

磁过滤阴极真空弧技术制备厚且韧TiN涂层

张志强 廖斌 欧伊翔 张丰收 张旭 沈永青 陈淑年 华青松 何光宇 欧阳晓平

Thick yet tough TiN coatings deposited by filter cathode vacuum arc technology

Zhang Zhi-Qiang Liao Bin Ou Yi-Xiang Zhang Feng-Shou Zhang Xu Shen Yong-Qing Chen Shu-Nian Hua Qing-Song He Guang-Yu Ouyang Xiao-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 108103 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200036

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200036>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于磁过滤技术TiAlCN/TiAlN/TiAl复合体系腐蚀及摩擦学性能

Corrosion and Tribological Properties of TiAlCN/TiAlN/TiAl composite system deposited by magnetic filter cathode vacuum arc technique

物理学报. 2020, 69(10): 107202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200012>

氧分压对Ni/HfO_x/TiN阻变存储单元阻变特性的影响

Influences of different oxygen partial pressures on switching properties of Ni/HfO_x/TiN resistive switching devices

物理学报. 2018, 67(5): 057301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172194>

厚原子蒸气介质中原子选择性光电离的理论研究

Numerical research of selectively photoionization in thick atom vapor medium

物理学报. 2018, 67(8): 083202 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172340>

真空沟道结构GaAs光电阴极电子发射特性

The electron emission characteristics of GaAs photocathode with vacuum-channel structure

物理学报. 2020, 69(10): 108501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191893>

keV能量电子致Al、Ti、Zr、W、Au元素厚靶特征X射线产额与截面的研究

Studies on characteristic X-ray yields and cross sections of thick targets of Al, Ti, Zr, W and Au induced by keV electron impact

物理学报. 优先发表 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200264>

专题：载能离子束技术

磁过滤阴极真空弧技术制备厚且韧 TiN 涂层*

张志强¹⁾²⁾ 廖斌^{1)2)†} 欧伊翔²⁾ 张丰收¹⁾²⁾ 张旭¹⁾²⁾ 沈永青¹⁾²⁾陈淑年¹⁾²⁾ 华青松¹⁾²⁾ 何光宇³⁾ 欧阳晓平¹⁾

1) (北京师范大学核科学与技术学院, 北京 100875)

2) (北京市辐射中心, 北京 100875)

3) (空军工程大学, 等离子体动力学重点实验室, 西安 710038)

(2020年1月6日收到; 2020年4月18日收到修改稿)

极端服役条件的出现对涡轮喷气发动机压气机叶片防护涂层提出了越来越高的性能要求, 具备厚且韧, 同时满足结合力高且耐磨性好的硬质涂层是未来极端服役环境下的潜在涂层. 本文利用磁过滤阴极真空弧技术在 304L 不锈钢基底上成功地沉积了厚且韧的 TiN 硬质涂层, 并利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪等对涂层的形貌、结构和性能进行了研究. 实验结果表明: 沉积过程中, 对 TiN 涂层进行周期性地高能离子轰击处理, 能够实现 TiN 大晶粒抑制, 降低涂层内应力, 使 TiN 涂层实现连续生长, 涂层的厚度可达到 50 μm , 沉积速率接近 0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$; 同时控制 N_2 气流量不变生成稳定的非化学计量 TiN_x , 使 TiN 涂层具有一定的韧性. 制备的 TiN 涂层属于超硬涂层, 硬度和弹性模量最高分别可达到 38.24 和 386.53 GPa; TiN 涂层的结合力良好, 压痕无剥落形貌和径向裂纹, 涂层的韧性优良; TiN 涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值最高可达到 0.0989 和 0.3742; 厚且韧的 TiN 硬质涂层表现出优良的耐磨性, 摩擦系数最低为 0.26.

关键词: 压气机叶片, 厚且韧 TiN 涂层, 离子轰击, 耐磨

PACS: 81.05.-t, 52.77.-j, 68.35.bd, 68.35.Rh

DOI: 10.7498/aps.69.20200036

1 引言

TiN 涂层具有高硬度、高耐磨性和高耐腐蚀性的特点, 被广泛地应用于机械切削、化工医疗和航空航海等领域^[1-3]. 尤其是在涡轮喷气发动机压气机叶片表面防护材料领域, TiN 涂层由于制备工艺成熟, 参数调控简单, 易于在异形工件上沉积且涂层的均匀一致性良好而得到广泛应用. 在涡轮喷气发动机压气机转子叶片表面涂覆 TiN 涂层, 能够提高叶片的抗摩擦磨损及腐蚀性能, 极大地延长涡轮叶片的使用寿命^[4,5]. 但随着对发动机使用要求的不断提高, 涡轮叶片的服役环境日趋复杂恶劣,

如温度越来越高、载荷越来越大、涡轮叶片上涂覆的涂层极易与基体分离从而导致失效^[6]. 失效的主要原因是涂层承载力较低, 且在涂层与基底结合处易出现损伤、裂纹等缺陷, 涂层内应力较大在外加载荷作用下易发生脆性失效^[7-10]. 有研究表明, 厚涂层的承载力较高、耐磨性较强, 能够有效阻止膜层被磨穿, 而且膜层越厚, 承载力越高^[11-13]. 此外, 断裂韧性是影响涂层工程应用的重要性能之一, 增强涂层的断裂韧性能够提高涂层的耐磨性, 使涂层避免脆性失效^[14,15].

目前, 制备氮化物涂层的主要方法有磁控溅射^[16]、多弧离子镀^[17]、磁过滤阴极弧等离子体沉积^[18]和化学气相沉积^[19]等. 物理气相沉积 (PVD) 制备

* 广东省重点领域研发计划 (批准号: 2019 B090909002)、国家科技重大专项 (批准号: 2017-VII-0012-0107) 和国防科技重点实验室基金 (批准号: 614220207011802) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liaobingz@126.com

的大多数薄膜与基体的化学键不匹配且界面处的自由能较高,导致薄膜内应力较高,限制了薄膜的生长,薄膜厚度普遍低于 $20\ \mu\text{m}$ ^[20–22]. 化学气相沉积 (CVD) 制备涂层的速率较低,且制得的涂层同样存在内应力较高的问题^[23,24]. Tushar Banerjee 利用脉冲磁控溅射制备了硬度为 23 GPa 的 WS_x 掺杂 TiN 涂层,但涂层的内应力高韧性差,在摩擦实验中可以观察到硬且脆的 WS_x 掺杂 TiN 碎片. Ou 等结合深振荡磁控溅射和脉冲直流磁控溅射的特点成功制备了硬且韧的 $\text{CrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 复合涂层,但涂层厚度仅 $7.4\ \mu\text{m}$,限制了涂层的工程应用范围^[25].

因此,合理设计并开发一种制备厚且韧涂层的工艺方法对氮化物涂层的基础研究,尤其是工程应用具有重大指导意义. 磁过滤阴极弧等离子体沉积是一种基于真空弧技术的薄膜制备方法,具有电离率高、沉积速率快、靶材易更换等优点^[26,27]. 磁过滤弯管能够有效地过滤等离子体中的中性粒子和大颗粒,使制备的薄膜附着力高,不易从基底脱落,避免了薄膜失效^[28,29]. 磁过滤阴极弧等离子体沉积最大的特点是通过调控阴极靶的成分、基底温度、真空腔压强、气体流量速率和基底偏压等实现对薄膜生长的控制,进而提高薄膜的质量. 磁过滤阴极弧是制备厚且韧涂层的潜在方法之一,但目前有关磁过滤阴极弧等离子体沉积技术制备厚且韧 TiN 涂层的报道较少,且缺乏稳定可重复的制备厚度超过 $20\ \mu\text{m}$ 的 TiN 涂层的工艺方法.

磁过滤阴极弧等离子体沉积技术制备厚且韧 TiN 涂层的关键在于,在涂层长厚的过程中,降低涂层内应力,阻止柱状晶长大. 在沉积过程中通过高能离子周期性地轰击长大的柱状晶,打碎大晶粒且降低内应力,同时控制 N_2 气流量速率不变,生成稳定的韧性性能较好的非化学计量相 TiN_x ,从而实现涂层的持续生长和增韧. 基于此,本文利用磁过滤阴极弧等离子体技术在 304 L 不锈钢基底上连续沉积了 TiN 涂层(厚度可达 $50\ \mu\text{m}$),并对厚 TiN 涂层的力学性能、摩擦学性能进行了表征.

2 实验

2.1 试样制备

图 1 为磁过滤阴极弧等离子体沉积设备示意图. 磁过滤阴极弧等离子体设备主要由不锈钢真空

室、样品台、缠绕铜线圈的磁过滤弯管、阳极筒和阴极靶组成. 机械泵与分子泵组成的抽真空系统可把不锈钢真空室气压抽至 $10^{-3}\ \text{Pa}$ 量级. 样品台可被程序设置绕垂直轴公转和绕水平轴自转. 阴极靶在场致效应作用下离化成等离子体.

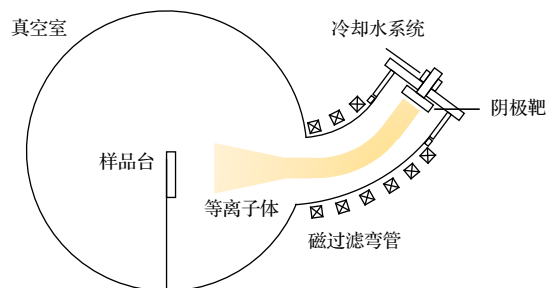


图 1 磁过滤阴极弧等离子体沉积设备示意图
Fig. 1. The schematic diagram of FCVAD system.

选用尺寸为 $20\ \text{mm} \times 20\ \text{mm} \times 0.5\ \text{mm}$ 的 304L 不锈钢作为基片. 不锈钢基片在放入真空室前,用丙酮浸泡 3 min 后,放入无水乙醇中超声清洗 5 min. 清洗后的 304L 不锈钢基片安装在样品台中心位置,距磁过滤弯管末端 $150\ \text{mm}$. 阴极靶材选用 99.99% 纯度的 Ti 金属靶,靶直径为 $100\ \text{mm}$. 利用机械泵与分子泵进行抽真空,当真空室气压为 $4 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$ 时,对基片表面进行溅射清洗,分别设置基片偏压为 -600 , -400 和 $-200\ \text{V}$,不同偏压下的溅射清洗时间设置为 2 min. 溅射清洗结束后,保持偏压 $-200\ \text{V}$,设置弧电流为 $90\ \text{mA}$,在基片表面沉积一层纯金属 Ti,作为过渡层,其厚度不超过总膜厚的 10%.

图 2 为制备超厚 TiN 涂层的工艺示意图. 基底表面沉积 Ti 过渡层后,以 $15\ \text{sccm}$ ($1\ \text{sccm} = 1\ \text{ml}/\text{min}$) 的流量通入 N_2 , N_2 分子被 Ti 等离子体离化,与 Ti 等离子体在基片上共同形成 TiN 涂层. 通入 N_2 后的真空室气压为 $1.1 \times 10^{-2}\ \text{Pa}$. TiN 涂层沉积过程中,每隔 1 h 对 TiN 涂层进行一次高能 Ti 等离子体轰击处理,偏压调节为 $-800\ \text{V}$ (Ti 等离子体能量为 $1.6\ \text{keV}$),轰击时间 2 min. 沉积时间分别为 125, 150, 190, 210 和 270 min,制备得到不同厚度的 TiN 涂层. 为方便讨论实验结果,不同沉积时间制备的涂层样品分别命名为 TiN-125, TiN-150, TiN-190, TiN-210 和 TiN-270. TiN-125, TiN-150, TiN-190, TiN-210 和 TiN-270 涂层制备期间高能 Ti 等离子体轰击次数分别为 2, 2, 3, 3, 4.



图 2 厚 TiN 涂层的制备工艺示意图

Fig. 2. Schematic diagram of preparation process of thick TiN coating.

2.2 表征与分析

采用安东帕公司生产的 Tosca™ 400 原子力显微镜 (AFM) 观察涂层的表面形貌; 采用 PANalytica 公司生产的 X'PertPro MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD) 检测涂层物相结构, X 射线激发源为 Cu 的 $K\alpha$, 扫描速度设置为 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围设置为 $30^\circ-90^\circ$; 使用 XRD 半宽峰数据经谢乐公式计算得到晶粒尺寸 $D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$, K 为常数, 其值与 β 的定义有关, β 为半宽高时, K 值为 0.89; λ 为 X 射线波长; β 为衍射峰半高宽; θ 为衍射角; 采用 Thermo Fisher 公司生产的 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析涂层的组成; 采用 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层的截面形貌; 采用 Talydurf 50 轮廓仪测量涂层的厚度, 随机选取 5 个位置, 取平均值; 采用 MML NenoTest P3 纳米压痕仪测量涂层的硬度 (H) 和弹性模量 (E), 压痕深度不超过涂层厚度的 10%, 随机选取 6 个点, 取平均值; H/E^* 和 H^3/E^{*2} 被用来定性地评估涂层的韧性, H 为涂层纳米硬度, E^* 为约化模量, $E^* = E/(1-\nu^2)$, ν 为涂层材料的泊松比; 采用 HR-150A (HRA) 洛氏压痕仪检测涂层的结合力, 压头加载载荷为 150 kg. 采用 Talydurf 50 轮廓仪测量基底和涂层表面的曲率半径, 并利用 Stony 公式计算涂层的内应力; 采用 RTEC 公司生产的 MFT-5000 摩擦磨损仪的往复模式测量涂层的摩擦力及摩擦系数, 加载力为 5 N, 往复频率为 5 Hz, 往复长度为 5 mm; 摩擦副是直径为 6.5 mm 的 SiN 小球, 实验测试时间为 30 min.

3 结果与讨论

3.1 涂层沉积速率

图 3 为不同沉积时间下的 TiN 涂层的厚度.

沉积时间为 125, 150, 190, 210 和 270 min 的 TiN 涂层的厚度分别为 25, 30, 35, 45 和 50 μm . TiN-125 涂层和 TiN-150 涂层的沉积速率均为 $0.2 \mu\text{m}/\text{min}$. TiN-190 涂层, TiN-210 和 TiN-270 涂层的沉积速率分别为 0.194, 0.187 和 $0.185 \mu\text{m}/\text{min}$. TiN 涂层的沉积速率随涂层的厚度增加呈减小趋势. 这是因为随着沉积时间的增加, 沉积在基片上的 TiN 涂层越来越厚, 基片的绝缘性增强, 基片表面正电荷聚集导致到达样品表面的离子能量和数量减少, 使沉积速率降低. 此外, 值得注意的是厚度为 TiN-270 的涂层的沉积速率最小, 但与 TiN-125 的涂层的最高沉积速率相比, 仅降低了 7.5%, 表明在 TiN 沉积过程中, 周期性地对涂层进行高能离子轰击处理, 对涂层的沉积速率影响较小.

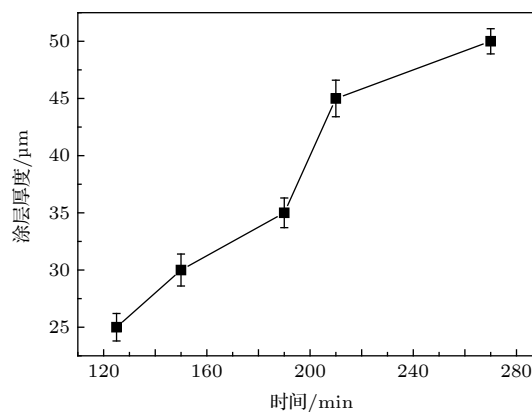


图 3 TiN 涂层厚度随沉积时间的变化

Fig. 3. The evolution of thickness of TiN coatings with deposition time.

3.2 形貌结构分析

采用 X Pert PRO MPD 衍射仪对涂层做 XRD 扫描分析. 图 4 为所有 TiN 涂层的 XRD 图谱及不同沉积时间下样品的晶粒尺寸. 晶粒尺寸根据谢勒公式计算得到, 半峰宽通过对 (111) 峰进行高斯拟合后获得. 所有的涂层表现出典型的面心立方结构, 涂层由 TiN 相和非化学计量 $\text{TiN}_{0.9}$ 相组成, 涂层的应变能较低导致 TiN 相沿 (111) 密排面择优取向生长^[30]. 非化学计量比 TiN_x ($x < 1$) 与 TiN 相比, 应变能小、韧性强且抗冲蚀性能优良^[31,32], $\text{TiN}_{0.9}$ 相的存在使制备的 TiN 硬质涂层具有一定的韧性. 随着沉积时间的增加, (111) 衍射峰强度逐渐升高, 半峰宽数值呈递减变化, 涂层的晶粒从 16.57 nm 逐渐增大到 27.66 nm, 这与 Hu 等^[33]

报道的一致, 涂层厚度增加, 晶粒粗化效应明显, 涂层越厚, 表面晶粒尺寸越大. 此外, 可以观察到样品的 TiN(111) 峰位向高衍射角偏移, 这与涂层的残余应力随涂层增厚而逐渐减小有关.

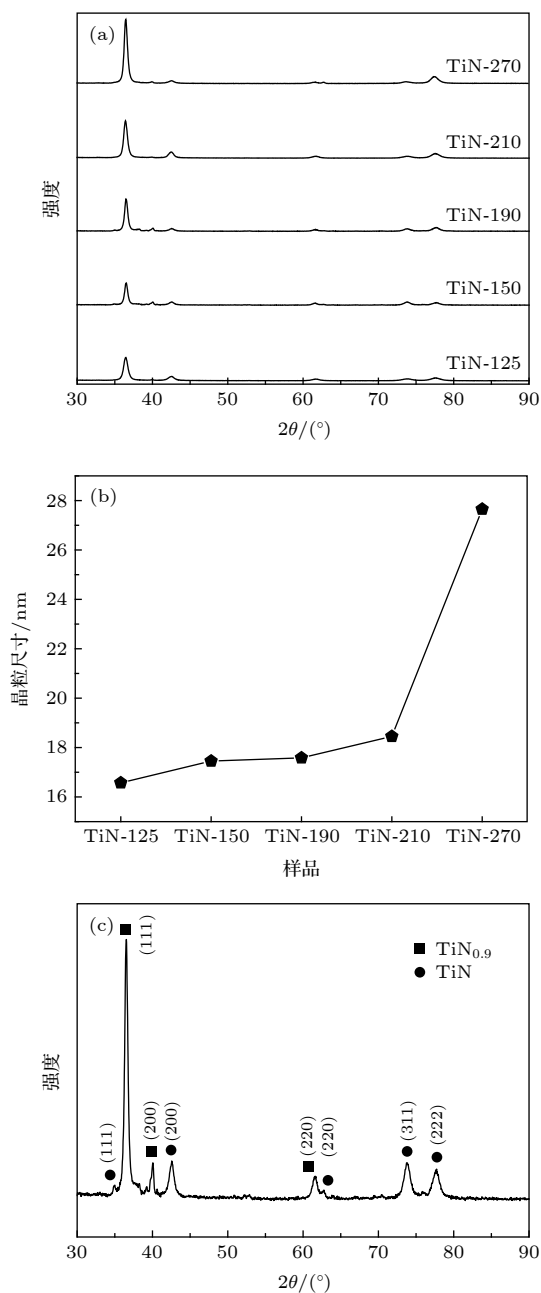


图 4 (a) 不同沉积时间的 TiN 涂层的 XRD 谱图; (b) 不同沉积时间的 TiN 涂层的晶粒尺寸; (c) TiN-125 涂层的 XRD 谱图
Fig. 4. (a) XRD patterns of all of the TiN coatings with different deposition time; (b) the grain size of all of the TiN coatings with different deposition time; (c) XRD patterns of TiN-125 coating.

由 XRD 结果可知, 在制备 TiN-125, TiN-150, TiN-190, TiN-210 和 TiN-270 涂层过程中, 高能

离子轰击对涂层的物相组成及结构影响较小, 各涂层的物相组成基本相同, 选择 TiN-125 涂层进行 XPS 分析. TiN-125 涂层的 XPS 图谱如图 5 所示, N 1s 谱峰的结合能在 395—400 eV 之间, 经泰勒解谱后分别在 396.9 和 398.67 eV 附近出现两个分峰, 位于 396.9 eV 处的 N 峰对应 TiN 中的 N 原子 [34], 398.67 eV 处的 N 峰对应 TiN_{0.9} 中的 N 原子 [35], Ti 和 N 等离子体形成 TiN 的同时, 也生成了韧性较好的 TiN_{0.9}, 这与 XRD 分析的结果一致. 磁过滤阴极弧制备的厚 TiN 涂层由于存在非化学计量 TiN_{0.9}, 使 TiN 涂层具有高硬度的同时提高了涂层韧性.

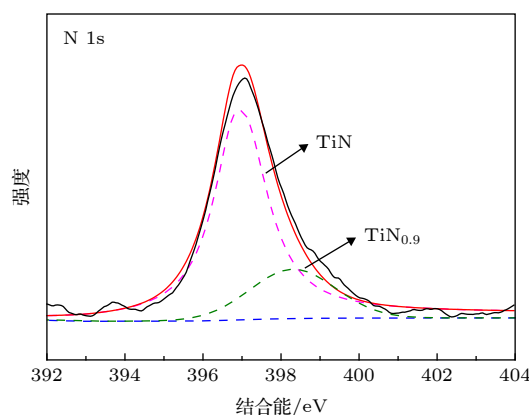


图 5 TiN-125 涂层 N 1s 的 XPS 谱图
Fig. 5. XPS spectra of N 1s of TiN-125 coating.

用原子力显微镜观察涂层的表面形貌. 不同沉积时间的 TiN 涂层的表面形貌及粗糙度如图 6 所示, 测试的区域为 1 μm × 1 μm. TiN-210 和 TiN-270 涂层的粗糙度相同, 为 10.5 nm. TiN-125, TiN-150 和 TiN-190 涂层粗糙度均小于 10 nm, 分别为 6.37, 6.68 和 9.64 nm. 涂层的沉积时间越长, 粗糙度越大. 沉积时间超过 150 min 后, 涂层的沉积速率略微降低, 涂层表面的颗粒团聚现象增多, 大颗粒越来越多. 随着 TiN 涂层厚度增加, 涂层表面的晶粒粗化效应明显, 大尺寸晶粒增多, 且更易成为涂层生长核心, 沿柱状晶方向持续长大形成大颗粒, 增大涂层表面粗糙度. 对于厚度超过 35 μm 的厚涂层, 高能离子轰击打碎大晶粒的作用减弱, 造成 TiN-210 和 TiN-270 涂层的粗糙度趋于相同.

TiN 涂层的截面 SEM 扫描图如图 7 所示. 在基底与 TiN 涂层之间存在 Ti 过渡层, 其厚度分别为 5 μm (TiN-125), 12 μm (TiN-150), 12 μm

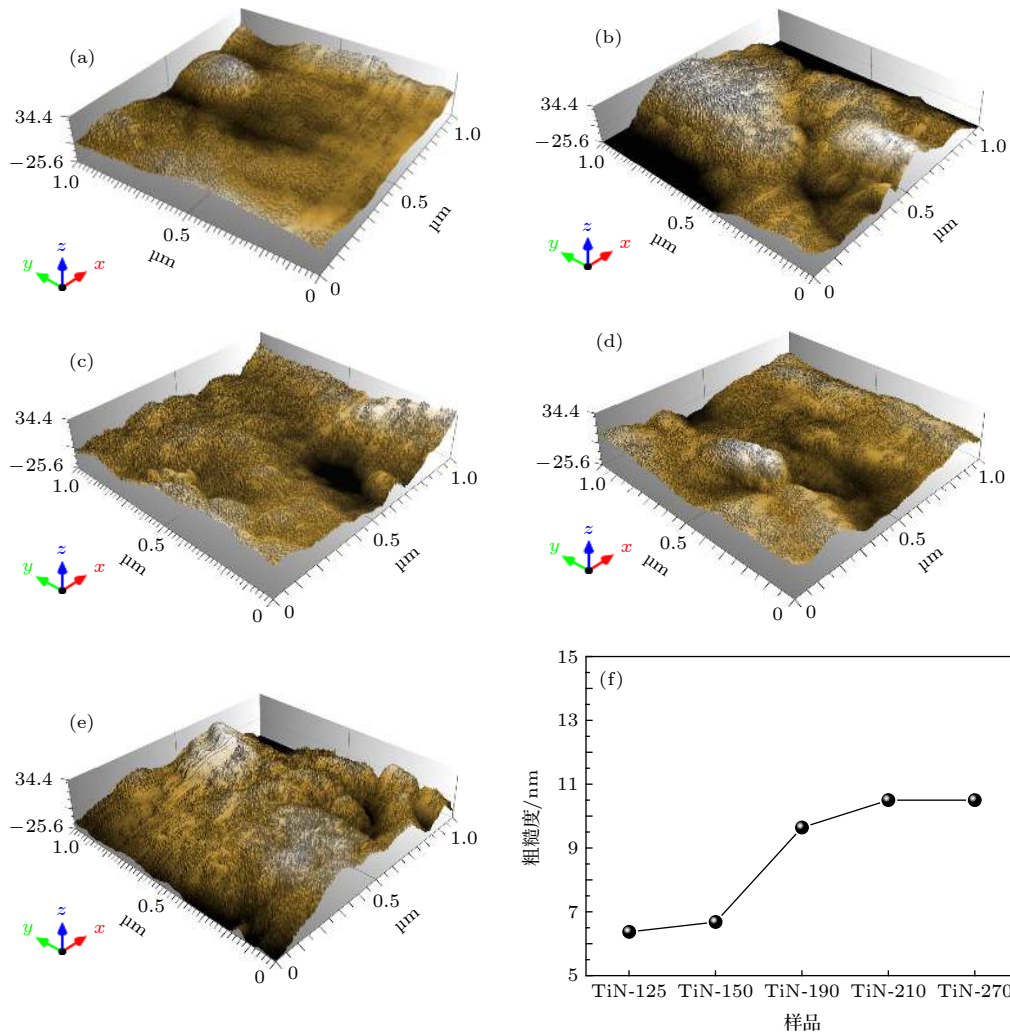


图 6 不同沉积时间下的 TiN 涂层的 AFM 图及表面粗糙度 (a) 125 min; (b) 150 min; (c) 190 min; (d) 210 min; (e) 270 min; (f) 不同 TiN 涂层的表面粗糙度

Fig. 6. The AFM and roughness of all of the TiN coatings with different deposition time: (a) 125 min; (b) 150 min; (c) 190 min; (d) 210 min; (e) 270 min; (f) roughness of all of the TiN coatings.

(TiN-190), 10 μm (TiN-210) 和 11 μm (TiN-270). 除 TiN-190 涂层外, TiN-125, TiN-150, TiN-210 和 TiN-270 涂层的 Ti 过渡层与基底有明显的分界, 表明 TiN-190 涂层的结合力可能高于其他涂层. 此外, 可以观察到所有的 TiN 涂层的微结构是致密连续的, 表明制备的超厚 TiN 涂层的硬度较大, 且能承载较高的载荷.

3.3 涂层力学性能分析

TiN 涂层的硬度 H 和弹性模量 E 如图 8 所示. TiN 涂层的微结构连续致密, 表现出高硬度力学性能. 制备的厚 TiN 样品的硬度均超过 26 GPa, 属于超硬涂层. TiN-125 涂层的硬度和弹性模量最高, 分别达到 38.24 和 386.53 GPa. 随着沉积时间

的增加, TiN 涂层不断长大, 涂层的硬度和弹性模量均表现出下降的趋势, 涂层越厚, 硬度越低, 弹性模量越小. TiN 涂层的硬度和弹性模量分别从 38.24 和 386.53 GPa 先缓慢地下降到 35.74 和 370.20 GPa 附近后又快速地下降到 27.63 和 316.37 GPa. 由图 4(b) 可知, TiN 涂层在长大的过程中晶粒尺寸逐渐长大并粗化, 导致了涂层的硬度和弹性模量降低. 这与文献报道的一致, 晶粒粗化与涂层生长时间遵循经典的 Hall-Petch 关系 [33,36].

近些年来, H/E^* 和 H^3/E^{*2} 逐渐被用来定性评估硬质涂层的韧性 [37,38], 涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 比值与涂层的弹性应变和抗塑性变形有关 [39,40]. 硬度越高, H/E^* 和 H^3/E^{*2} 比值越大, 涂层的摩擦系数越小, 耐磨性越好 [28]. 高 H/E^* 比值表

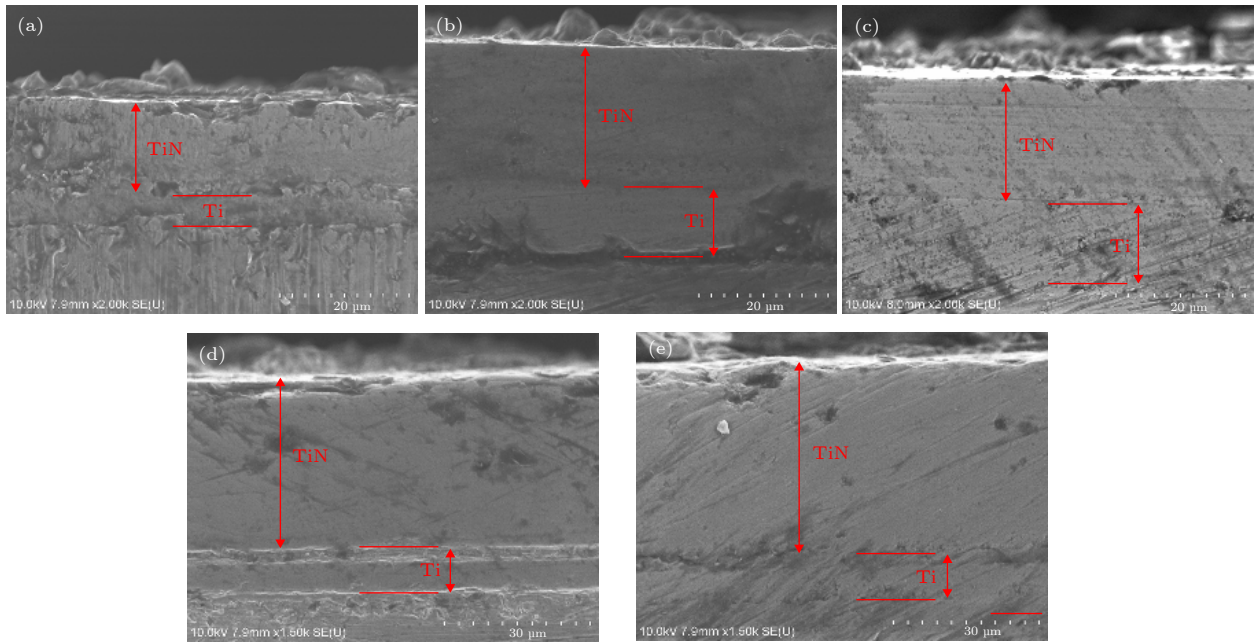


图 7 不同沉积时间下 TiN 涂层的 SEM 截面形貌 (a) 125 min; (b) 150 min; (c) 190 min; (d) 210 min; (e) 270 min;

Fig. 7. Cross-sectional SEM micrographs of TiN coatings with different deposition time: (a) 125 min; (b) 150 min; (c) 190 min; (d) 210 min; (e) 270 min.

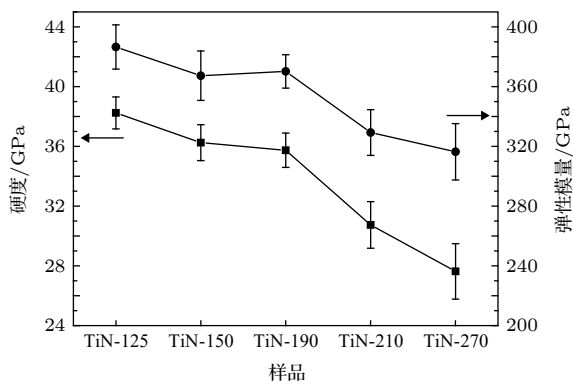


图 8 不同沉积时间下 TiN 涂层的硬度和弹性模量

Fig. 8. Hardness and elastic modulus of TiN coatings with different deposition time.

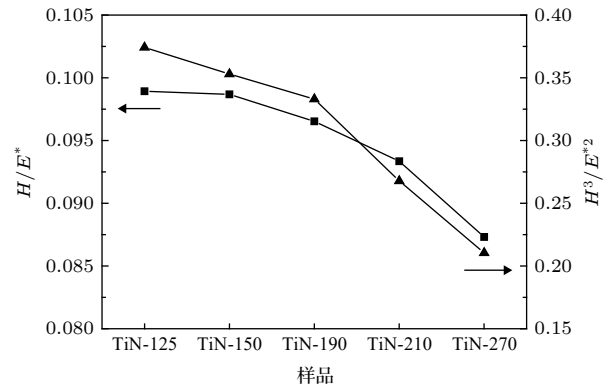


图 9 不同沉积时间下 TiN 涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2}

Fig. 9. H/E^* and H^3/E^{*2} value of TiN coatings with different deposition time.

明涂层的弹性变形能力较高, 涂层在局部动态载荷下的强度得到提高. 高 H^3/E^{*2} 比值表明裂纹在涂层中形成和扩展的阻力较大, 涂层的抗裂纹失效性能良好. TiN 涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值如图 9 所示. H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值随沉积时间的增加, 都表现出逐渐降低的趋势. TiN-125 涂层的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值最高, 分别为 0.0989 和 0.3742, 表明 TiN-125 涂层的韧性最好, 可能具有较高的耐磨性. 当沉积时间超过 190 min 后, H/E^* 和 H^3/E^{*2} 值明显地降低, TiN-210 和 TiN-270 涂层抗裂纹形成和扩展性能下降, TiN-210 和 TiN-270 涂层的耐磨性可能有所下降.

洛氏压痕常被用来定性评估涂层的结合力, 图 10 为厚 TiN 涂层的洛氏压痕形貌. 所有 TiN 涂层的中心位置处都发生了严重的变形, 且在压痕边缘处有环形裂纹, 但 TiN-210 和 TiN-270 涂层的裂纹明显多于 TiN-125, TiN-150 和 TiN-190 涂层. TiN-210 和 TiN-270 涂层由于晶粒粗化, 表面的大颗粒增多、粗糙度变大, 降低硬度的同时, 也降低了涂层的承载性能, 相同载荷下, 产生的裂纹数增多. TiN-125 涂层的压痕上的裂纹数目少、长度短且压痕形变最小, 表明 TiN-125 涂层的结合力高于其他涂层, 且涂层的抗裂纹形成和扩展性能优良. TiN-210 和 TiN-270 涂层的压痕图上的裂纹较多,

且能观察到微碎片和分层, 这与前述 TiN 涂层 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 比值降低有关. 此外, 本文利用磁过滤阴极弧技术制备得到的厚 TiN 涂层产生的裂纹均在压痕的边缘处, 无明显的向压痕外扩展迹象

且在压痕外无裂纹, 无涂层剥落现象, 表明制备的厚 TiN 涂层韧性良好. 由前述 TiN 样品的 XPS 谱图可知, TiN 硬涂层形成过程中生成了非化学计量比的 $TiN_{0.9}$ 物相, 提高了涂层的韧性.

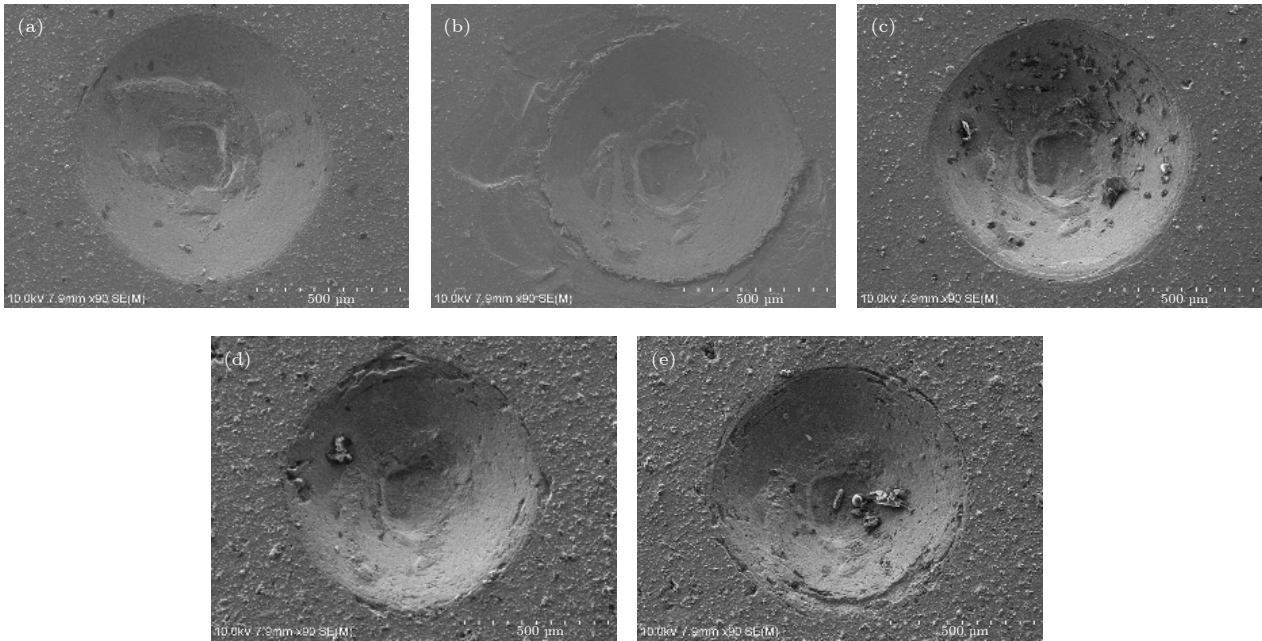


图 10 不同 TiN 涂层的洛氏压痕形貌 (a) TiN-125; (b) TiN-150; (c) TiN-190; (d) TiN-210; (e) TiN-270

Fig. 10. SEM images of HRC indents of different TiN coatings. (a) TiN-125; (b) TiN-150; (c) TiN-190; (d) TiN-210; (e) TiN-270.

不同沉积时间的厚 TiN 涂层的平均内应力由 Stony 公式计算:

$$\sigma_s = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{h_s^2}{h_c} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right), \quad (1)$$

式中 E_s 为基底杨氏模量, ν_s 为泊松比, h_s 为基底厚度, h_c 为膜厚度, R 为膜的曲率半径, R_0 为基底的曲率半径. 本实验中, E_s 的值为 235 GPa, ν_s 的值为 0.247, h_s 的值为 3 mm, R_0 的值为 2.45×10^4 mm.

不同沉积时间下 TiN 涂层的内应力变化如图 11 所示. 应力从 TiN-125 的 0.811 GPa 快速下降到 TiN-150 的 0.643 GPa 后基本保持稳定. 当沉积时间超过 210 min 后, 平均内应力从 0.583 GPa 迅速下降到 TiN-270 的 0.43 GPa, TiN 涂层的平均内应力随着沉积时间的增加整体上表现出下降的趋势. 影响平均内应力的主要因素有两个, 分别是涂层与基底之间不同的热膨胀系数和热应力. 若 304 不锈钢基底和 TiN 涂层直接接触, 在降温过程中基底和 TiN 涂层的收缩趋势不一致, 易导致 TiN 涂层产生较大的应变, 使涂层崩落无法继续长厚. 本实验中, 在不锈钢基底和 TiN 涂层之间沉积

的 Ti 过渡层作为缓冲层, 能够有效减小涂层与基底的收缩趋势, 从而降低应力. 随着沉积时间的增加, TiN 涂层越来越厚, 热应力得以均匀分布, 很难到达涂层与基底间的接触面, 使涂层避免因热应力而失效. 此外, 与薄膜相比, 厚涂层在沉积过程中有更长的时间释放热应力, 进一步降低热应力对涂层的影响.

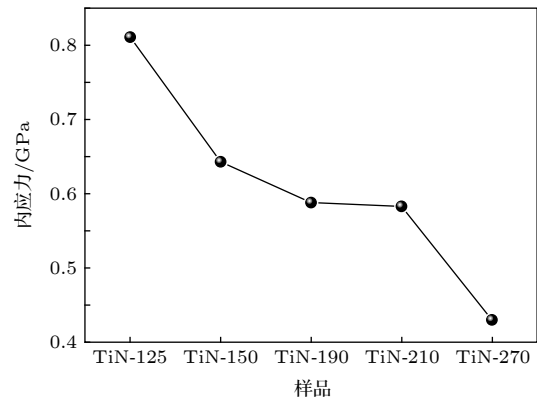


图 11 不同沉积时间下 TiN 涂层的内应力变化

Fig. 11. The evolution of internal stress of TiN coatings with different deposition time.

采用往复磨擦试验测试超厚 TiN 涂层的摩擦学性能. 摩擦介质为空气, 实验温度为 25 °C. 图 12(a) 为 TiN 涂层的摩擦系数随测试时间的变化关系. TiN-125, TiN-150, TiN-190, TiN-210 和 TiN-270 涂层的平均摩擦系数是 0.26, 0.34, 0.38, 0.45 和 0.55. 由图 6、图 8 和图 9 H^3/E^{*2} 比值最高, 导致 TiN-125 涂层的耐磨性最好, 其摩擦系数是所有样品中最小的. 随着沉积时间增加, TiN 涂层表面的晶粒粗化, 大颗粒增多, 粗糙度逐渐增大, 造成 TiN 涂层的摩擦系数呈现增大的趋势. 此外, 可以观察到, 较厚的 TiN 涂层在测试时, 摩擦系数数据的波动较大, 进一步证明 TiN 涂层的表面大颗粒随沉积时间增加表现出增多的趋势, 从而导致表面的粗糙度越来越大. 图 12(b) 为不同沉积时间下的 TiN 涂层的磨损率. TiN-125 涂层的磨损率为 $0.0956 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 是所有涂层中最小的, 这与其硬度高、表面粗糙度小有关. 沉积时间超过 190 min 后, TiN 涂层的磨损率显著增大, TiN-210 涂层和 TiN-270 涂层的磨损率分别为 1.724×10^{-5} 和 $1.853 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 这是由于沉积时间较长的 TiN 样品的硬度下降, 且 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 比值较低. 图 13 为 TiN 涂层的表面磨损形貌. TiN-125 涂层和 TiN-150 涂层的磨痕表面光滑无裂纹, 且磨痕两侧无磨屑. TiN-190 涂层、

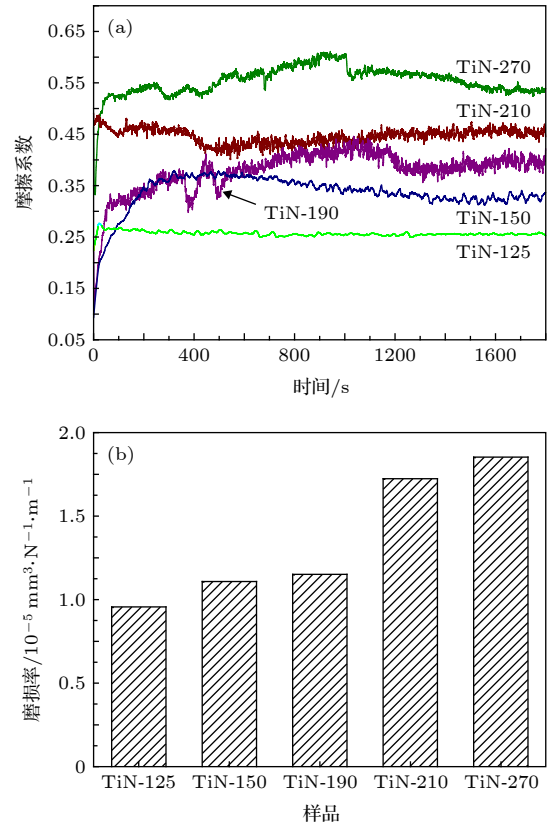


图 12 (a) TiN 涂层的摩擦系数随测试时间的变化; (b) 不同沉积时间下 TiN 涂层的磨损速率
Fig. 12. (a) The evolution of coefficient of friction of TiN coatings with testing time; (b) wear rate of TiN coatings with different deposition time.

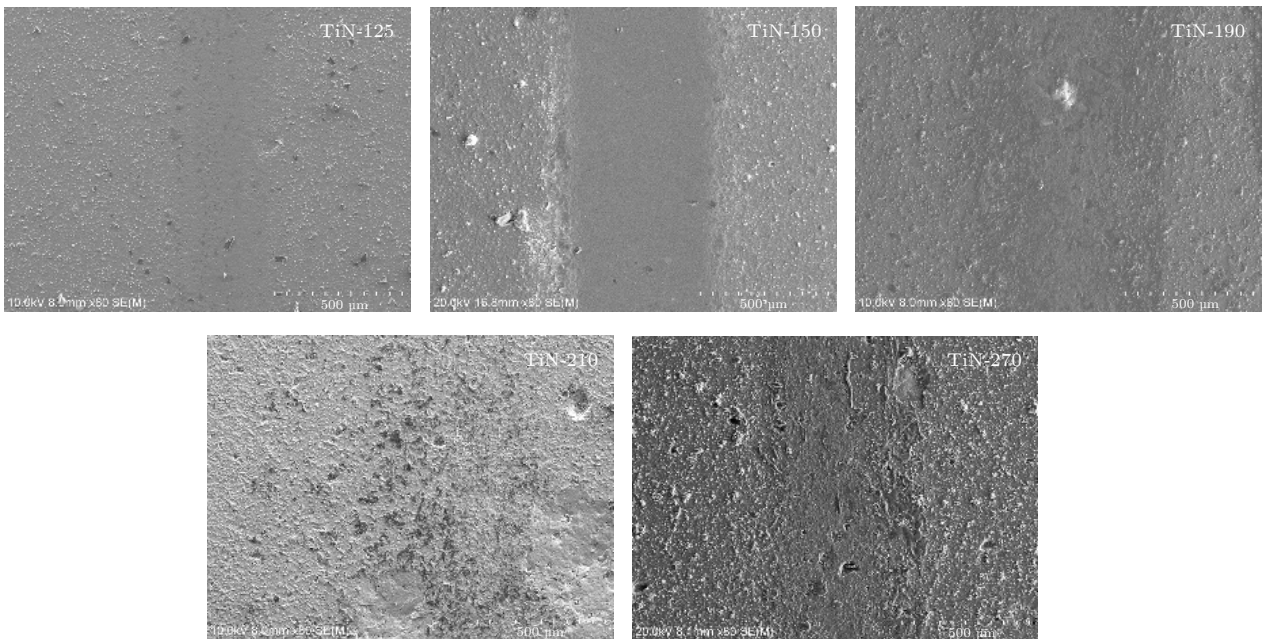


图 13 不同 TiN 涂层的表面磨损形貌
Fig. 13. Surface wear morphology of different TiN coatings.

TiN-210 涂层和 TiN-270 涂层的表面粗糙度增大、大颗粒较多, 磨痕表面出现细裂纹和少量的磨屑, TiN-210 涂层表现出明显的黏着磨损机制. 此外, 所有 TiN 涂层的磨痕表面均未出现涂层失效和分层剥离现象, 说明厚的 TiN 涂层硬度高且耐磨性优良.

4 结 论

磁过滤阴极真空弧技术制备厚 TiN 涂层具有较高的沉积速率, 接近 $0.2 \mu\text{m}/\text{min}$, 较高的沉积速率是磁过滤阴极真空弧技术应用于厚膜制备的优势之一. 在磁过滤阴极真空弧技术沉积过程中, 对涂层进行周期性的高能离子轰击处理, 抑制晶粒长大, 降低 TiN 涂层的内应力, 在 304L 不锈钢上成功地沉积了厚 TiN 涂层, 同时控制气流量不变形成非化学计量 $\text{TiN}_{0.9}$, 提高厚 TiN 涂层的韧性. TiN-270 涂层 (沉积时间 270 min) 的厚度最高可达到 $50 \mu\text{m}$, TiN-125 涂层 (沉积时间 125 min) 的 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 比值最大, 分别为 0.0989 和 0.3742. 制备的 TiN 涂层拥有致密的结构, 硬度均超过 27 GPa, 属于硬质涂层. 沉积时间增加, TiN 涂层表面晶粒逐渐粗化, 晶粒尺寸从 16.57 nm 增大到 27.66 nm, 表面的大颗粒增多面粗糙度从 6.37 nm 增大到 10.5 nm. TiN-125 涂层的硬度和弹性模量是所有厚涂层中最大的, 分别为 38.24 和 386.53 GPa. 所有 TiN 涂层的洛氏压痕外围无明显大裂纹且无涂层剥落, 表明厚 TiN 涂层的韧性较好. TiN-270 涂层的沉积时间最长、厚度最大, 热应力得到释放且均匀分布, 内应力是所有涂层中最小的, 其值为 0.43 GPa. 高硬度、高比值使得 TiN-125 涂层在室温下的耐磨性最好, 摩擦系数为 0.26, 磨损率为 $0.0956 \times 10^{-5} \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. 厚 TiN 硬质涂层增韧, 能够提高涂层的耐磨性, 降低涂层的磨损率, 但随着沉积时间的增加, 涂层增厚, 晶粒粗化, 高能离子轰击打碎大晶粒效果减弱, 大颗粒增多导致涂层的硬度、弹性模量、 H/E^* 和 H^3/E^{*2} 等力学性能降低. TiN-125 涂层具有较高的力学性能和摩擦学性能, 选择 TiN-125 涂层对应的工艺参数制备涡轮喷气发动机压气机前级进气端低压转子叶片防护涂层.

参考文献

- [1] Chavda M R, Dave D P, Chauhan K V, Rawal S K 2016 *Proc. Technol.* **23** 36
- [2] Sun Z P, He G Y, Meng Q J, Li Y Q, Tian X D 2019 *Chin. J. Aeronaut.*
- [3] Liang W, Yang J J, Zhang F F, Lu C Y, Wang L M, Liao J L, Yang Y Y, Liu N 2018 *J. Nucl. Mater.* **501** 388
- [4] Swadźba L, Formanek B, Gabriel H M, Liberski P, Podolski P 1993 *Surf. Coat. Technol.* **62** 486
- [5] Zhou D P, Peng H, Zhu L, Guo H B, Gong S K 2014 *Surf. Coat. Technol.* **258** 102
- [6] Hetmańczyk M, Swadźba L, Mendala B 2007 *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **24** 372
- [7] Li J Z, Zheng H, Sinkovits T, Hee A C, Zhao Y 2015 *Appl. Surf. Sci.* **355** 502
- [8] Djabella H, Arnell R 1993 *Thin Solid Films* **235** 156
- [9] Hintermann H 1984 *Wear* **100** 381
- [10] Wang L, Zhong X H, Zhao YX, Tao S Y, Zhang W, Wang Y, Sun X G 2014 *J. Asian Ceram. Soc.* **2** 102
- [11] Wang J, Pu J, Zhang G G, Wang L P 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 5015
- [12] Wei R, Langa E, Rincon C, Arps J H 2006 *Surf. Coat. Technol.* **201** 4453
- [13] Li Z C, Wang Y X, Cheng X Y, Zeng Z X, Li J L, Lu X, Wang L P, Xue Q J 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 2965
- [14] Dong Y C, Yang Y, Chu Z H, Zhang J X, He J N, Yan D R, Li D Y 2017 *Ceram. Int.* **43** 9303
- [15] Janka L, Norpoth J, Eicher S, Rodríguez Ripoll M, Vuoristo P 2016 *Mater. Des.* **98** 135
- [16] Ou Y X, Lin J, Tong S, Sproul W D, Lei M K 2016 *Surf. Coat. Technol.* **293** 21
- [17] Wang L, Zhang S H, Chen Z, Li J L, Li M X 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 3629
- [18] Volkhonskii A O, Vereshchaka A A, Blinkov I V, Vereshchaka A S, Batako A D 2016 *Int. J. Adv.* **84** 1647
- [19] Rebenne H E, Bhat D G 1994 *Surf. Coat. Technol.* **63** 1
- [20] Wang C T, Ye Y W, Guan X Y, Hu J M, Wang Y X, Li J L 2016 *Tribol. Int.* **96** 77
- [21] Guan X Y, Wang L P 2012 *Tribol. Lett.* **47** 67
- [22] Donnet C, Belin M, Auge J C, Martin J M, Grill A, Patel V 1994 *Surf. Coat. Technol.* **68** 626
- [23] Zhu Y, Cheng L F, Ma B S, Liu Y S, Zhang L T 2018 *Surf. Coat. Technol.* **337** 209
- [24] Lien S Y, Cho Y S, Hsu C H, Shen K Y, Zhang S, Wu W Y 2019 *Surf. Coat. Technol.* **359** 247
- [25] Ou Y X, Ouyang X P, Liao B, Zhang X, Zhang S 2019 *Appl. Surf. Sci.* **144** 168
- [26] Wang P, Wang X, Chen Y, Zhang G, Liu W, Zhang J 2007 *Appl. Surf. Sci.* **253** 3722
- [27] Lin Y H, Lin H D, Liu C K, Huang M W, Chen J R, Shih H C 2010 *Diamond Relat. Mater.* **19** 1034
- [28] Luo J, Ou Y X, Zhang Z Q, Pang P, Chen L, Liao B B, Shang H Z, Zhang X, Wu X Y 2019 *Mater. Res. Express* **6** 096418
- [29] Cao H S, Qi F G, Ouyang X P, Zhao N, Zhou Y, Li B, Luo W Z, Liao B, Luo J 2018 *Materials* **11** 1742
- [30] Pelleg J, Zevin L Z, Lungo S, Croitoru N 1991 *Thin Solid Films* **197** 117
- [31] Lee S C, Ho W Y, Huang C C, Meletis E L, Liu Y 1996 *J. Mater. Eng. Perform.* **5** 64
- [32] He Z, Zhang S, Sun D 2019 *Thin Solid Films* **676** 60
- [33] Hu J H, Shi Y N, Sauvage X, Sha G, Lu K 2017 *Science* **355** 1292
- [34] Shulga Y U M, Troitskii V N, Aivazov M I, Borodko Y U G 1976 *Zh. Neorg. Khim.* **21** 2621

- [35] Prieto P, Kirby R E 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 2819
 [36] Lee K, Kang N, Bae J S, Lee C W 2016 *Met. Mater.Int.* **22** 842
 [37] Ou Y X, Lin J, Tong S E, Che H L, Sproul W D, Lei M K 2015 *Appl. Surf. Sci.* **351** 332
 [38] Ou Y X, Chen H, Li Z Y, Lin J, Pan W, Lei M K 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 5166
 [39] Leyland A, Matthews A 2004 *Surf. Coat. Technol.* **177** 317
 [40] Dang C Q, Li J L, Wang Y, Chen J M 2016 *Appl. Surf. Sci.* **386** 224

SPECIAL TOPIC — Carrying ion beam technology

Thick yet tough TiN coatings deposited by filter cathode vacuum arc technology*

Zhang Zhi-Qiang¹⁾²⁾ Liao Bin^{1)2)†} Ou Yi-Xiang²⁾ Zhang Feng-Shou¹⁾²⁾
 Zhang Xu¹⁾²⁾ Shen Yong-Qing¹⁾²⁾ Chen Shu-Nian¹⁾²⁾
 Hua Qing-Song¹⁾²⁾ He Guang-Yu³⁾ Ouyang Xiao-Ping¹⁾

1) (*College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China*)

2) (*Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China*)

3) (*Science and Technology on Plasma Dynamics Laboratory, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China*)

(Received 6 January 2020; revised manuscript received 18 April 2020)

Abstract

There are some high requirements for mechanical property to protective coatings of turbojet engine compressor blades as the appearance of extreme service conditions. The hard coating with high toughness, good adhesion, good wear resistance and excellent load carrying capacity is a potential coating for extreme service conditions in the future. Thick yet tough TiN hard coatings were successfully deposited on 304L stainless steel substrates by magnetic filtered cathodic vacuum arc technology. The morphology, structure and properties of the coatings were studied by SEM and XRD, etc. The results show that the continuous growth of TiN coatings attributed to periodic high energy ion bombardment which can suppress the large grain size and reduce the internal stress. The thickness of TiN coating can reach to 50 μm and the deposition rate was close to 0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$. At the same time, the stable non stoichiometric $\text{TiN}_{0.9}$ can be formed by controlling the constant N_2 flow rate, which can improve the toughness of TiN coatings. All TiN coatings belong to superhard coating and the max value of hardness and modulus of elasticity were 38.24 GPa and 386.53 GPa respectively. TiN coatings have good adhesion and excellent toughness. The highest H/E^* and H^3/E^{*2} rate of TiN coating can reach to 0.0989 and 0.3742. Thick yet tough TiN hard coatings have excellent wear resistance with the lowest friction coefficient of 0.26.

Keywords: compressor blades, thick yet tough TiN coatings, ion bombardment, wear resistance

PACS: 81.05.-t, 52.77.-j, 68.35.bd, 68.35.Rh

DOI: 10.7498/aps.69.20200036

* Project supported by the Key Area R&D Program of Guangdong Province, China (Grant No. 2019 B090909002), the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2017-VII-0012-0107), and the National Defense Science and Technology Key Laboratory Fund of China (Grant No. 614220207011802).

† Corresponding author. E-mail: liaobingz@126.com