate (a/%)

SiH4 流量/	元素成分及原子数分数(%)				
$(mL \cdot min^{-1})$	Cr	Ti	Al	Ν	Si
0	29.97	7.75	17.27	45.01	0
2	33.40	6.69	14.32	45.37	0.21
10	30.06	7.57	15.77	46.15	0.44
15	31.23	7.51	15.61	45.01	0.65
23	29.89	7.19	14.85	47.21	0.86

力学性能方面, CrAlTiSiN 薄膜沉积速率随 SiH4 流量的变化曲线如图 7 所示,在SiH4 流量 较低时, 沉积速率随气体流量上升而增大, 在气 流 15 mL/min 时达到 3.8 μ m/h。当进一步增大 SiH4 流量时, 膜层的沉积速率开始降低。图 7 还 给出了涂层显微硬度随SiH4 流量的变化曲线, 在没有硅烷通入时, 得到的CrAlTiN 涂层显微硬 度为 29 GPa。通入SiH4 气体后, 涂层硬度得到 增强, 随着气体流量的提高而呈现单调上升的趋 势, 在气体流量为 23 mL/min 时达到 37 GPa, 此 时涂层中硅的原子数分数为 0.86%。Si 原子的 引入能有效抑制薄膜中晶粒的生长,与 Hall – Petch^[15]关系得出硬度增加的结果一致。



图 7 CrAlTiSiN 涂层的沉积速率和显微硬度随 SiH₄ 流量的变化

Fig 7 The deposition rate and microhardness of synthesized CrAlTiSiN coatings with various SiH₄ flow rate

图 8 给出涂层的摩擦因数和磨损率在硅烷 流量从 0~23 mL/min 的变化情况,对磨材料为 Si₃N₄。随着硅烷流量的增加,摩擦因数从 0.72 降至到 0.58。然而,当流量超过 10 mL/min 时 摩擦因数明显增加,膜层的磨损率与摩擦因数的 变化走势基本一致。

动电位极化测试表明,随着硅含量的增加, CrAlTiSiN薄膜的腐蚀电流密度逐渐降低,表明 材料耐腐蚀性逐渐增强,涂层的耐腐蚀性主要来 源于 Si₃N₄ 非晶过渡层的存在和掺杂硅导致的晶 粒尺寸减小。



图 8 磨损速率及摩擦因数随气体流量的变化 Fig. 8 Variation of wear rate and fricition coefficient versus the flow rate

图 9 是 CrAlTiSiN 涂层附着力相对于 SiH₄流量的变化情况,涂层附着力从SiH₄流量 10 mL/min时所对应的 58 N 增加到 SiH₄ 流量为 23 mL/min 时所相应的 85 N。膜层均显示了高 于 50 N 的良好结合力,这一较好的特性可能源 于 Cr/CrN 过渡层的作用。



图 9 CrAlTiSiN 涂层附着力特性随气体流量的变化 Fig. 9 Adhesive force of CrAlTiSiN coatings with various SiH₄ flow rate

2.3 涂层刀具试验

图 10 为铣刀切削的磨损曲线,在相同的切 削条件下,未镀膜涂层刀具切削 2 m 便崩刃恶 化;而涂覆有 CrAlTiN 涂层和 CrAlTiSiN 涂层 的刀具切削到 6 m 才出现崩刃恶化现象。



图 10 铣刀切削的磨损量随切削距离的变化 Fig. 10 The wear loss of the different coatings as a function of cutting length

图中可以看出,CrAlTiN 涂层可以提高刀具 3 倍以上的使用寿命,而掺 Si 的 CrAlTiSiN 涂层 又进一步提高了刀具的使用性能。

图 11 和图 12 提供了切削过程的切削刃磨损 形貌对比图。



(a) CrAITiN, 2 m cutting length(d) CrArTiSiN, 2 m cutting length

(b) CrAlTiN, 4 m cutting length(c) CrAlTiN, 6 m cutting length(e) CrArTiSiN, 4 m cutting length(f) CrArTiSiN, 6 m cutting length

图 11 切削过程的切削刃磨损形貌对比图

Fig. 11 The comparison of wear morphologies of milling cutter during different cutting process



图 12 未镀膜涂层刀具切削 2 m 时的磨损形貌 Fig. 12 The wear morphology of non-coating cutter with 2 m cutting length

3 结 论

(1) 以金属 Cr 和 AlTi 合金为阴极弧靶材料,用自行设计的多弧离子镀系统制备了 CrAl-TiN 和 CrAlTiSiN 涂层,其结构为纳米复合多 层膜。 (2) 基体偏压对 CrAlTiN 涂层的硬度有显 著影响,在基体偏压为-200 V 时硬度达到最大值 29 GPa。CrAlTiSiN 涂层的附着力均超过 50 N, 硅烷(SiH₄)流量对多弧离子镀制备 CrAlTiSiN 的沉积速率和力学性能有明显影响,在气体流量 为 15 mL/min 时沉积速率达到最大,膜层的显微 硬度随硅烷流量提高而增加,在 23 mL/min 流量 值时达到 37 GPa;涂层的摩擦因数和磨损率在 SiH₄ 流量为 10 mL/min 时分别达到最小值 0.58 和 35.37×10⁻¹⁶ m³/Nm。

(3) 刀具切削试验表明, CrAlTiN 涂层能显 著提高刀具的切削寿命, 而 CrAlTiSiN 涂层还会 进一步提高刀具切削性能。

参考文献

- Shtansky D V, Lobova T A, Fominski V Yu, et al. Structure and tribological properties of WSe_x, WSe_x/TiN, WSe_x/TiCN and WSe_x/TiSiN coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 183, 328-336.
- [2] Yamatomo K, Sato T, Takahara K, et al. Properties of

(Ti, Cr, Al) N coatings with high Al content deposited by new plasma enhanced arc-cathode [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 174-175; 620-626.

- [3] Barshilia H C, Prakash M S, Jain A, et al. Structure, hardness and thermal stability of AlTiN and nanolayered AlTiN/CrN multilayer films [J]. Vacuum, 2005, 77: 169 -179.
- [4] Veprek S, Reiprich S, Li S Z. Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si₃N₄ system [J]. Applied Physics Letters, 1995, 66: 2640-2.
- [5] Veprek S, Niederhofer A, Moto K, et al. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si₃N₄/a- and nc-TiSi₂ nanocomposites with HV=80 to ≥ 105 GPa [J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 133-134: 152-159.
- [6] Shinya Imamura, Haruyo Fukui, Akihiko Shibata, et al. Properties and cutting performance of AlTiCrN/TiSiCN bilayer coatingsdeposited by cathodic – arc ion plating [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202: 820-825.
- [7] Yoon S Y, Kim J K, Kim Kwang Ho, et al. A comparative study on tribological behavior of TiN and TiAlN coatings prepared by arc ion plating technique [J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 161: 237-242.
- [8] Cai Zhihai, Di Yuelan, Zhang Ping, et al. Microstructure and tribological properties of CrTiAlN composite coatings with different chemical compositions deposited by multi-arc -ion plating technology [J]. Plasma Science, 2011, 39: 3149-54.
- [9] Li Xiaoying, Wu Wenwen, Dong Hanshan. Microstructure

characterization of carbon doped CrAlTiN nanoscale multilayer coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205: 3251-9.

- [10] Hsu C H, Chen K L, Lin Z H, et al. Bias effects on the tribological behavior of cathodic arc evaporated CrTiAlN coatings on AISI 304 stainless steel [J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 3825-9.
- [11] Davis C A. A simple moderl for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment [J]. Thin Solid Films, 1993, 226(1): 30-34.
- [12] Tian Canxin, Yang Bin, He Jun, et al. Structure and tribological properties of CrTiAlN coatings deposited by multi -arc ion plating [J]. Plasma Science and Technology, 2011 (13): 55-60.
- [13] Finster J, Klinkenberg E D, Heeg J. ESCA and SEXAFX investigations of insulating materials for ULSI microelectronics [J]. Vacuum, 1990, 41: 1586-9.
- [14] Zhu Ting, Li Ju. Ultra-strength materials [J]. Progress in Materials Science, 2010, 55: 710-757.
- [15] Zheng J Y, Hao J Y, Liu X Q, et al. Properties of TiN/ TiCN multilayer films by direct current magnetron sputtering [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2012, 45: 095303.

 作者地址:湖北省武汉市珞珈山
 430072

 武汉大学物理科学与技术学院
 Tel: (027)6875 3587

 E-mail: djfu@whu.edu.cn
 430072

2013 焊接国际论坛将在上海举行

由中国机械工程学会及其焊接分会主办的"迈向智慧焊接"国际论坛将于 2013 年 6 月 17 日在上海召开,论坛以促进焊接制造向数字化、智能化方向发展为切入点,大力倡导将多年来焊接经验的显示转化为信息和数字的表述,将单元技术的积累提升到多元、综合的知识集成,由此推动传统的焊接制造向"数字、智能一代"的目标发展,促进我国焊接产业的转型升级。

论坛主要议题包括:① 基于信息与数字技术的焊接制造的构成、特征、属性、评定标准及其工程应 用意义;② 焊接装备数字化与自动化的功能以及关键技术;③ 新一代焊接机器人系统的数字化、智能 化特征;④ 焊接过程质量在线监控和工艺的精量化,焊接信息的传感、分析、处理与应用技术;⑤ 先进 焊接材料制造中的数字化技术与工程应用;⑥ 现代切割技术及其智能化;⑦ 与焊接制造、检测、装备等 的相关信息技术及其应用等。

会议征文:会议的录用论文将由会议专刊全文刊登,并推荐优秀论文在中文核心期刊《电焊机》杂志 2013 年第 5 期正刊出版;论文征集截止日期:2013 年 4 月 30 日。投稿邮箱:bj@toweld.com

联络人:袁俊瑞;电话:(010) 6879 9027; E-mail:yuanjr@cmes.org