

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180831001

双辉等离子渗钽对 TiAlN/Ta 复合涂层结构和性能的影响

徐 斌, 刘竹波, 张志龙, 李栓平, 于盛旺, 周 兵

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘 要: 采用 Ta 层作为过渡层, 通过双辉等离子渗金属 (DGPSA) 与射频磁控溅射 (RFMS) 辅助直流脉冲磁控溅射技术 (DCPMS) 制备 TiAlN/Ta 复合涂层。借助掠入射 XRD、SEM、AFM、纳米压痕、划痕以及摩擦磨损测试了不同工艺制备的 Ta 过渡层对复合涂层的相结构、表面(截面)形貌、硬度、结合力、韧性和摩擦磨损性能的影响。结果表明, TiAlN 复合涂层在高偏压作用下结构致密, RFMS 技术制备的 Ta 过渡层为柱状晶结构, 复合涂层表面粗糙度较小, 硬度较大而磨损稳定性和耐磨性较差; 而 DGPSA 技术制备的 Ta 过渡层为纳米晶结构, 复合涂层表面粗糙度较大, 硬度降低但磨损稳定性和耐磨性都增强。对比发现, 通过 DGPSA 技术制备 Ta 过渡层使得 TiAlN/Ta 复合涂层的结合力与韧性大幅度提高。

关键词: TiAlN; Ta; 过渡层; 结合力; 摩擦磨损

中图分类号: TG174.445

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)06-0035-09

Effects of Double Glow Plasma Alloying Ta Layer on Structure and Properties of TiAlN/Ta Composite Coatings

XU Bin, LIU Zubo, ZHANG Zhilong, LI Shuanping, YU Shengwang, ZHOU Bing

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Using metal Ta layer as a transition layer, the TiAlN/Ta composite coatings were prepared by double glow plasma surface alloying (DGPSA) and RF magnetron sputtering (RFMS) with DC pulsed magnetron sputtering technique (DCPMS). The phase structure, surface (cross-section) topography, hardness, adhesion strength, toughness and friction and wear properties of the composite coatings were investigated by grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), nanoindentation, scratches, and friction and wear tests. It is found that the structure of the composite coating is condensed under high bias pressure. The Ta transition layer prepared by RFMS technique has columnar crystal structure. The composite coating has low surface roughness, high hardness and poor wear stability and wear resistance. The Ta transition layer prepared by DGPSA technique has a nanocrystalline structure with increasing surface roughness, decreasing hardness, enhanced wear stability and wear resistance. In contrast, the adhesion and toughness of TiAlN/Ta composite coating are significantly improved by using DGPSA technique to prepare Ta transition layer.

Keywords: TiAlN; Ta; transition layer; adhesion strength; friction-wear

收稿日期: 2018-08-31; 修回日期: 2018-11-24

网络出版日期: 2018-11-30 11:09; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20181130.1109.016.html>

通信作者: 周兵(1982—), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 功能薄膜材料、等离子体制备技术; **E-mail:** zhoubing@tyut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51502193, 51505318, 51811530058); 山西省重点研发计划(国际合作)项目(201603D421035); 山西省自然科学基金(201601D021057)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51502193, 51505318, 51811530058), Shanxi Provincial Key R&D Program (201603D421035) and Natural Science Foundation of Shanxi Province (201601D021057)

引用格式: 徐斌, 刘竹波, 张志龙, 等. 双辉等离子渗钽对 TiAlN/Ta 复合涂层结构和性能的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(6): 35-43.

XU B, LIU Z B, ZHANG Z L, et al. Effects of double glow plasma alloying Ta layer on structure and properties of TiAlN/Ta composite coatings[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(6): 35-43.

0 引言

TiAlN 涂层因其内部形成亚稳态的 TiN 与 AlN 陶瓷相并固溶强化使得涂层性能大幅度提升,具有高硬度、优异的抗氧化性能以及良好的抗磨损性能,因此被广泛用于提高磨损部件的使用寿命。然而,由于陶瓷相固有的低韧性^[1-2]容易引起脆性断裂、结合力低等问题,在长期摩擦磨损过程中会导致涂层龟裂剥落,产生坚硬的磨屑颗粒而进一步加速涂层的失效,因此提高 TiAlN 涂层的韧性与结合力将有效延长工件的使用寿命^[3]。

目前改善 TiAlN 涂层断裂韧性和结合力的方法主要有金属元素掺杂、多层结构设计、退火处理、过渡层等。其中 D.G. Sangiovanni 等^[4]采用密度泛函理论(DFT)预测 TiAlN 基涂层掺杂(V、Nb、Ta、Mo、W)等元素后,因 VEC 效应导致 d-t_{2g} 金属键的增加和金属键方向性的整体降低,可以显著提高涂层的韧性并保持高硬度;JK Park^[5]和 X Sui 等^[6]分别通过制备 TiAlN/Si₃N₄ 和 TiAlN/CrN 多层结构改善了涂层的断裂韧性和结合力;M Bartosik 等^[7]研究了退火对 TiAlN 涂层断裂韧性与结构的影响,发现断裂韧性随着温度的升高而增大,其中涂层内部 AlN 的应力变化、空间弹性波动、应力诱导相变等因素起了关键性作用;B Zhang 等^[8]在研究磁控溅射沉积 TiAlN 涂层抗氧化性时发现,通过添加过渡层不仅可以提高涂层的物理相容性,降低内应力,还可以提高涂层的结合力、热力学稳定性和抗氧化性;Q Zhang 等^[9]采用阴极电弧技术制备 Ti/TiN 过渡层随后采用磁控溅射沉积 TiAlN 层得到的 Ti/TiN/TiAlN 复合涂层,硬度显著提高,耐磨性、表面粗糙度和结合力等性能也得以改善。通常过渡层的选择需要考虑晶格匹配与热力学性质两个因素,Ta 熔点为 2996 ℃,线性热膨胀系数为 6.3 μm/(m·K),韧性很好,当 TiAlN 涂层与 Ta 层复合时因其良好的延展性可以提高涂层的断裂韧性并阻止裂纹的产生。同时 Ta 与硬质合金的线性热膨胀系数相近,且可以在 TiAlN 层界面处与 Ti 元素固溶^[10],因此选用 Ta 过渡层有可能提高涂层的韧性与结合力。

一般认为,在气相沉积过程中,高能量金属等离子体在基体表面具有高的刻蚀效应和迁移能力,因此对基体表现出高的附着性和粘附强度。据文献报道^[11],双辉等离子体渗金属技术中阴极

(工件)和源极(预渗金属)都施加负高压并在两极之间设置一定压差,气体、金属离子受到电场加速作用对源极和阴极表面产生轰击作用,使工件表面产生空位等缺陷,预渗金属吸附、沉积到活性较大的工件表面并在高温下扩散渗入到工件内部,形成表面合金扩散层,可以大幅度提高涂层与基体的结合力。

因此,采用金属 Ta 层作为过渡层,通过双辉等离子渗金属(DGPSA)与射频磁控溅射(RFMS)辅助直流脉冲磁控溅射技术(DCPMS)制备 TiAlN/Ta 复合涂层,对比研究两种技术制备的 Ta 过渡层对 TiAlN/Ta 复合涂层性能的影响。

1 试验

1.1 样品制备

采用 n-型单晶硅片(100)和抛光硬质合金片(YG8, w_{Co}=8%)作为基体。硅基底用于涂层物相、表面截面形貌与硬度的表征,硬质合金基底用于涂层结合力、韧性与摩擦学性能的分析。放入真空室前,先将硅片和硬质合金片依次在丙酮、乙醇和去离子水中各超声 20 min 后,烘干待用。分别采用双辉等离子渗金属技术(DGPSA)和射频磁控溅射技术(RFMS)制备金属 Ta 过渡层。双辉等离子渗金属设备如图 1 所示,源极(连接直流电源)悬挂自制靶材供给活性 Ta 粒子,采用直径 2 mm、长 20 mm、纯度 99.9% 的钽丝制成;阴极(连接直流脉冲电源)放置试样;辅助阴极维持渗 Ta 气氛并起保温作用。在工件反溅射清洗与渗金属两个过程中,维持阴极与源极之间的压差为 250 V,工件温度为 800 ℃,渗 Ta 层制备完毕后,在 30 Pa 流动 Ar 气氛围内冷却 2 h。

图 2 为自主设计的磁控溅射设备示意图,如

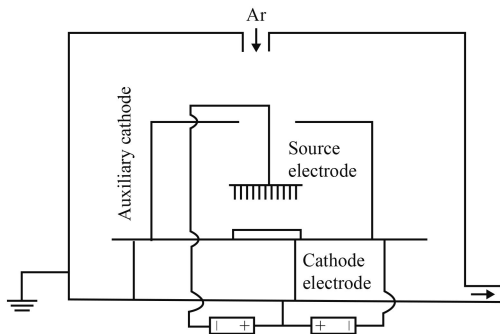


图 1 双辉等离子渗金属装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of double glow plasma alloying device

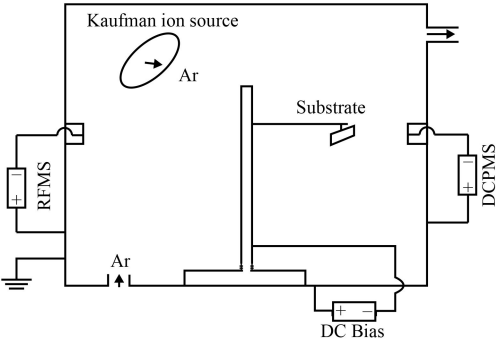


图 2 磁控溅射装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of magnetron sputtering device

图所示两个磁控靶分别连接射频电源和直流脉冲电源, 射频频率 13.56 MHz, 输出额定功率 500 W;

直流脉冲电源频率为 40 kHz, 基片连接直流偏压电源。靶材为粉末冶金制成的原子数分数 Ti : Al 为 1 : 1、纯度为 99.9%、直径 50.8 mm、厚 5 mm 的圆柱 TiAl 合金靶; Ta 靶尺寸与 TiAl 合金靶相同, 纯度为 99.9%。预溅射清洗靶面 2 min, 在 150 W 功率下采用射频电源沉积 Ta 过渡层。

将上述采用两种工艺制备好 Ta 过渡层的硬质合金片和硅片一起固定在磁控溅射设备基台上, 放入真空室中, 采用直流脉冲电源预溅射清洗 TiAl 靶面 2 min, 随后通入 Ar 和 N₂ 气并调节两者流量比至 2 : 1, 在 250 W 功率、-320 V 直流偏压下制备 TiAlN 层。具体试验方案如表 1 所示。

表 1 TiAlN 涂层与 TiAlN/Ta 复合涂层制备方案

Table 1 Experimental details of TiAlN coating and TiAlN/Ta composite coatings

Sample No.	Sample cleaning	Preparation process	Background vacuum/Pa	Work pressure/Pa	Deposition time/min
T0	Ar ion etching 10 min	DCPMS (TiAlN)	3×10^{-3}	0.5	90
T1	Ar ion etching 10 min	RFMS (Ta)+DCPMS (TiAlN)	3×10^{-3}	0.5	20+90
T2	Sputtering 30 min at 800 ℃	DGPSA (Ta)+DCPMS (TiAlN)	2	30	5+90

1.2 结构及性能测试

采用日本理学公司生产的 Rigaku Smartlab 型智能 X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD) 对涂层相结构进行检测, 采用掠入射数据采集方式, 靶材为 Cu 靶, 电压 40 kV、电流 30 mA, 扫描速度为 2°/min; 采用日本电子株式会社 (JEOL) 生产的 JSM-7100F 热场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层截面形貌; 采用日本 Seiko 公司生产的 SPA-400 型原子力显微镜 (AFM) 观察 Ta 过渡层和 TiAlN/Ta 复合涂层的表面形貌, 扫描范围 20 μm×20 μm, 扫描点数为 512×512, 样品尺寸为 25 mm×25 mm×1 mm; 采用 Agilent Nano indenter G200 型纳米压痕仪测试涂层的硬度与杨氏模量, 压入深度 150 nm; 采用自制球-盘滑动摩擦磨损试验机测试薄膜的摩擦磨损性能, 对偶件为直径 5 mm 的 Si₃N₄ 球, 在干摩擦条件下, 以 5 N 的载荷, 4 Hz 的滑动频率, 5 mm/次的滑动行程, 测试 30 min; 采用 WIVS 型白光干涉三维轮廓仪测量涂层的磨损轨迹并计算磨损率; 采用兰州中科凯华科技有限公司生产的 WS-2005 型涂层附着力自动划痕仪测试涂层的结合力, 加载载荷 0.01~100 N 自动连续加载, 精度 0.1 N, 加载速率 100 N/min, 划痕长度 5 mm, 恒载长度 2 mm, 静压时间 10 s。

2 结果与讨论

2.1 TiAlN/Ta 复合涂层的相结构

图 3 是硅基底上 TiAlN 涂层 (T0) 与 TiAlN/Ta 复合涂层 (T1,T2) 的 XRD 图谱。如图所示, T0 呈现出一个强的衍射峰, 即 fcc-TiN(200), 说明 TiAlN 涂层内生成了 TiN 相并具有很好的择优取向, 峰位向右偏移, 说明涂层中生成 (200) 择优取向的 fcc-AlN。T1 与 T2 复合涂层在 36.7°和 42.6°附近出现两个较强的衍射峰, 表明两种涂层中的主要晶相都是 fcc-TiN。T1 复合涂层的 TiN(200) 衍射峰较强, 峰位略微向右偏移, 说明涂层中含有 (200) 择优取向的 fcc-AlN, 而 36.7°附近出现 TiN(111) 的强衍射峰。T2 复合涂层在 36.7°处出现一个明显的衍射峰并且峰位向左偏移, 一方面可能是涂层中 TiN(111) 衍射峰增强, 另一方面也可能是生成了 (110) 择优取向的 TaN。另外, T2 涂层在 61.3°附近出现一个较明显的宽峰, 说明涂层中可能生成了 (300) 晶向的 TaN。对比 T0、T1 和 T2 发现, Ta 过渡层能够明显影响 TiAlN 层的相结构, 在高偏压下 TiAlN 层本身具有很好的 (200) 择优取向, 而 DGPSA 技术制备的 Ta 过渡层使得涂层内生成了 TaN, 与之相对应的 fcc-TiN(200)

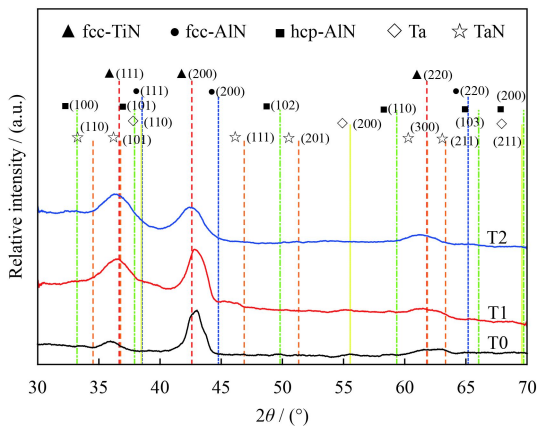


图3 TiAlN/Ta 复合涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of TiAlN/Ta composite coatings

衍射峰的峰位也发生了变化。

2.2 TiAlN/Ta 复合涂层的形貌

2.2.1 TiAlN/Ta 复合涂层的截面 SEM 形貌

图4为硅基底上 T0、T1 与 T2 样品的截面 SEM 形貌。从图中可以看出, 3 组样品中的 TiAlN 层厚度几乎相同, 说明 Ta 过渡层对 TiAlN 层的沉积速率影响较小, 涂层结构致密, 没有观察到明显的孔隙。同时, T0 样品底部呈柱状晶生长, 随着涂层厚度的增加柱状结构越来越不明显, 这可能与所施加的偏压较高 (-320 V) 有关, 在靶功率

密度一定的情况下, 高偏压增大了溅射粒子的能量。涂层形成初期基底温度较低, 沉积粒子在表面扩散与迁移的能量较低, 因此柱状晶得以形成与生长; 随后在高能量的持续轰击下基底温度迅速上升, 沉积粒子的扩散迁移能量增大, 使得涂层内生成的柱状晶得以再结晶; 另一方面高速运动的粒子会溅射掉膜层内结合松散的原子, 破坏和抑制柱状晶的优势生长^[12]。观察图4(b)(c) 中的 Ta 过渡层发现, T1 样品的 Ta 过渡层为柱状晶结构, 涂层与硅基底结合紧密, Ta 层上的 TiAlN 层形成初期是柱状结构, 随后结构变致密, 不再呈柱状生长, 这与 T0 涂层相同都是受高偏压影响导致的。T2 样品中的 Ta 过渡层颜色较亮, 呈现出典型的纳米晶结构^[13], 渗层与基体和 TiAlN 层之间结合紧密, 其上的 TiAlN 层没有观察到明显的柱状晶结构, 这可能是受 Ta 纳米晶过渡层的影响, 膜层形成初期因“模板效应”以纳米晶形式生长, 随后受高偏压的影响很难形成柱状晶结构。对比发现, 无过渡层的 T0 样品与 T1 样品 TiAlN 层晶体生长趋势一致, 但 T0 样品内柱状结构较多; 而 T2 样品内没有观察到柱状结构, 说明不同工艺制备的 Ta 过渡层会对 TiAlN 层的生长方式与晶体结构产生影响。

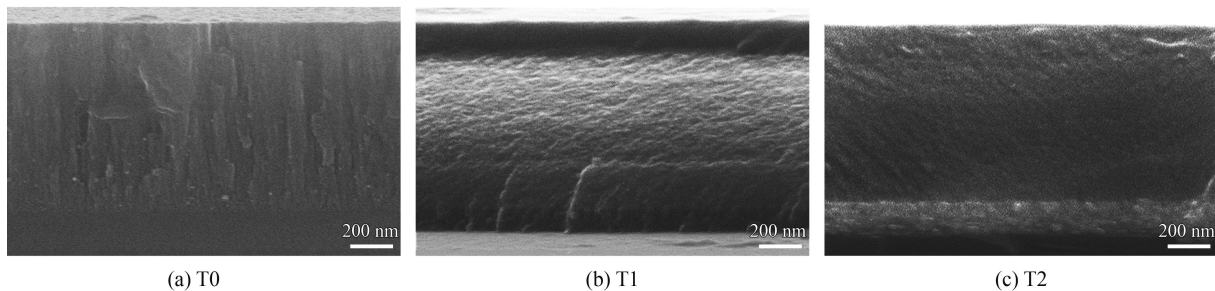


图4 TiAlN/Ta 复合涂层的 SEM 截面形貌

Fig.4 Cross sectional SEM images of TiAlN/Ta composite coatings

2.2.2 TiAlN/Ta 复合涂层的 AFM 形貌

图5为硅基底上 T1 样品(图5(a)(b)(c)) 与 T2 样品(图5(d)(e)(f)) 的 Ta 过渡层和 TiAlN/Ta 复合涂层的表面形貌。从图5(a)(d) 中可以看出, T1 样品 Ta 过渡层的表面粗糙度 (RMS) 为 0.76 nm, 表面晶粒细小均匀; T2 样品 Ta 过渡层的表面粗糙度 (RMS) 为 1.76 nm, 明显高于 T1, 且表面晶粒粗大。这主要由于 DGPSA 技术制备 Ta 层时, 阴极溅射中源极与阴极都连接高压电源, 气体离

子和金属离子受电场作用对源极与阴极都会产生轰击, 使得源极与阴极表面原子脱离, 表面平衡被破坏^[14], 金属 Ta 粒子在源极与阴极之间不断重复进行溅射-沉积的过程; 另外, 阴极丝状靶材在电场中会产生尖端放电效应, 使得基体表面产生局部强电场, 导致 Ar^+ 对基体表面的轰击能量不一致^[15], 从而形成较粗糙的表面。与之相比, T1 的 Ta 过渡层采用的 RFMS 技术是一种低温高效的物理沉积过程, 其离化率高、粒子团小, 因此能够

得到光滑致密的表面。

从图 5(c)(f) 中可以看出, T1、T2 复合涂层表面均完整致密, 无明显裂纹。T1 和 T2 复合涂层的表面粗糙度 (RMS) 分别为 0.77 nm 和 1.25 nm,

T2 复合涂层与其过渡层 (图 5(d)) 相比, 表面粗糙度 (RMS) 由 1.76 nm 降低至 1.25 nm, 涂层变光滑, 说明 DCPMS 技术与高偏压的结合可以改善涂层的表面形貌, 使涂层结构变致密。

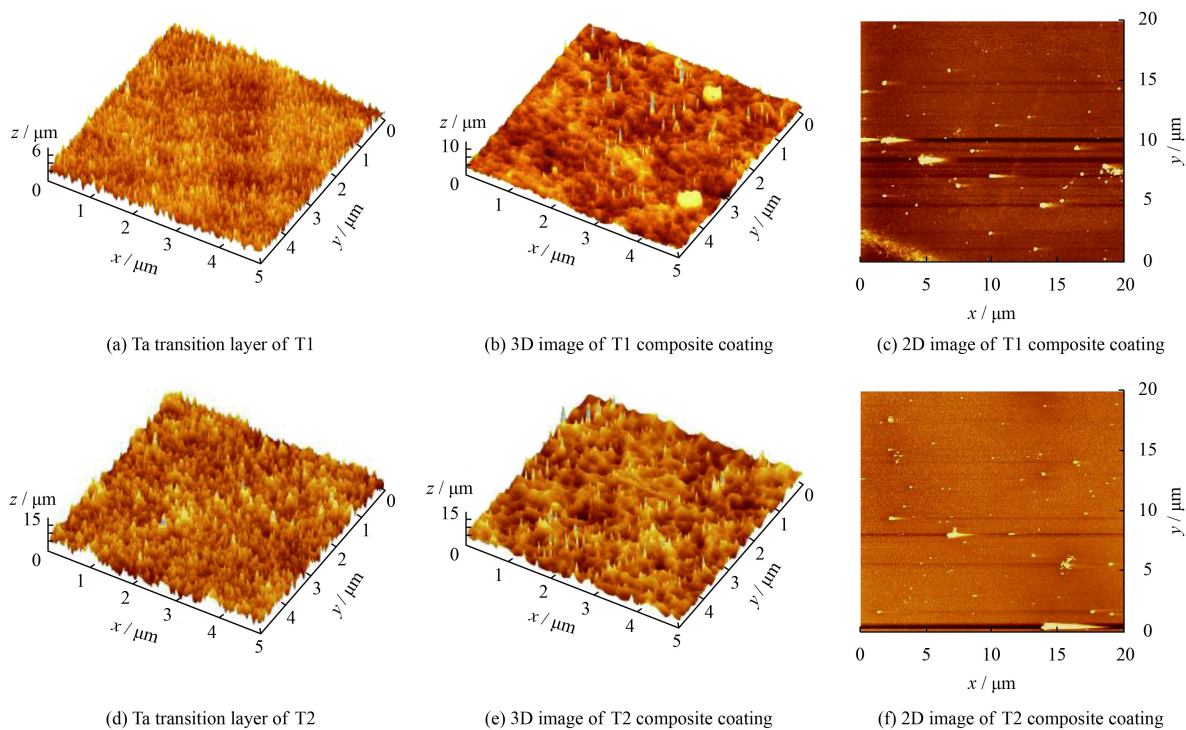


图5 TiAlN/Ta 复合涂层的 AFM 表面形貌

Fig.5 AFM surface morphologies of TiAlN/Ta composite coatings

2.3 TiAlN/Ta 复合涂层的力学性能

2.3.1 TiAlN/Ta 复合涂层的硬度

图 6 为硅基底上 T0 涂层与 T1、T2 复合涂层的硬度与弹性模量。从图中看出, T0 涂层与 T1 复合涂层的硬度、弹性模量相近, 约为 29.6 GPa 和 265 GPa, 而 T2 复合涂层的硬度和弹性模量减小。硬度与弹性模量降低的原因一方面可能与涂层中相结构发生变化有关, 结合 XRD 图谱分析得出, T0 和 T1 涂层中的主要晶相是 TiN(200), 且峰位右移说明涂层中生成了 (200) 择优取向的 fcc-AlN, 保持了较高的硬度; T2 样品中 TiN(111) 的峰位较强同时略微向左偏移, 说明复合涂层中可能生成了 hcp-AlN, 而 hcp-AlN 会在 Al 含量较高时生成, Al 含量升高会使得涂层内的立方相结构转变为六方相^[16-17], 导致硬度下降。另一方面, 基体对硬度和弹性模量的测量结果也有影响 (基体效应), 纳米压痕试验测量的薄膜硬度与基体材料的屈服强度、Poisson 比、弹性模量等有关^[18], DGPSA

技术制备 Ta 过渡层使得硅基体表面合金化从而导致基体硬度降低。有限元计算结果表明^[19], 对于软基体硬膜体系, 压痕很浅 ($h/\tau \approx 1/10$) 时就会产生基体效应, 因而, 合金化后的基体硬度下降可能也是复合涂层的整体硬度和弹性模量降低的原因。

2.3.2 TiAlN/Ta 复合涂层的结合力与韧性

为检测 TiAlN/Ta 复合涂层与硬质合金基底之间的结合力与韧性, 采用划痕试验法标定出涂层产生裂纹和被破坏时的临界载荷 L_c ^[20-21]。通常硬质涂层在失效之前会先产生微裂纹, 第一临界载荷 (L_{c1}) 代表初始裂纹产生时所加载的载荷, 第二临界载荷 (L_{c2}) 代表涂层完全脱落时所加载的载荷^[22]。而涂层本身的种类、硬度、粗糙度, 外界声波干扰等有时也会影响声发射曲线谱峰, 为了对声发射曲线做出正确判断, 结合摩擦力的变化和划痕显微形貌可以更准确的得到临界载荷^[23]。

图 7 为硬质合金基底上 3 组 TiAlN/Ta 复合涂层的光学照片。从图中可以看出, T0 样品表面涂

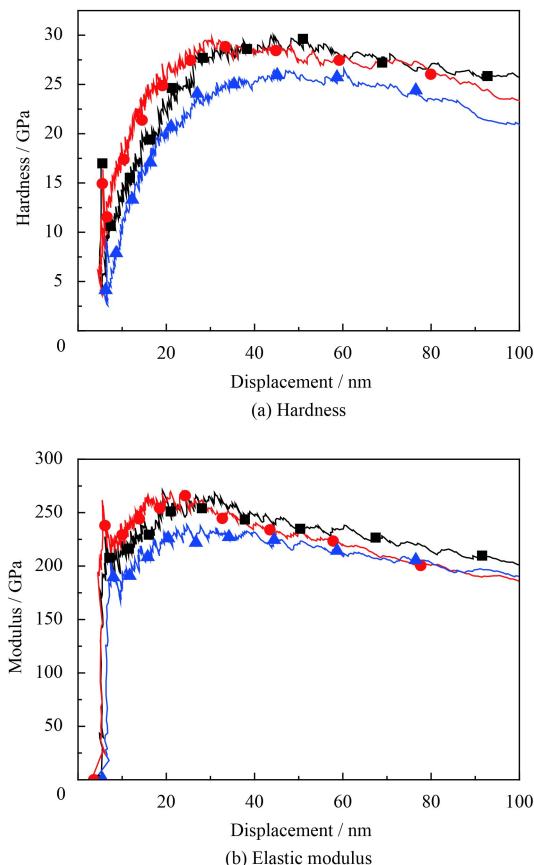


图6 TiAlN/Ta复合涂层的硬度和弹性模量

Fig.6 Hardness and modulus of elasticity of TiAlN/Ta composite coatings

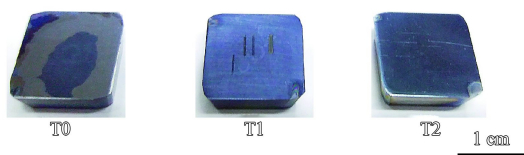


图7 T0、T1和T2样品的光学照片

Fig.7 Optical photographs of T0, T1 and T2 samples

层在空气中放置一段时间后已发生明显脱落,表明T0样品与硬质合金基体之间的结合力较低,其原因主要是由于TiAlN层与基体之间的热膨胀系数差异所致,且在较高偏压下制备的涂层具有较高的内应力,因此试验中未对T0样品进行划痕测试。

图8为T1和T2复合涂层的摩擦力声发射曲线和划痕光学照片。从图中可以看出,T1复合涂层(图8(a))声发射曲线与摩擦力斜率出现变化时所对应的载荷基本一致,但单纯通过摩擦力声发射曲线不能准确判断第二临界载荷(L_{c2}),故结合划痕光学照片综合评定,从图8(b)中可以看出 L_{c2} 前段划痕细长且光亮, L_{c2} 后段划痕形貌明显

变宽变暗,因划痕实验中样品拖动平台是匀速运动的,因此结合图8(b)划痕长度判断,T1复合涂层的 L_{c2} 在图8(a)中所标识的位置。在T1复合涂层表面产生微裂纹之前未检测到声发射信号,可能与涂层表面光滑致密,抗裂纹能力较强有关, L_{c1} 与 L_{c2} 之间在接近粘着失效之前检测到较强的声信号,可能是由于Ta过渡层与TiAlN层之间存在界面导致的。而T2复合涂层(图8(c))在产生微裂纹之前已检测到较强的声发射信号,这可能是因为T2复合涂层表面较粗糙,另外,在 L_{c1} 与 L_{c2} 之间也检测到声信号,这可能是涂层内非柱状晶与纳米晶之间存在差异导致的。从图中可以看出,T1复合涂层中 L_{c1} 为27.7 N, L_{c2} 为50.3 N,T2复合涂层中 L_{c1} 为20.1 N, L_{c2} 为74.0 N,说明RFMS技术制备Ta过渡层的抗裂纹能力优于

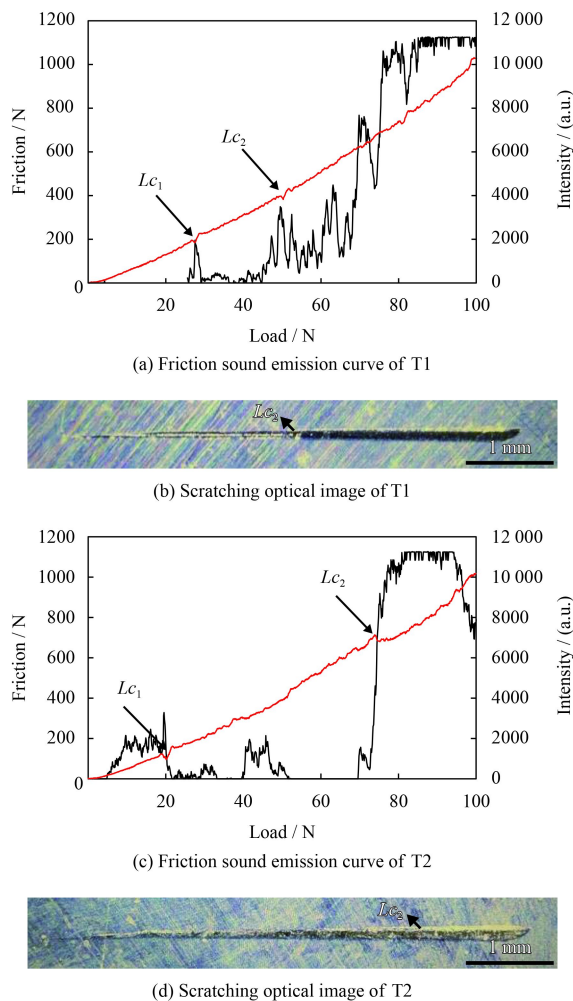


图8 TiAlN/Ta复合涂层的摩擦力声发射曲线和划痕光学照片
Fig.8 Friction sound emission curves and scratching optical images of TiAlN/Ta composite coatings

DGPSA 技术, 而通过 DGPSA 技术制备 Ta 过渡层可以显著改善复合涂层与硬质合金基底之间的结合力。因为渗金属的过程是 Ta 原子与基体原子相互置换的过程, 该过程中阴极溅射与高温的共同作用促进了 Ta 原子向基体的扩散, 实现了冶金结合^[11], 相比于磁控溅射的物理沉积, 其结合强度明显增加。

韧性是材料在变形过程中吸收能量直至断裂的能力, 包括产生裂纹和使裂纹扩展直至破裂所需的能量^[24-25]。S.Zhang 等指出, 薄膜的韧性与第一临界载荷和第二临界载荷有关, 称为划痕裂纹阻抗 (Scratch crack propagation resistance, CPRs)。CPRs 可以用来定性评价薄膜韧性^[26-27]。

$$\text{CPRs} = L_{c1} \times (L_{c2} - L_{c1}) \tag{1}$$

式中: CPRs 为复合涂层划痕裂纹阻抗, L_{c1} 为复合涂层第一临界载荷 (N), L_{c2} 为复合涂层第二临界载荷 (N)。

图 9 为通过上式计算得到的 CPRs 值, 从图

中可以看出, T2 复合涂层的韧性明显优于 T1 复合涂层, 说明通过 DGPSA 技术制备 Ta 过渡层可以显著改善 TiAlN 复合涂层的韧性。

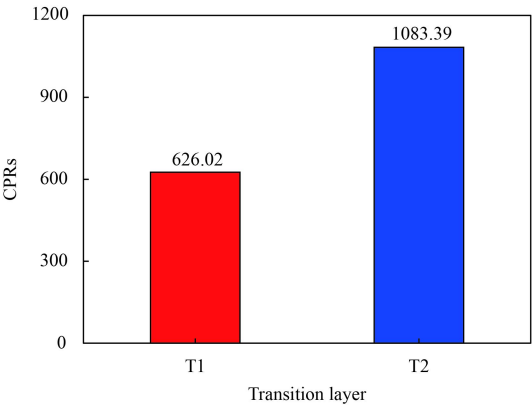


图 9 TiAlN/Ta 复合涂层的 CPRs 计算结果
Fig.9 CPRs values of TiAlN/Ta composite coatings

2.3.3 TiAlN/Ta 复合涂层的摩擦学性能

图 10 显示了 T1 与 T2 复合涂层的摩擦因数与磨损率二维形貌。从图中可以看出, T1 复合涂层

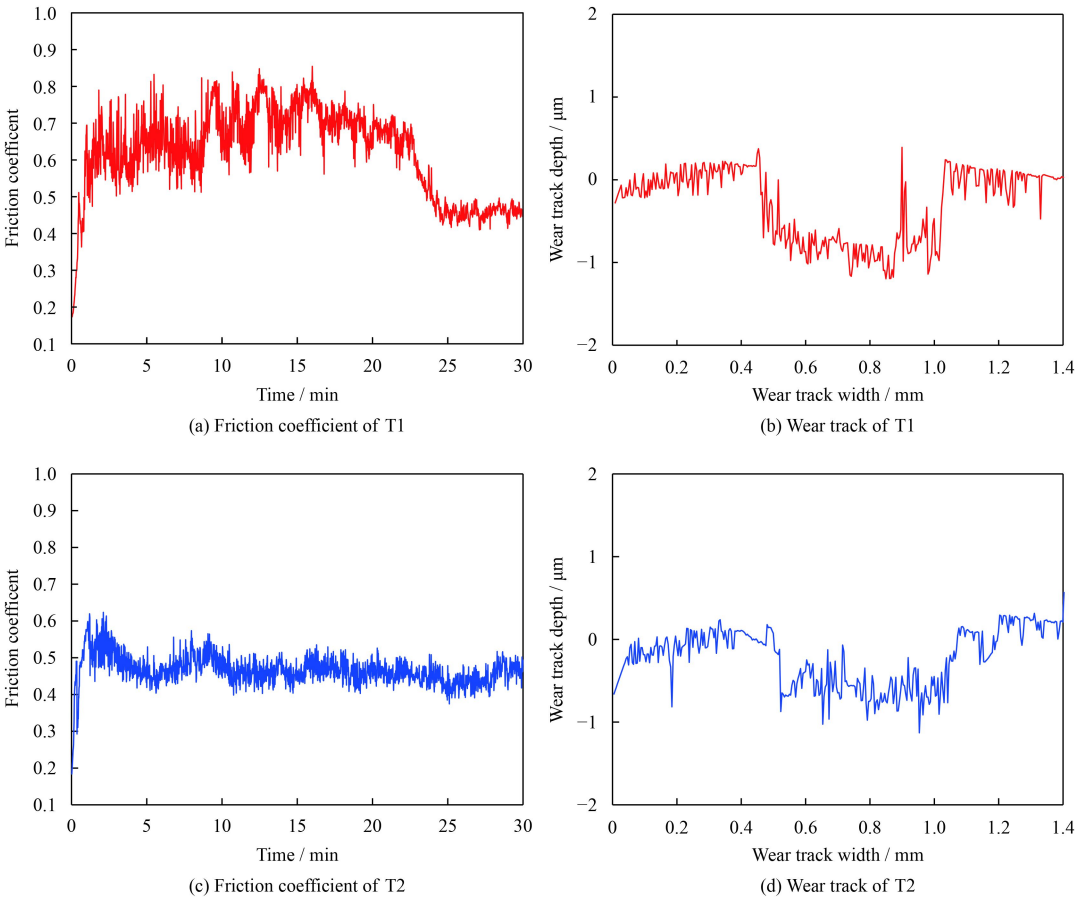
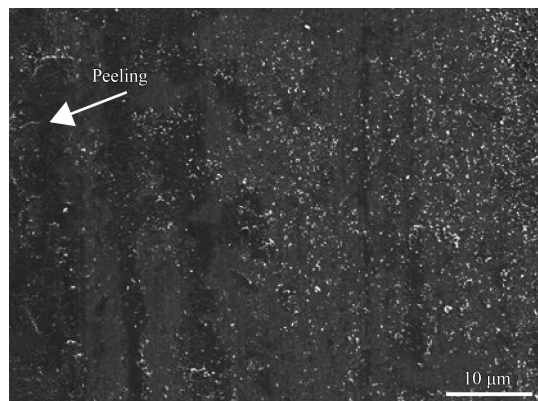


图 10 TiAlN/Ta 复合涂层的摩擦因数与磨损轨迹二维形貌

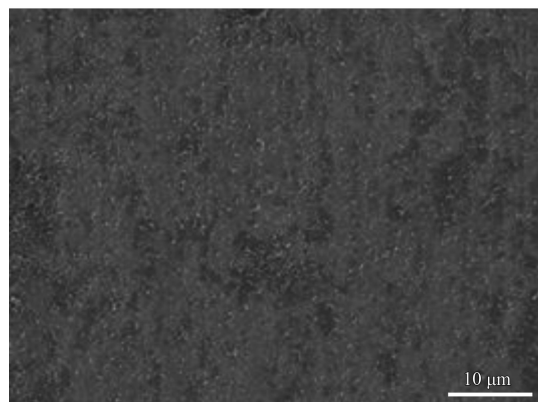
Fig.10 Friction coefficient and 2D profile of the wear track obtained from tribological testing of TiAlN/Ta composite coatings

的摩擦因数较高(平均摩擦因数 0.62) 并且波动较大, 摩擦过程不稳定, 在 22 min 后摩擦因数突然开始持续降低, 最后趋于稳定, 这表明涂层被磨穿; T2 复合涂层的摩擦因数较低(平均摩擦因数 0.46) 且平稳。从图 10(b)(d) 可以看出 T1 的磨损深度为 $1.08\text{ }\mu\text{m}$, 而 T2 的磨损深度为 $0.86\text{ }\mu\text{m}$, 磨损深度明显降低, 磨损率也从 $9.60\times 10^{-15}\text{ m}^3/\text{Nm}$ 降到 $6.97\times 10^{-15}\text{ m}^3/\text{Nm}$, 这表明后者的耐磨损性能更优。

图 11 是 T1 与 T2 复合涂层的磨损形貌。从图中可以看出, T1 复合涂层有明显的脆性剥落和高低起伏的痕迹, 材料的磨损主要是涂层断裂继而脱落导致的。而 T2 复合涂层的磨损形貌平整光滑, 只有少量细小颗粒分布在磨损区表面, 涂层在摩擦过程中以细小颗粒的形式被磨损掉。这些现象表明, T2 复合涂层的磨损过程更稳定。通过对比 T1 与 T2 两组样品发现, T2 复合涂层在摩擦稳定性、耐磨性方面明显优于 T1 复合涂层, 这是



(a) T1



(b) T2

图 11 TiAlN/Ta 复合涂层的磨损形貌

Fig.11 Morphologies of the wear track on TiAlN/Ta composite coatings

因为 TiAlN 层本身具有较高的硬度。划痕实验已经证实 T1 复合涂层结合力与韧性较差, 因陶瓷相固有的硬脆性导致在磨损过程中很容易产生坚硬的磨屑颗粒而进一步加剧磨损, 而 DGPSA 技术制备的 Ta 过渡层使得 T2 复合涂层的整体韧性增大, 从而改善了涂层在磨损过程中的碎裂剥落, 使得磨损过程更稳定、更耐磨, 这与摩擦因数和磨损率的分析结果也是一致的。

3 结 论

(1) Ta 过渡层影响了复合涂层的相结构, 复合涂层内可能生成了 TaN 相。DGPSA 技术制备的 Ta 过渡层是纳米晶结构, 而 RFMS 技术制备的 Ta 过渡层为柱状晶, 不同工艺制备的 Ta 过渡层在一定尺寸范围内会影响 TiAlN 层的生长方式。

(2) T1、T2 样品表面均完整致密, 无明显的孔洞与裂纹。T2 样品 Ta 过渡层表面粗糙度较高, 而 TiAlN/Ta 复合涂层表面粗糙度降低, 说明 DCPMS 技术与高偏压的结合可以使涂层结构变致密。

(3) 与 T0、T1 样品相比, T2 样品由于相结构与基体硬度的变化导致硬度略有降低, 但结合力、韧性、磨损稳定性与耐磨性等均有较大幅度的提高, 说明通过 DGPSA 技术制备 Ta 过渡层可以改良优化 TiAlN 涂层的断裂韧性与结合力, 并且可以增加涂层的磨损稳定性。

参考文献

- [1] TREDWAY W K. Materials science-toughened ceramics[J]. *Science*, 1998, 282(5392): 1275.
- [2] PAN Y, ZHOU B. ZrB₂: Adjusting the phase structure to improve the brittle fracture and electronic properties[J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 8763-8768.
- [3] MATTHEWS A, FRANKLIN S, HOLMBERG K. Tribological coatings: contact mechanisms and selection[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40(18): 5463.
- [4] SANGIOVANNI D G, CHIRITA V, HULTMAN L. Toughness enhancement in TiAlN-based quaternary alloys[J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(11): 4080-4088.
- [5] PARK J K, ZIEBERT C, STÜBER M, et al. Improvement of hardness and toughness of TiAlN coating by nanoscale multilayered structurization with Si₃N₄[J]. *Plasma Processes & Polymers*, 2007, 4(S1): S902-S905.
- [6] SUI X, Li G, JIANG C, et al. Improved toughness of layered architecture TiAlN/CrN coatings for titanium high speed cutting[J]. *Ceramics International*, 2017, 44(5): 5629-5635.

- [7] BARTOSIK M, RUMEAU C, HAHN R, et al. Fracture toughness and structural evolution in the TiAlN system upon annealing[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 16476.
- [8] ZHANG B, ZHANG C, SHE J, et al. Recent progresses in oxidation resistance of TiAlN coatings by magnetron sputtering[J]. *Materials Review*, 2013, 27(21): 14-18.
- [9] ZHANG Q, ZHONG X, LI C, et al. Synthesis and mechanical properties of Ti/TiN/TiAlN composite coatings by arc ion plating and magnetron sputtering[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science & Technology*, 2015, 35(2): 195-200.
- [10] PFEILER M, SCHEU C, HUTTER H, et al. On the effect of Ta on improved oxidation resistance of Ti-Al-Ta-N coatings[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces & Films*, 2009, 27(3): 554-560.
- [11] 高原, 徐晋勇, 高清, 等. 双层辉光离子渗金属技术特点分析[J]. *热加工工艺*, 2006, 35(3): 26-30.
- GAO Y, XU JY, GAO Q, et al. Analysis on characteristics of double glow discharge plasma surface alloying process[J]. *Hot Working Technology*, 2006, 35(3): 26-30 (in Chinese).
- [12] WARCHOLINSKI B, GILEWICZ A. Effect of substrate bias voltage on the properties of CrCN and CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation[J]. *Vacuum*, 2013, 90(1): 145-150.
- [13] TANG Y, LI Y S, YANG Q, et al. Study of carbide-forming element interlayers for diamond nucleation and growth on silicon and WC-Co substrates[J]. *Thin Solid Films*, 2010, 519(5): 1606-1610.
- [14] 高原. 离子渗金属阴极表面空位浓度分布及对扩散的影响[J]. *真空*, 1993(6): 53-56.
- GAO Y. The vacancy density distributed surface and affecting to spreading speed under double glow discharge surface alloying process[J]. *Vacuum*, 1993(6): 53-56 (in Chinese).
- [15] RONG W, HEI H, ZHONG Q, et al. Nanostructured TaC interlayer synthesized via double glow plasma surface alloying process for diamond deposition on cemented carbide[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 359: 41-47.
- [16] PEMMASANI S P, VALLETI K, GUNDAKARAM R C, et al. Effect of microstructure and phase constitution on mechanical properties of Ti_{1-x}Al_xN coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 313(10): 936-946.
- [17] GROCHLA D, SIEGEL A, HAMANN S, et al. Time- and space-resolved high-throughput characterization of stresses during sputtering and thermal processing of Al-Cr-N thin films[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46137(46): 84011.
- [18] 黎业生, 汪伟. 纳米压痕法测量 Cu 膜的硬度和弹性模量[J]. *金属学报*, 2010, 46(9): 1098-1102.
- LI YS, WANG W. Measurements of hardness and elastic modulus of Cu thin film by means of nanoindentation[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 46(9): 1098-1102 (in Chinese).
- [19] XI C, VLASSAK J J. Numerical study on the measurement of thin film mechanical properties by means of nanoindentation[J]. *Journal of Materials Research*, 2001, 16(10): 2974-2982.
- [20] GONCZY S T, RANDALL N. An ASTM standard for quantitative scratch adhesion testing of thin, hard ceramic coatings[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2005, 2(5): 422-428.
- [21] KILPI L, YLIVAARA O M E, VAAJOKI A, et al. Micro-scratch testing method for systematic evaluation of the adhesion of atomic layer deposited thin films on silicon[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2016, 34(1): 01A124.
- [22] KABIR M S, MUNROE P, ZHOU Z, et al. Scratch adhesion and tribological behaviour of graded Cr/CrN/CrTiN coatings synthesized by closed-field unbalanced magnetron sputtering[J]. *Wear*, 2017, 380-381: 163-175.
- [23] 华敏奇, 袁振海. 划痕试验法对特殊薄膜系结合力的检测与评价[J]. *分析测试技术与仪器*, 2002, 8(4): 218-225.
- HUA MQ, YUAN ZH. Experiment and evaluation of coalescent properties of some special film-substrate systems by scratching method[J]. *Analysis & Testing Technology & Instruments*, 2002, 8(4): 218-225 (in Chinese).
- [24] PATHADE H P, WAKCHAURE V D. Experimental investigation of flank wear in coated carbide tipped tool for machining AISI 304[J]. *International Journal of Mechanical & Production Engineering Research & Development*, 2013, 3(1): 63-86.
- [25] ZHANG L, YANG H, PANG X, et al. Microstructure, residual stress, and fracture of sputtered TiN films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 224(7): 120-125.
- [26] ZHANG S, SUN D, FU Y, et al. Effect of sputtering target power on microstructure and mechanical properties of nanocomposite nc-TiN/a-SiN_x thin films[J]. *Thin Solid Films*, 2004, 447(3): 462-467.
- [27] SHI X W, LI X R, YAO N, et al. A study on magnetic filter controlling tin films prepared by arc ion plating[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2011, 117-119: 1071-1075.