

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.05.003

磁控溅射法制备 ZrAlYN 涂层的结构和性能*

鲜广^a, 赵海波^b, 范洪远^a, 王辉^b, 杜昊^a

(四川大学 a. 制造科学与工程学院 b. 分析测试中心, 成都 610065)

摘要: 采用磁控溅射技术在 YG8 硬质合金基体上分别沉积了 ZrAlYN 涂层和 ZrAlN 涂层, 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜以及原子力显微镜研究了 Y 元素的添加对 ZrAlN 涂层微观结构、断口和表面形貌的影响, 同时对 ZrAlYN 和 ZrAlN 涂层的热稳定性和抗高温氧化性能进行了研究; 采用纳米压痕技术对 ZrAlYN 和 ZrAlN 涂层的力学性能进行了比较。结果表明: Y 元素的添加使 ZrAlN 涂层的微观结构发生了明显变化, 从原来的(111)和(200)共同择优取向转变为(200)占主导; ZrAlYN 和 ZrAlN 涂层的断口都呈非柱状结构, 且 ZrAlYN 涂层的表面粗糙度小于 ZrAlN 涂层的; 相比 ZrAlN 涂层, Y 元素的加入使 ZrAlYN 涂层的热稳定性和抗高温氧化性有显著提高; 硬度略有提高, 而弹性模量降低, 因此硬模比高于 ZrAlN 涂层, 这表明 ZrAlYN 涂层具有更好的抵抗塑性变形的能力。

关键词: ZrAlYN; 抗塑性变形; 抗氧化性; 硬度

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2013)05-0012-06

Structure and Properties of ZrAlYN Coating Deposited by Magnetron Sputtering

XIAN Guang¹, ZHAO Hai-bo², FAN Hong-yuan¹, WANG Hui², DU Hao¹

(a. School of Manufacture Science and Engineering, b. The Center of Analysis and Testing, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract: The ZrAlYN and ZrAlN coatings were deposited on YG8 cemented carbide substrate by magnetron sputtering. The X-ray diffraction technique(XRD), scanning electron microscopy(SEM), and atomic force microscopy(AFM) were used to explore the effect of Y addition on the microstructure, cross-sectional morphologies and surface morphologies of ZrAlN coating. Meanwhile, the thermal stability and oxidation resistance of ZrAlYN and ZrAlN coatings to high temperature had also been studied. Additionally, the mechanical properties of ZrAlYN and ZrAlN coatings were measured by nanoindentation technique. The results show that the microstructure of ZrAlN coating is apparently affects by Y element addition. The preferred orientation of ZrAlYN coating is changed to (200), while the ZrAlN coating is (111) and (200) jointly predominant. Both ZrAlYN and ZrAlN coatings are exhibited non-columnar structure; the surface roughness of ZrAlYN is smaller than that of ZrAlN coating. Compared with ZrAlN coating, the thermal stability and oxidation resistance of ZrAlYN coating to high temperature is dramatically enhanced, and the hardness slightly increases, while the elastic modulus decreases for Y element. Thus, the H^3/E^2 of ZrAlYN coating increases and is greater than that of ZrAlN coating, which indicate better plastic deformation resistance of ZrAlYN coating than ZrAlN coating.

Key words: ZrAlYN; plastic deformation resistance; oxidation resistance; hardness

收稿日期: 2013-06-21; 修回日期: 2013-09-10; 基金项目: * “高档数控机床与基础制造装备”重大科技专项(2012ZX04003011); 国家自然科学基金(51275323)

作者简介: 鲜广(1989-), 男(汉), 四川南充人, 硕士生; 研究方向: 刀具表面处理与改性

网络出版日期: 2013-09-26 13:46; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130926.1346.003.html>

引文格式: 鲜广, 赵海波, 范洪远, 等. 磁控溅射法制备 ZrAlYN 涂层的结构和性能 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(5): 12-17.

0 引言

硬质涂层在刀具上的成功应用,开辟了涂层刀具的新时代,表面涂层显著提高切削刀具的使用寿命和加工效率。最早出现的涂层是 TiN,随后则是 CrN、ZrN 等其它过渡族金属氮化物涂层,而现在已经发展到多元复合涂层和纳米涂层。ZrN 涂层与 TiN 涂层相似,属于面心立方结构^[1],呈金黄色,具有高的硬度和耐磨性^[2-3]。但是,当使用温度达到 500~600 °C,ZrN 涂层局部发生氧化,生成疏松的 ZrO₂,并从基体上剥落。因此,ZrN 涂层不能在更高的温度下工作。ZrAlN 涂层是在 ZrN 涂层的基础上添加 Al 元素而形成的,由于 Al 元素的加入,ZrAlN 涂层的抗氧化性被显著提高,使用温度达 800 °C^[4]。Ruan JianLong 等人研究发现,Al 原子固溶于 ZrN 晶格中,产生固溶强化作用,ZrAlN 涂层的硬度也有所提高^[5]。

随着切削加工要求的提高,高速、高温及干式切削逐渐成为主流,这对刀具性能的改善和涂层技术的发展提出了新的挑战。为了满足这种发展要求,涂层材料的多元合金化已成为获得高性能涂层的一个研究和发展方向。钇(Y)作为一种稀土元素,常被用作合金化元素来改善材料的性能。Rojas 等人研究指出,在 CrAlN 中添加 Y 元素可以进一步提高涂层的抗氧化性^[6]。Belous 等人研究表明,在 TiAlN 涂层中添加 0.4%(原子数分数)的 Y 元素,涂层的硬度从 31.4 GPa 提高到 36.5 GPa,硬模比(H^3/E^2)由 0.16 提高到 0.21^[7]。然而,到目前为止,尚未发现有关 ZrAlYN 涂层结构及性能研究的报道。

文中采用磁控溅射技术在 YG8 硬质合金基体上沉积 ZrAlYN 涂层,为了比较,在相同条件下制备了 ZrAlN 涂层,然后分别对涂层的成分、微观结构、断口及表面形貌、高温抗氧化性及力学性能进行了分析与研究。

1 试验材料及方法

试验采用 YG8 硬质合金和单晶硅片 Si(100)作为基体材料,硬质合金在镀膜之前抛光成镜面。试验所用设备为四川大学和成都真锐涂层科技公司研制的等离子体辅助增强磁控溅射镀膜机,靶材尺寸为 300 mm×100 mm×10 mm,所用靶材有:一个 Zr 靶(纯度 99.99%),一个 Al 靶(纯度

99.99%),两个 Y 靶(纯度 99.99%)。试样经超声波清洗、除油及吹干后放入镀膜机内,试样随夹具一起自转和公转运动,当背底真空抽至 5.0×10^{-3} Pa 开始加热,加热时间为 90 min,随后进行 30 min 刻蚀过程,最后再进行镀膜,镀膜过程的重要参数见表 1。

表 1 镀膜过程中的重要参数

Table 1 Typical parameters of the depositing process

| Parameters | Values |
|---------------------------------|--------|
| Working pressure/Pa | 0.35 |
| Flow ratio/(N ₂ :Ar) | 1:5 |
| Substrate bias voltage/V | -40 |
| Substrate temperature/°C | 450 |
| Deposition time/min | 240 |
| Zr target power/kW | 3.2 |
| Al target power/kW | 3.2 |
| Y target power/kW | 0.8 |

采用日本 Hitachi 公司的 S-4800 扫描电子显微镜观察涂层的断口形貌,并用其附带的 X 射线衍射能谱仪分析膜层的元素及其含量;采用荷兰 Philips 公司出品的 X'pert 型 X 射线衍射仪分析涂层的微观结构;采用美国 Veeco 公司的 NanoScope MultiMode Explore 型原子力显微镜观察膜层表面形貌;采用美国 Agilent 公司的 Nano Indenter XP 纳米硬度计检测涂层的硬度和弹性模量。

2 试验结果与讨论

2.1 涂层的成分及厚度

ZrAlN 和 ZrAlYN 涂层的成分和厚度见表 2,从表中可以看出,ZrAlN 涂层和 ZrAlYN 涂层的 N 元素含量非常接近。在 ZrAlN 涂层中,Al 元素的含量明显高于 Zr 元素,这是因为 Al 与 Zr 两种材料本身的溅射效率不同。由于 Al 的原子质量和熔点都比 Zr 小,因此在相同的工作压强和溅射输入功率下,氩离子轰击 TiAl 靶材时 Al 原子比 Zr 原子更容易被溅射出来,所以 Al 的溅射产额高于 Zr。在 ZrAlYN 涂层中,Y 的原子数分数为 5.12%,Zr 含量基本不变而 Al 含量降低,这可能是由于 Zr、Al、Y 3 种元素竞争生长的结果。

此外,从表中可知,ZrAlYN涂层的厚度大于ZrAlN涂层,这一方面是因为沉积速率与溅射靶的输入功率正相关,沉积ZrAlN时靶的溅射总功率小于沉积ZrAlYN时溅射靶的总功率;另一方面,在薄膜的生长过程中,第三合金元素(Y元素)的加入将对涂层原来的生长方式有一定干扰作用,Belous等人指出在TiAlN中加入1.0%的Y元素,涂层的生长速率由原来的 $12\ \mu\text{m}/\text{h}$ 增加到 $13\ \mu\text{m}/\text{h}$,这表明Y元素的加入将促进涂层的生长^[7]。由此可知,涂层厚度的变化与溅射时总功率的大小和合金化元素都有关系。

表2 ZrAlN和ZrAlYN涂层的成分和厚度

Table 2 Composition and thickness of ZrAlN and ZrAlYN coatings

| Coating | Composition/a% | | | | Thickness/ μm |
|---------|----------------|-------|------|-------|--------------------------|
| | Zr | Al | Y | N | |
| ZrAlN | 19.10 | 27.91 | | 52.99 | 2.6 |
| ZrAlYN | 19.73 | 20.99 | 5.12 | 54.16 | 3.5 |

2.2 涂层的物相分析

图1为ZrAlN和ZrAlYN涂层的XRD图谱,从图中可以看出,ZrAlN和ZrAlYN涂层均以面心立方结构的ZrN相(JCPDS 35-0735)存在。图中的各个衍射峰较宽,表明涂层为晶粒很小的纳米晶结构或者非晶结构;由Debye-Scherrer公式分别计算ZrAlYN涂层(200)和(220)晶面的晶粒大小为6.8 nm和4.1 nm。ZrAlN涂层(200)和(111)晶面的衍射峰都比较强;而添加Y

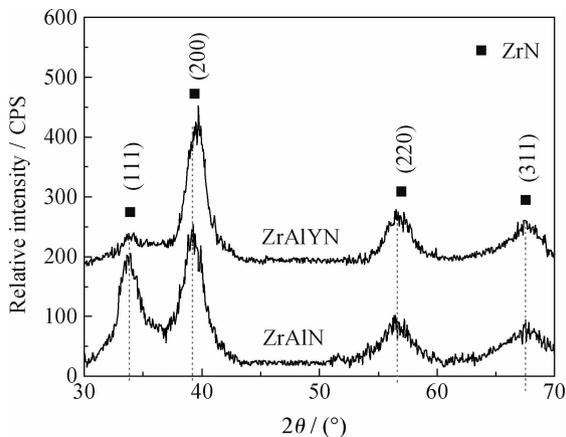


图1 ZrAlN和ZrAlYN涂层的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of ZrAlN and ZrAlYN coatings

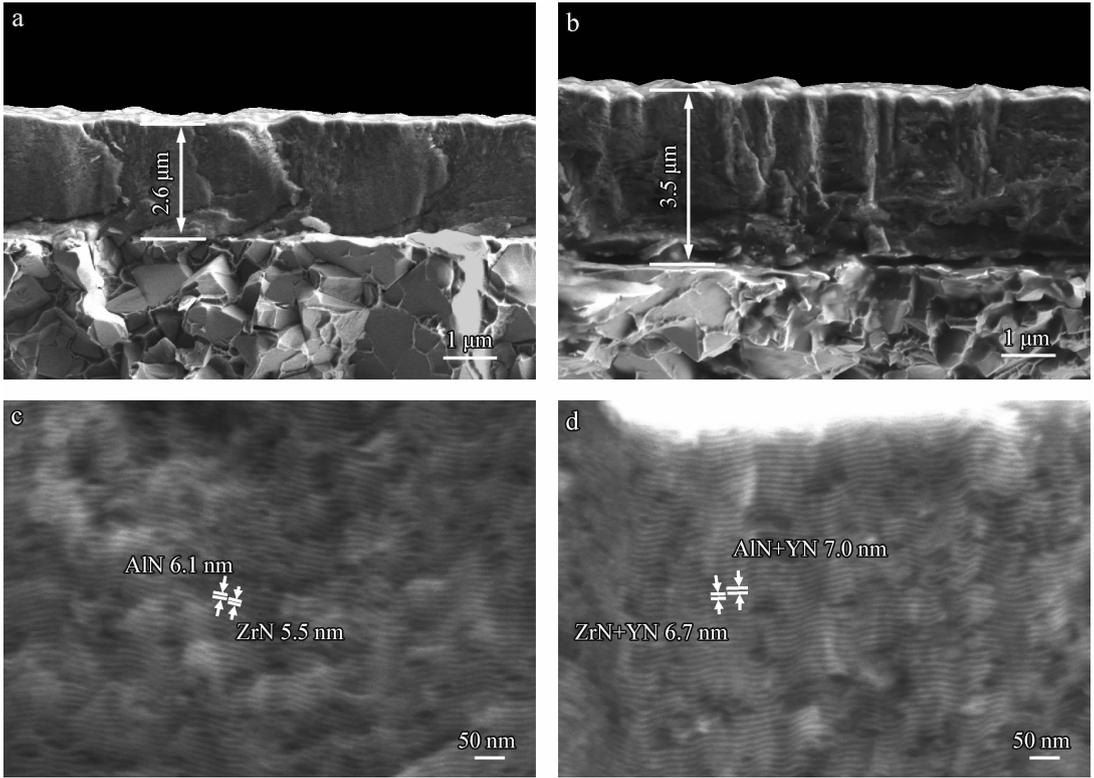
元素后,ZrAlYN涂层(111)面的衍射峰明显降低,(200)、(220)以及(311)峰强基本不变,ZrAlYN涂层以(200)晶面为主。Rojas等人报道了类似的现象,在CrAlN中添加Y元素后,CrAlN涂层择优取向由(220)转变成(200)晶面^[6]。

2.3 涂层的断口形貌

图2为ZrAlN和ZrAlYN涂层的断口形貌,从图2(a)和2(b)中可以看出,ZrAlN和ZrAlYN涂层均为非柱状结构,这是因为在镀膜过程中,样品在镀膜室内随夹具一起做自转和公转二维运动,在公转条件下,涂层不是由一种材料连续生长而成,是由一层层薄的纳米单层交替叠加而成,由于相邻单层的材料不同,在堆积每一单层时,沉积离子或原子将会重新形核,为了降低能量,离子或原子会优先移动到涂层中的凹处形核;另一方面,在多级转动条件下,当样品基体远离靶材时,涂层的生长速率会降低,也就是说沉积离子或原子有更多的时间进行迁移。Panjan等人研究了不同转动条件下涂层的结构变化,指出二级和三级转动下涂层结构相似,呈非柱状结构,一级转动条件下涂层呈明显的柱状晶结构^[8]。ZrAlN和ZrAlYN涂层的纳米单层结构如图2(c)和2(d)所示。从图2(c)可以清楚看到,ZrAlN涂层是由厚度为5.5 nm的ZrN和厚度为6.1 nm的AlN周期交替构成;从理论上分析,ZrAlYN涂层是由ZrN、YN、AlN和YN 4层为一个调制周期循环构成,由于Y靶的溅射功率较小,YN层较薄,不容易从ZrN或AlN层分辨出来,因此ZrAlN涂层大致仍由几个纳米厚度的两层交替而成,如图2(d)所示。

2.4 涂层的表面形貌及粗糙度

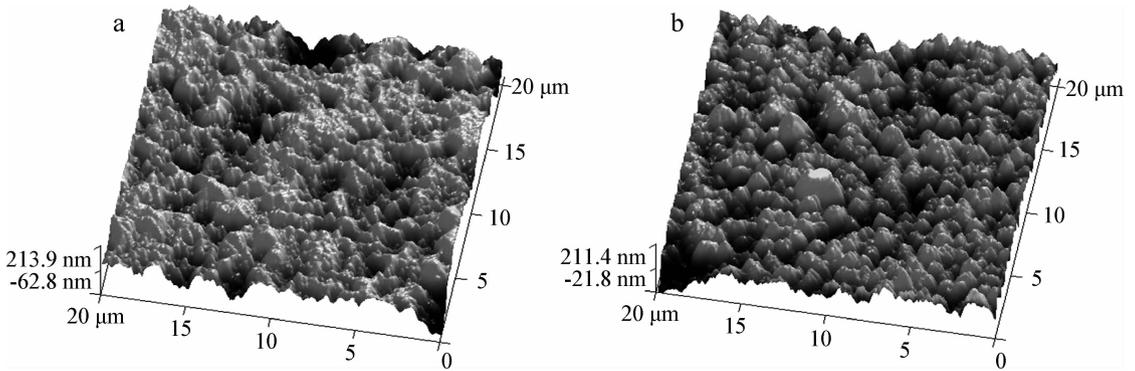
图3为硬质合金基体上沉积的ZrAlN和ZrAlYN涂层的三维表面形貌,可以看出涂层的表面呈起伏不平的蜂窝状,尺寸在几百纳米到微米之间。对比图3(a)、(b)可知,ZrAlN涂层局部某些位置的尺寸比ZrAlYN涂层要小,但整个涂层中存在大尺寸的凹陷;ZrAlYN涂层整个表面较ZrAlN涂层更均匀,表面粗糙度Ra值也较小,为48.9 nm。从图中的纵坐标可知,ZrAlYN涂层在高度方向上的最大起伏较ZrAlN涂层小,这也表明ZrAlYN涂层表面更加均匀。Belous等人在研究TiAlYN涂层时也指出,在涂层中加入Y能够降低涂层的表面粗糙度^[7]。



(a) ZrAlN (b) ZrAlYN (c) Enlargement of (a) (d) Enlargement of (b)

图 2 ZrAlN 和 ZrAlYN 涂层的断面形貌

Fig. 2 Cross section morphologies of ZrAlN and ZrAlYN coatings



(a)ZrAlN, Ra=55.6 nm (b)ZrAlYN, Ra=48.9 nm

图 3 ZrAlN 和 ZrAlYN 涂层的表面 AFM 形貌

Fig. 3 AFM surface morphologies of ZrAlN and ZrAlYN coatings

2.5 涂层的热稳定性及抗高温氧化性能

图 4 为 ZrAlN 和 ZrAlYN 涂层在 1 000 ℃ 大气气氛下保温 2 h 后的 XRD 图谱,从图中可知, ZrAlN 涂层出现了明显的 ZrO₂ 衍射峰,同时在 33°附近位置有 AlN 峰,另外还有一些峰强较弱的 Al₂O₃ 峰,这表明 ZrAlN 涂层在高温条件下先分解成 ZrN 和 AlN 相,随后 ZrN 和 AlN 再分别

先后转变成 ZrO₂ 和 Al₂O₃,并释放出氮气^[10]。然而,在 ZrAlYN 涂层中,只能观察到极其微弱的 ZrO₂ 峰,对应的峰强度不及 ZrAlN 涂层中 ZrO₂ 峰强的 10%,这表明 ZrAlYN 涂层的分解温度被提高,在 1 000 ℃ 条件下,只在表面有极少的 ZrAlYN 转化成 ZrN 和 AlN 并发生氧化。另外发现, ZrAlYN 涂层的原衍射峰 ZrN 也消失,这可能是由于经高温处理后,涂层发生了非晶转化。

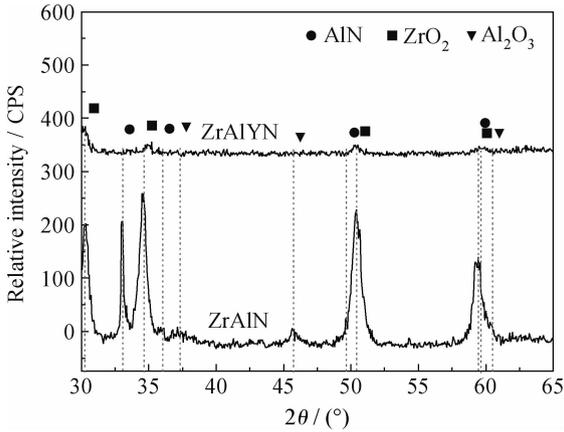
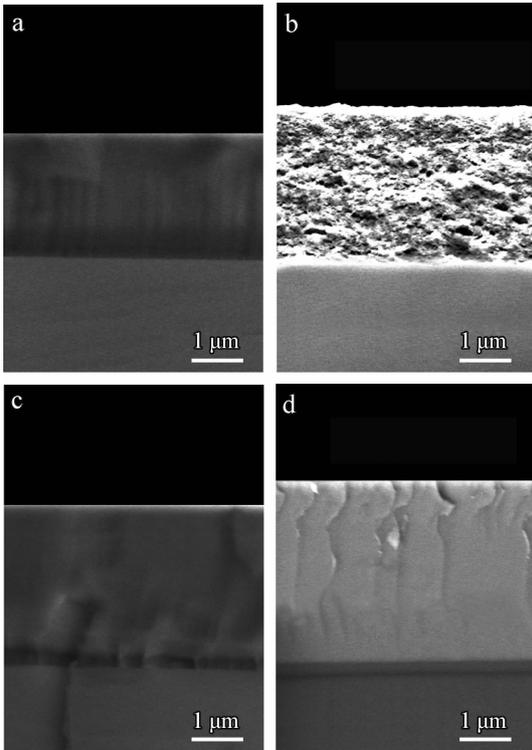


图4 1 000 °C大气气氛下恒温氧化2 h后 ZrAlN 和 ZrAlYN涂层的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of ZrAlN and ZrAlYN coatings after isothermal oxidation at 1 000 °C for 2 h in air atmosphere

图5为在 Si 片上沉积的 ZrAlN 和 ZrAlYN 涂层在 1 000 °C下保温 2 h 前后的断面形貌, 可



(a) ZrAlN, room temperature (b) ZrAlN, treated at 1 000 °C for 2 h (c) ZrAlYN, room temperature (d) ZrAlYN, treated at 1 000 °C for 2 h

图5 1 000 °C大气气氛下恒温氧化前后 ZrAlN 和 ZrAlYN 涂层的截面形貌

Fig. 5 Cross section morphologies of ZrAlN and ZrAlYN coatings before and after isothermal oxidation at 1 000 °C in air atmosphere

以看出 ZrAlN 涂层在热处理前后形貌发生了明显变化, 整个涂层被疏松的氧化物覆盖, 表明 ZrAlN 涂层已严重氧化, 而 ZrAlYN 涂层在热处理前后形貌几乎未改变。结合前面的 XRD 分析可知, ZrAlN 涂层在 1 000 °C 下完全被氧化, 表明 ZrAlN 涂层的抗氧化温度在 1 000 °C 以下; ZrAlYN 则具有很强的热稳定性和抗高温氧化性, 在 1 000 °C 高温条件下仍未被明显氧化。这是因为在高温条件下, Y 在晶界上析出, 阻止外部氧原子的进入和内部金属原子向外扩散^[11]。而且, Y 可以阻碍晶粒在高温下粗化, 提高氧化物的结合力^[12]。Rovere 等人研究也表明, 在 CrAlN 涂层中添加一定量的 Y 之后, 涂层高温分解形成 AlN 的温度和氧化的初始温度都被提高, 并且在 1 200 °C 下处理后, Cr_{0.46}Al_{0.54}N 涂层的晶粒尺寸增大到 100 nm, 而 Cr_{0.42}Al_{0.50}Y_{0.08}N 涂层的晶粒尺寸只有 30 ~ 40 nm^[13]。

2.6 涂层的力学性能

ZrAlN 和 ZrAlYN 涂层的硬度、弹性模量和硬模比见表 3, 表中的硬度和弹性模量值是 6 次测试结果的平均值, 为了降低基体效应的影响, 每次测试时压痕深度控制在涂层厚度的 10% 以内, 最大压入深度为 200 nm。从表中可知, ZrAlYN 涂层的硬度值略大于 ZrAlN 涂层, 而弹性模量却低于 ZrAlN 涂层, 因此 ZrAlYN 涂层的硬模比远大于 ZrAlN 涂层, 这表明 ZrAlYN 较 ZrAlN 涂层具有更好的抵抗塑性变形的能力^[14]。Rovere 等人的研究发现, CrAlN 涂层的硬度随 Y 含量的增加而不断提高, 当 CrAlN 涂层中添加 8% (原子数分数) 的 Y 之后, 涂层的硬度由原来的 31.4 GPa 提高到 38.1 GPa, 而弹性模量几乎保持恒定^[15]。Belous 等人的论文也报道了类似现象, 指出 TiAlYN 涂层的硬度随 Y 的加入而提高^[7]。结合涂层的微观结构结果来看, ZrAlYN 涂层硬度增加是因为 ZrAlYN 的晶体取向发生了变化, (111) 衍射峰强

表 3 ZrAlN 和 ZrAlYN 涂层的硬度、弹性模量和硬模比
Table 3 Hardness, E-modulus and H^3/E^2 of ZrAlN and ZrAlYN coatings

| Coating | Hardness/GPa | E-modulus/GPa | H^3/E^2 |
|---------|--------------|---------------|-----------|
| ZrAlN | 26.4 | 424.3 | 0.10 |
| ZrAlYN | 27.1 | 360.7 | 0.15 |

度明显降低,(200)晶面成为主要晶面。对于面心立方结构晶体,(111)晶面滑移系最多,相对来说,(200)晶面涂层具有更佳的力学性能^[16-17]。另外,Y原子的固溶强化作用也有助于涂层硬度的提高。

3 结论

(1) Y元素的添加,使 ZrAlN 涂层的择优取向发生了明显改变,从原来的(111)和(200)共同占主导转变为(200)占主导。ZrAlN 和 ZrAlYN 涂层的断口均为非柱状结构,ZrAlYN 涂层表面比 ZrAlN 涂层更均匀,表面粗糙度 Ra 值也较小。

(2) Y元素的添加,使 ZrAlN 涂层的热稳定性和抗高温氧化性有显著提高。在 1 000 ℃ 高温条件下,ZrAlN 涂层内部严重被氧化,而 ZrAlYN 涂层只在表面发生了轻微的氧化。

(3) 相比 ZrAlN 涂层,ZrAlYN 涂层的硬度略有提高,而弹性模量下降,因此 ZrAlYN 涂层的硬模比比 ZrAlN 涂层高,这表明 ZrAlYN 涂层具有更好的抵抗塑性变形的能力。

参考文献

[1] Auger M A, Araiza J J, Falcony C, et al. Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique [J]. *Vacuum*, 2007, 81(11/12): 1462-5.

[2] Den J X, Liu J H, Ding Z L, et al. Unlubricated friction and wear behaviors of ZrN coatings against hardened steel [J]. *Materials & Design*, 2008, 29(9): 1828-34.

[3] Den J X, Liu J H, Zhao J L, et al. Friction and wear behaviors of the PVD ZrN coated carbide in sliding wear tests and in machining processes [J]. *Wear*, 2008, 264(3/4): 298-307.

[4] Franz R, Lechthaler M, Polzer C, et al. Oxidation behaviour and tribological properties of arc-evaporated ZrAlN hard coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(8/9): 2337-45.

[5] Ruan J L, Huang J L, Chen J S, et al. Effects of substrate bias on the reactive sputtered Zr-Al-N diffusion barrier films [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200(5/6): 1652-8.

[6] Rojas T C, Mrabet S EI, Dominguez Meister S, et al. Chemical and microstructural characterization of (Y or Zr)-doped CrAlN coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 211: 104-110.

[7] Belous V A, Vasyliov V V, Goltvyanytrya V S, et al. Structure and properties of Ti-Al-Y-N coatings deposited from filtered vacuum-arc plasma [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206(7): 1720-6.

[8] Panjan M, Cekada M, Panjan P, et al. Dependence of microstructure and hardness of TiAlN/VN hard coatings on the type of substrate rotation [J]. *Vacuum*, 2012, 86(6): 699-702.

[9] Tsai D C, Huang Y L, Lin S R, et al. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(4): 1361-7.

[10] Franz R, Lechthaler M, Polzer C, et al. Oxidation behaviour and tribological properties of arc-evaporated ZrAlN hard coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(8/9): 2337-45.

[11] Pint B A. Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect [J]. *Oxidation of Metals*, 1996, 45(1/2): 1-37.

[12] Fox-Rabinovich G S, Yamamoto K, Gershman I S, et al. Nanocrystalline coating design for extreme applications based on the concept of complex adaptive behavior [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(8): 83510-6.

[13] Florian R, Paul H M. Thermal stability and thermo-mechanical properties of magnetron sputtering Cr-Al-Y-N coatings [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2008, 26(1): 29-35.

[14] Leyland A, Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior [J]. *Wear*, 2000, 246(1/2): 1-11.

[15] Florian R, Paul H M. Impact of yttrium on structure and mechanical properties of Cr-Al-N thin films [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2007, 25(5): 1336-40.

[16] Carvalho S, Rebouta L, Cavaleiro A, et al. Microstructure and mechanical properties of nanocomposite (Ti, Al, Si)N coatings [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 398-399: 391-396.

[17] Kutschenj K, Rashkova B, Shen J, et al. Experimental studies on epitaxially grown TiN and VN films [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 516(2/3/4): 369-373.

作者地址:四川省成都市一环路南一段 24 号 610065
 四川大学分析测试中心
 Tel: (028) 8540 5826(赵海波)
 E-mail: zhaohaibocd@sohu.com