

占空比对中频磁控溅射(AI,Ti)N 周期性多层膜组织与性能的影响^{*}

孙丽丽¹, 杨会生², 成 浩¹, 汪爱英¹

(1. 中国科学院宁波材料与技术研究所, 浙江 宁波 315201; 2. 北京科技大学 材料物理与化学系, 北京 100083)

摘 要: 采用 LABVIEW 软件控制 N₂ 气体流量, 辅助中频磁控溅射制备不同占空比的 (Al,Ti)N 周期性多层膜, 分别利用 X 射线衍射仪、场发射扫描电镜、纳米硬度仪研究了 (Al,Ti)N 周期性多层膜的组织结构和力学性能, 研究表明: 不同占空比下的薄膜只存在面心立方结构, 多层膜具有一定的择优取向, 择优取向随着占空比的改变而变化, 当占空比为 50% 时, 薄膜中存在 (111) 和 (220) 两种取向; 多层的结构可以提高薄膜的结合强度和力学性能, 获得的多层膜硬度最高为 33.58 GPa, 临界载荷在 40 N 左右, 磨损情况也得到了明显的提高, 主要是以粘合磨损为主; 氮流量的增加有利于多层膜的性能改善。

关键词: LABVIEW; 多层膜; 中频磁控溅射; 硬度; 择优取向

中图分类号: TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2011)06-0047-06

Structure and Mechanical Performance of (Al,Ti)N Periodical Multilayer Films Deposited by MF Magnetron Sputtering

SUN Li-li¹, YANG Hui-sheng², CHENG Hao¹, WANG Ai-ying¹

(1. Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo, Zhejiang 315201; 2. Department of Material Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract: (Al,Ti)N multilayer films were grown by MF magnetron co-sputtering with LABVIEW software controlling the flow of N₂, the morphologies and mechanical properties of the films were characterized with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and nano-indenter, respectively. The results showed that only coexistence of cubic structures was observed at different duty ratios, (Al,Ti)N multilayer films showed the preferred orientation of crystals and the preferred orientation vary with duty ratios, when the duty ratio was 50%, (111) peak and (220) peak turned to be stronger. The mechanical properties and adhesion between the film and the substrate were enhanced because of the multilayer structure. The hardness was reached to 33.58 GPa and the critical load was around 40 N, meanwhile, the wear of multilayer films was obviously improved too, which are bonded in the course of wearing. The performance of multilayer films got better with the increase of N₂ flow.

Key words: LABVIEW; multilayer films; MF magnetron sputtering; hardness; preferred orientation

0 引 言

随着科学技术及工业生产的迅猛发展, 传统涂层(如单元、二元涂层, 单层膜等)性能已不能完全适应工业生产的要求。目前, 刀具涂层已由最初单一的 TiN、TiC 涂层, 发展为 TiC-Al₂O₃-TiN 多层复合涂层和 TiCN、TiAlN 等多元复合涂层^[1]。而 TiAlN 薄膜则是在 TiN 薄膜基础上发展起来的一种综合性能更为优良的超硬膜, 目前已成为膜层研究的重点课题之一。提高 (Al,

Ti)N 涂层的铝含量后, 有利于改善刀具的性能, (Al,Ti)N 基的多元膜、复合膜、纳米多层膜将会把膜层研究推上新的高度^[2]。

目前制备 (Ti, Al)N 硬质涂层的方法很多, 如阴极弧离子镀^[3], 弧过滤沉积^[4], 还有应用广泛的射频磁控溅射技术^[5], 直流磁控溅射^[6]。文中采用中频反应磁控溅射技术, 通过 LABVIEW 软件控制 N₂ 流量, 用 Al₆₇Ti₃₃ 合金靶溅射在高速钢 (W18Cr4V) 上沉积不同占空比的周期性多层薄膜, 研究了占空比的不同对其结构、表面形貌及力学性能的影响。此沉积方法极大地提高了 (Al,Ti)N 的力学性能, 对进一步研究 (Al,Ti)N

收稿日期: 2011-08-16; 修回日期: 2011-11-02

基金项目: * 浙江省宁波市自然科学基金项目(2009A610034)

作者简介: 孙丽丽(1984—), 女(汉), 安徽濉溪人, 工程师, 硕士。

多层膜提供了科学的试验依据

1 试验方法

采用中频磁控溅射法制备(Al,Ti)N薄膜,沉积过程中基片自转速度为30 r/min。质量流量计控制氩气流量,LABVIEW软件控制氮气流量,工作气体为纯度99.99%氩气,反应气体为纯度99.99%氮气,溅射工作气压为 2.9×10^{-1} Pa。

选用高速钢(W18Cr4V)作为基体,所有试样的沉积面先经过砂纸打磨和抛光,然后在无水乙醇和丙酮中先后用超声波清洗10 min,吹干后固定在基片架上。为清除样品表面的水、碳、氢等吸附物,增加薄膜与基体的结合力,反应沉积前在样品上施加偏压对基片进行等离子体轰击。

基体加热至200℃,为了进一步增加薄膜与基体的结合力,减少应力,首先在基体上沉积过渡层,过渡层的沉积顺序及参数分别为:Cr层,直流电流5 A,沉积时间5 min;CrN梯度层,其中 N_2 流量变化为0~12 mL/min,沉积时间10 min;CrN层, N_2 流量12 mL/min,沉积时间10 min。然后溅射AlTi合金靶1 h,AlTi合金靶的溅射电流为2 A,氩气流量为45 mL/min,选取 N_2 流量分别为4 mL/min和8 mL/min并进行周期性变化,其中,氮气流量为8 mL/min时的镀膜时间为 T_{on} ,氮气流量为4 mL/min时的镀膜时间为 T_{off} 。在每个周期中保持氮气流量恒定,通过改变 T_{on} 和 T_{off} 制备不同占空比的(Al,Ti)N样品,具体试验参数如表1所示。

表1 不同占空比下的试验参数

Table 1 Experimental parameters with different duty ratios

占空比/ %	T_{on}/s	T_{off}/s	$N_{2max}/$ (mL/min)	$N_{2min}/$ (mL/min)	周期数
100	600	0	8	4	6
50	300	300	8	4	6
20	120	480	8	4	6

样品的X射线衍射(XRD)试验在理学D/Max-RB转靶X射线衍射仪(Cu靶, $\lambda=0.154$ nm,电压为40 kV,电流150 mA)上进行;用美国Hysitron公司的Triboindenter测量薄膜的硬度;型号为Supza55场发射扫描电镜(SEM)观察薄膜的截面形貌;UMT显微力学测试仪测量样品的摩擦因数。结合力在MFT-4000多功能材

料表面性能试验机上测得,压头为锥角120°,尖端半径0.2 mm的金刚石,加载速率50 N/min,加载力70 N,划痕长度5 mm。

2 试验结果及分析

2.1 薄膜的形貌

不同占空比下的(Al,Ti)N薄膜的断面形貌如图1所示。从图中可以看出,当占空比为100%时(图1(a)),生成的薄膜比较均匀平滑,没有分层,薄膜与基体结合较好。当占空比为50%(图1(b))和20%(图1(c))时,可以观察到明显的周期性分层,层与层之间的界面比较清晰,均表现为多层膜。

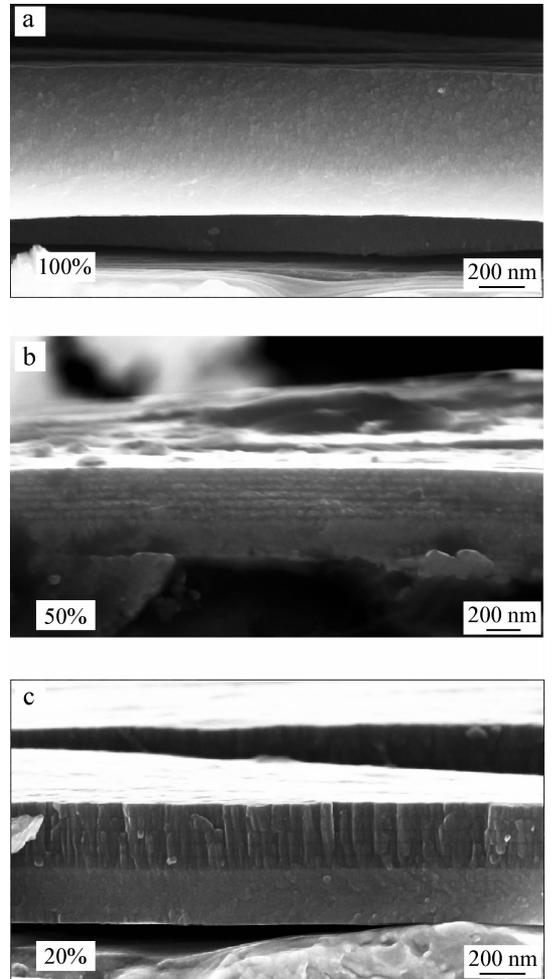


图1 不同占空比下的AlTiN薄膜的截面形貌

Fig. 1 Section micrograph of AlTiN films grown with different duty ratios

薄膜呈岛状生长,形核生成点多,无论是过渡层还是(Al,Ti)N层生长都很均匀致密,其中

占空比为 50% 时, (Al, Ti)N 薄膜的柱状结构生长被有效地打断, 占空比为 20% 时, 氮流量较高的一层时间为 120 s, 未能有效地打断薄膜的柱状生长, 因此在截面形貌上表现出了明显的柱状生长结构, 相对 50% 的截面形貌, 层与层之间的界面也趋于模糊。

2.2 薄膜的结构

在理学 D/Max-RB 转靶 X 射线衍射仪上测量样品的 XRD, 如图 2 所示。

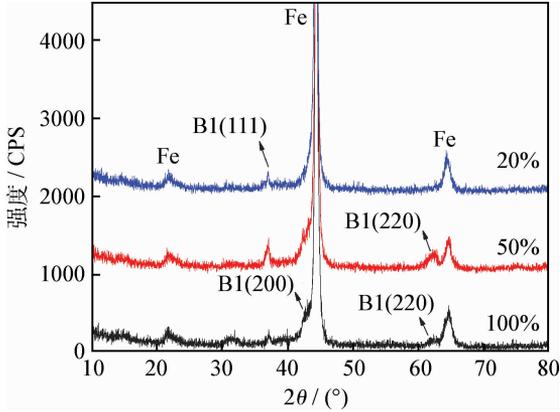


图 2 不同占空比下的 (Al, Ti)N 薄膜的 X 射线衍射谱
Fig. 2 XRD patterns of the (Al, Ti)N films grown at different duty ratios

从图 2 中可以看出: 不同占空比下的 (Al, Ti)N 薄膜都存在类 TiN 面心立方 (B1 型) 结构, 且 TiN 的衍射峰不仅出现了 (111) 密排面, (220) 和 (200) 的衍射峰也非常明显, 其中 TiN₂₀₀ 以肩峰的形式出现在基体 Fe_{e110} 衍射峰的低 2θ 角侧, 这是由于 Al 的引入改变了各晶面的晶面能, 同时引起晶格畸变, 产生畸变能, 择优取向发生改变^[7]。且随着占空比的增加, (200) 峰强度逐渐增强, 这是因为随着占空比的增加, 氮流量也在增大, 吸附原子的迁移率降低, 而具有高表面能的 (200) 晶面台阶密度高, 且距低能格点扩散距离较小, 有利于晶体沿 (200) 晶面择优生长。从图中还可以看出, 衍射峰具有不对称性, 这可能是涂层结构周期变化的结果。

表 2 是 TiN 的晶体学和性能参数, 可见 TiN 为面心立方结构, 其晶格常数 $a=0.424$ nm, 表 3 所示为 (Al, Ti)N 面心立方结构 (B1 型) 晶格常数的变化。与 TiN 相比晶格常数降低, 这是因为 Al 原子占据了 Ti 原子的位置, 引起晶格面间距减小, 从而导致晶格常数的降低, 反映在衍射峰

上就是衍射峰的位置向高角度偏移^[8], 通过 X 射线衍射谱与标准 PDF 卡片对比, 可以发现 TiN 的衍射角度发生右移。但涂层点阵仍具有 δ-TiN 的面心立方结构 (B1 型)。

表 2 TiN 的晶体学和性能参数
Table 2 Physical data of TiN

样品名称	结构	晶格常数 /nm	体积弹性模量/GPa	硬度 /HV
TiN	立方	0.424	288	2000

表 3 不同占空比下的 (Al, Ti)N 的晶格常数

Table 3 The Lattice parameters of (Al, Ti)N with different duty ratios

占空比/%	100	50	20
晶格常数/nm	0.4202	0.4228	0.4211

根据课题组研究显示^[9], 经透射电镜观察, 每层的衍射花样中均有彼此相连的衍射斑点, 说明存在很细小的纳米晶粒, 同时在衍射花样中, 有非晶特有的漫散衍射晕环, 说明也有非晶存在, 多层薄膜包含不同氮含量的交替多层, (Al, Ti)N 纳米晶包裹在非晶中形成复合结构, 其中, 氮含量较低层的纳米晶含量较少。

2.3 薄膜的硬度

(Al, Ti)N 薄膜硬度如图 3。当占空比 100% 时, 沉积得到的 (Al, Ti)N 单层膜硬度最小为 30.03 GPa, 而当占空比为 50% 时, 薄膜的硬度最高达到 33.58 GPa。

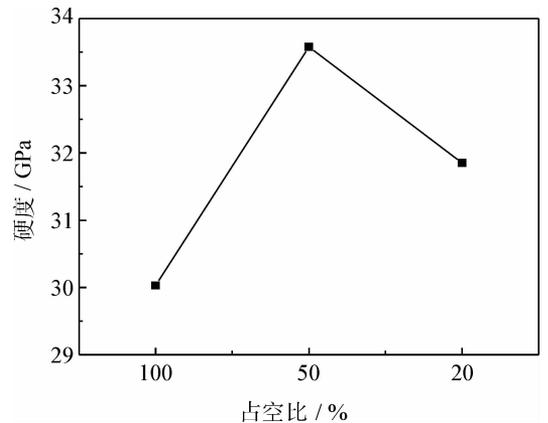


图 3 不同占空比下的 (Al, Ti)N 薄膜的硬度
Fig. 3 Hardness of (Al, Ti)N films with different duty ratios

通过分析 XRD 衍射谱,发现(Al,Ti)N 多层膜主要有(111)和(220)两种取向,不同占空比的(Al,Ti)N 多层膜存在着择优取向上的差异,当占空比为 50%时,(111)和(220)衍射强度都最强,薄膜表现出了最优越的硬度。这是因为多层膜有较多的界面,有效阻止裂纹扩展或阻挡了位错运动,提高韧性和硬度^[10]。此时薄膜的晶体性较强,有良好的择优取向,表现出了最高的硬度。此后,随着占空比的降低,硬度也随之降低,这是因为占空比降低,层与层间的分界趋于模糊,界面作用减弱,硬度也随之降低。因此,(Al,Ti)N 多层膜硬度的变化是择优取向与界面共同作用的结果。

2.4 薄膜的摩擦性能

在 UMT 显微力学测试仪上进行磨损试验,摩擦副为 $\Phi 3.175$ mm 的 Si_3N_4 球,载荷 10 N,磨损时间 10 min 时,测得摩擦因数如图 4 所示。可以看出,薄膜的摩擦因数随着占空比的降低而增加,这是因为,占空比降低,N 含量也在降低,使得薄膜的金属性不断增强,从而导致了摩擦因数呈上升趋势^[11]。

从图 5 中可以看出,当占空比为 100%时,摩擦因数有较大的波动,降低占空比,摩擦因数随着时间的变化相对稳定,但磨损过程都存在着明

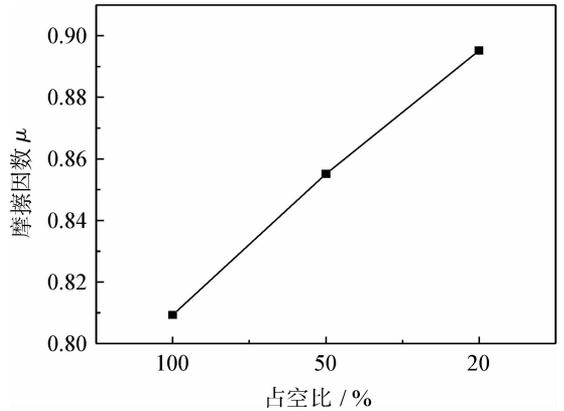


图 4 不同占空比下摩擦因数的变化

Fig. 4 Friction coefficient with different duty ratios

显的磨合阶段和稳定的磨损阶段。

占空比为 100%时,对应的磨损量照片如图 6(a),可以看到片状磨屑和磨痕边的剥离迹象,说明发生了剥层磨损,导致摩擦因数波动很大;而占空比为 50%时,摩擦因数较稳定,观察磨痕表面形貌照片图 6(b),发现其磨痕两边有轻微剥落迹象,但磨痕底部较光滑且没有明显磨屑,没有出现膜层剥落痕迹,说明薄膜与基体的结合力较高;占空比为 20%时,也未观察到明显的剥落痕迹,因此可以证实多层膜具有比单层膜更优异的结合强度。

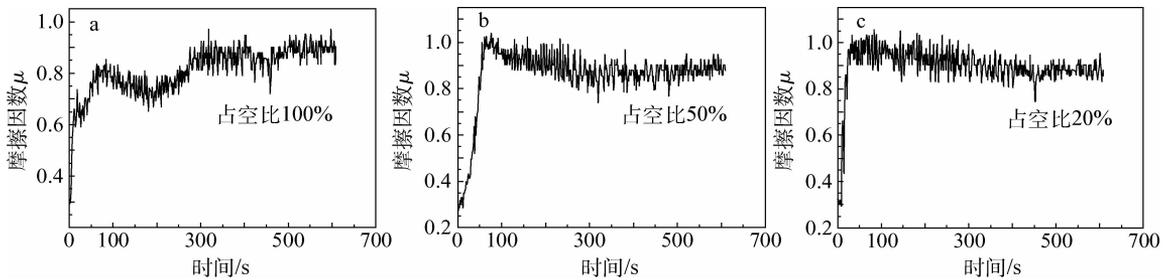


图 5 不同占空比下的摩擦因数随时间变化曲线

Fig. 5 The variation of Friction coefficient with times of different duty ratios

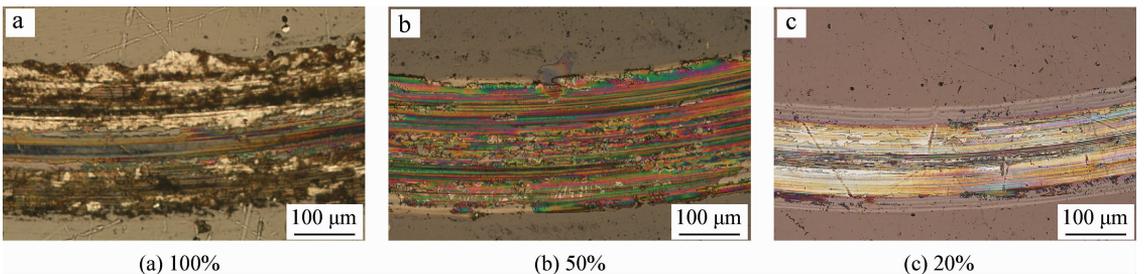


图 6 不同占空比下的磨损表面形貌显微照片

Fig. 6 Optical wear tracks of films with different duty ratios

增加放大倍数继续观察磨损量的显微照片,结果如图 7 所示,从图中我们可以观察到,占空比为 100% 时,产生了明显的大片龟裂,当占空比为 20% 时,龟裂相对较小,在占空比为 50% 时,无龟裂现象,能观察到明显的横向裂纹。

2.5 薄膜的结合强度

涂层与基体的结合强度是影响涂层质量的首要指标^[12],试验采用划痕试验法测试膜基结合强度。通过划痕试验对样品进行测试,观察不同占空比对薄膜的膜基结合力的影响,结果如图 8

所示,当占空比为 100% (图 8(a)) 时,划痕在极短位置处便发生了大面积剥落,内聚力很低,我们可以观察到,当载荷为 22 N 左右, F-L 曲线出现拐点,表明此时薄膜已发生内聚力失效;而当占空比为 50% 和 20% 时,载荷为 60 N 左右摩擦力才发生明显变化,表明多层膜具有更高的临界载荷。同时,也发现,随着占空比降低, N₂ 分压在增大,薄膜的临界载荷也在增加,据文献^[13]所述,氮分压的增加对薄膜内的 Ti, Al, N 的元素比有明显影响,进而影响了薄膜的结构及性能。

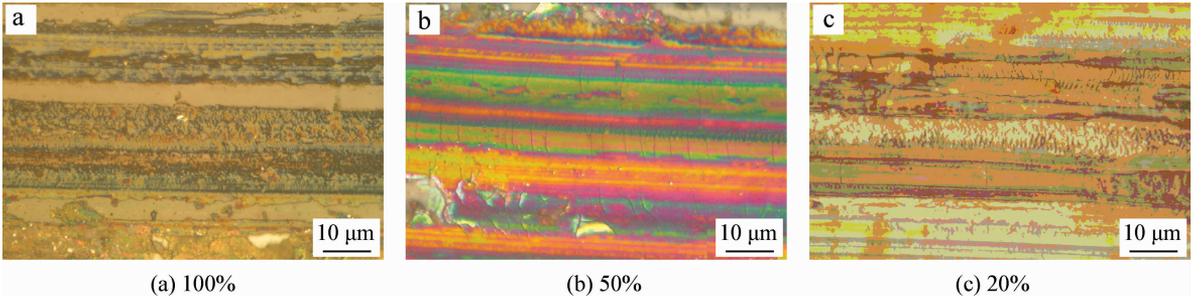


图 7 不同占空比下的磨损表面形貌显微照片
Fig. 7 Optical wear tracks of films with different duty ratios

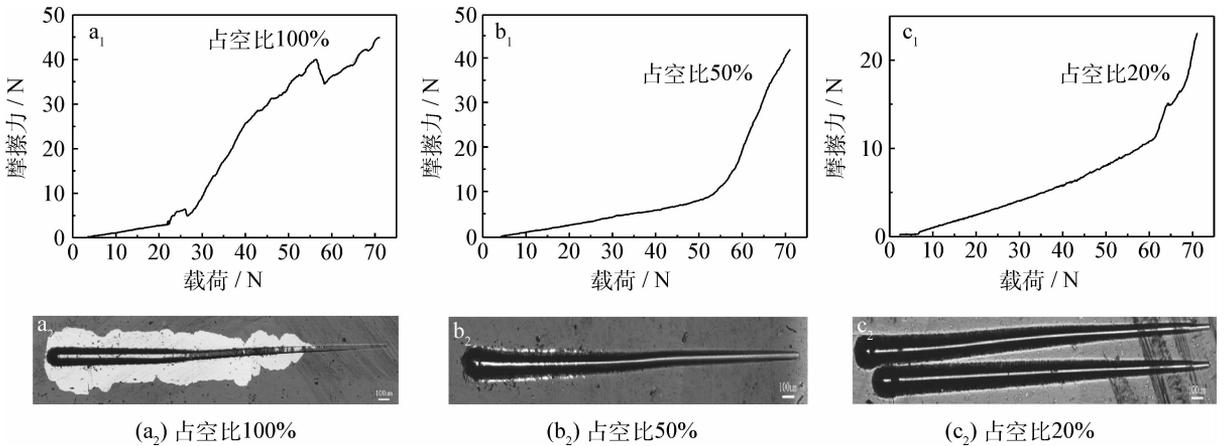


图 8 不同占空比时薄膜的 F-L 曲线(a₁) (b₁) (c₁)和划痕形貌(a₂) (b₂) (c₂)
Fig. 8 F-L curve (a₁) (b₁) (c₁) and optical scratch tracks (a₂) (b₂) (c₂) of films with different duty ratios

3 结 论

(1) 在高速钢基体上,采用 LABVIEW 控制气体流量制备的(Al,Ti)N 周期性多层膜表面较均匀平整,层与层之间界面明显。

(2) (Al,Ti)N 多层膜出现了 TiN 的(111)、(200)和(220)三种取向,Al 原子固溶在 TiN 晶格中,当占空比为 50% 时,(111)和(220)取向明

显增强,表现出最大的硬度 33.6 GPa。

(3) 摩擦试验中,单层(Al,Ti)N 薄膜主要以剥落方式失效,多层膜则以磨粘磨损机制为主,划痕试验中,单层薄膜呈鱼鳞状大片剥落,多层膜发生轻微剥离现象,表现出了更高的临界载荷。

参考文献

[1] 张飞, 闫鹏勋, 陈江涛, 等. (Ti_{1-x}Al_x)N 硬质涂

- 层的研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2007, 36(3): 699-704.
- [2] 肖寿仁, 邓晓春. 刀具涂层材料的现状与发展趋势 [J]. 煤矿机械, 2006, 27(9): 4-6.
- [3] Ohnuma H, Nihira N, Mistuo A, et, al. Effect of aluminum concentration on friction and wear properties of titanium aluminum nitride films [J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 177-178: 623-626.
- [4] Fox-Rabinovich G S, Weatherly G C, Dodonov A I, et, al. Nano-crystalline filtered arc deposited (FAD)TiAlN PVD coatings for high-speed machining applications[J]. Surf. Coat. Technol., 2004, 177-178: 800-811.
- [5] Jeong J J, Hwang S K, Lee C M. Nitrogen flow rate dependence of the growth morphology of TiAlN films deposited by reactive sputtering [J]. Surf. Coat. Technol., 2002, 151-152: 82-85.
- [6] Ding-Fwu Lii, Jow-Lay Huang, Bor-Yuan Shew. Modeling of reactively sputtered TiAlN films [J]. Thin Solid Films, 1998, 335: 122-126.
- [7] 李佳, 夏长清, 刘昌斌, 等. Al 含量对 (Ti, Al)N 涂层结构性能的影响 [J]. 材料导报, 2003, 17(12): 29-31, 35.
- [8] IKEDA T, SATOH H. Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti_2Al_2N system prepared by the cathodic arc ion plating method [J]. Thin Solid Films, 1991, 195: 99-110.
- [9] 罗庆洪, 杨会生, 陆永浩, 等. 周期结构对 (Al, Ti) N 多层膜结合能影响 [J]. 航空材料学报, 2010, 30(2): 45-50.
- [10] 刘宏玉. 硬质多层膜研究进展 [J]. 金属功能材料. 2007, 14(1): 37-40.
- [11] 杨洪刚, 李曙, 张荣禄. 偏压和氮分压对 TiN 膜层结构和膜/基体系性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2009, 22(2): 20-23.
- [12] 冯爱新, 张永康, 谢华琨, 等. 划痕实验法表征薄膜涂层界面结合强度 [J]. 江苏大学学报, 2003, 24(2): 15-19.
- [13] 周滔, 聂璞林, 李铸国, 等. 反应磁控溅射法制备 (Ti, Al)N 薄膜的力学性能 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(1): 34-38.

作者地址: 浙江省宁波市镇海区庄市大道 519 号 315201
中国科学院宁波材料与技术研究所 A307
Tel: (0574) 8668 5165
E-mail: sunll@nimte.ac.cn

• 本刊讯 •

《中国表面工程》期刊网络建设进展

《中国表面工程》编辑部一直以来十分重视期刊的数字化和网络化建设,不仅组建了自己的网站(www.csejournal.com),还与中国知网等数字出版平台保持着长期的合作关系。为顺应信息化时代的需求,《中国表面工程》编辑部于 2011 年着力打造并升级了网络平台和出版体系。

远程稿件管理平台

2011 年初,编辑部全面升级了期刊网站并开通了远程稿件管理平台,实现网络化期刊采编。网站涵盖了《中国表面工程》的全面信息,以使用户更好地了解期刊。远程稿件管理平台是集作者投稿、编辑审理、专家审稿及读者在线阅读等功能于一体的管理系统。其充分的信息自动提取和校对功能使投稿过程变得简单,友好的用户界面和便捷的操作流程使审稿模式更为先进,丰富的工作模块和强大的检索功能使编辑审理更高效。与此同时,作者、读者、审稿专家与编辑的实时互动得到了加强。

优先数字出版

优先数字出版是以印刷版期刊录用稿件为出版内容,先于印刷版期刊出版日期出版的数字期刊。优先数字出版缩短了文章的出版时间,提高了被引频次,拓展了读者范围。2011 年 11 月,编辑部在与中国知网原有数字出版合作的基础上,加入其优先数字出版平台,并于当月 24 日发布了第一篇论文,较传统出版提前 1~2 个月。目前,编辑部以单篇定稿发布为主,采用网络发布方式,对优秀稿源、热点问题和作者有特别需求的稿件进行优先数字出版。今后将进一步加快优先数字出版的速度,采用单篇定稿与整期定稿发布相结合的方式,并尝试网络、手机等多种媒体同时发布。

(王文宇 供稿)