

添加 Y 改善离子镀氮化钛膜的结构与性能

刘长清 吴维尧 金柱京

中国科学院金属腐蚀与防护研究所腐蚀科学开放研究实验室, 沈阳, 110015

1990年8月9日收到; 1991年1月21日收到修改稿

评价了离子镀氮化钛 (TiN) 和 Y 改性氮化钛 (Ti(Y)N) 膜的结合强度和在酸性介质中的耐蚀性能; 用 X 射线衍射, 离子探针质谱分析 (IMA), 透射电子显微镜 (TEM) 研究它们的显微结构特征; 结果表明, 添加 Y 元素富集在 Ti(Y)N 与 A₃ 钢材界面区域, 并形成厚度约为 20nm 的亚层, Y 的界面改性导致 Ti(Y)N 膜的 X 射线衍射线形略有宽化和明显的 TiN 相 (111) 面的择优生长取向; 这些显微结构特征的改善导致 Ti(Y)N 膜比 TiN 膜具有更高的界面结合强度和更好的耐蚀性能。

PACC: 6865; 8115J; 6116D

一、引 言

离子镀氮化钛膜及其界面的显微结构与膜的性能密切相关^[1-6]。为了改善膜和界面的显微结构实现其性能的改善, 若干设备和工艺上的改进已被人们所采纳。近年来, 随着离子镀氮化钛膜在切削刀具上日趋广泛的应用, 人们为提高膜与基的结合强度以延长刀具的使用寿命寻求处理和成膜工艺上的解决方法, 如基材表面喷丸, 预沉积钛底层和采用最佳工艺参数匹配等已取得一定效果。但是复杂的处理工艺对膜基结合强度大幅度改善带来不便和受到限制。因而我们试图通过添加微量元素, 借助添加元素的参与成膜和改性作用来改善膜的性能。事实上, 采用添加微量 Y 元素进行氮化钛成膜, 发现经 Y 改性的氮化钛 (Ti(Y)N) 膜与基材的结合强度得到显著改善, 电化学测试表明, Ti(Y)N 膜还具有比 TiN 膜更加优异的耐酸性介质腐蚀性能。本文则通过膜/基结合强度和膜的耐蚀性的评价, 借助 X 射线衍射, IMA, TEM 等分析手段, 研究 Y 改性的氮化钛膜的结合强度与耐蚀性改善机理, 从而说明添加微量 Y 元素改善离子镀氮化钛膜的性能与其结构改善的相关性。

二、样品制备与实验方法

1. TiN 和 Ti(Y)N 膜的制备 采用 A₃ 钢作基材, 表面经抛光后进行 10—15min 超声清洗, 使用 DML-500A 型离子镀膜机按表 1 工艺参数进行 TiN 或 Ti(Y)N 膜的

表 1 TiN 和 Ti(Y)N 膜的离子镀膜工艺参数

束流 (mA)	N ₂ 分压 (Torr)	偏压 (kV)	基材温度 (°C)	沉积时间 (min)
160	4.5×10^{-4}	0.8	350	25

沉积。Ti(Y)N 成膜时采用 Ti-0.2Y (wt%) 合金作为蒸发源材料。

2. TiN 和 Ti(Y)N 膜的结合强度与耐蚀性的评价

采用恒速拉伸法^[5]及划痕法^[7]进行膜的结合强度评价, 实验中恒速拉伸试样设计如图 1 所示, 在恒应变速率 0.2mm/min 下进行拉伸变形并同时采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层的变化, 记录涂层开始开裂和剥离时的临界伸长量 (δ_c 和 δ_s)。划痕装置与一台动态电阻应变仪相联以监测涂层开裂瞬间的临界载荷 L_c 值, 与应变计相粘的压头为 90° 尖形圆锥金刚石压头, 实验采用连续加载方式。膜的耐蚀性采用极化曲线测定方法评价, 测定极化曲线采用标准的三电极电解池并 273 型恒电位仪, 扫描速度选 5mm/s, 腐蚀介质为: 0.5N Na₂SO₄ + 0.1N H₂SO₄ + 0.1N NaCl 溶液。

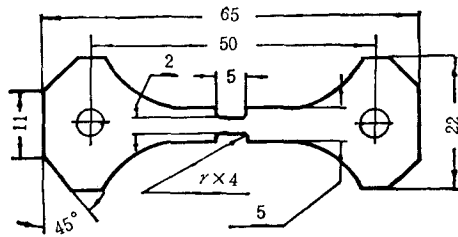


图 1 恒速拉伸试样设计简图尺寸单位为 mm

3. TiN 和 Ti(Y)N 膜的微观应力测定和显微结构分析

膜内部微观应力采用 X 射线线形分析法测定^[8]。实验采用 Si(620) 作为标准扣除 TiN(220) 线形的几何宽化, 并考虑微晶(设定微晶尺寸为 2nm)可能引起的宽化, 从而计算出膜内的微观应力值。将样品膜面对粘并沿垂直膜面方向切片, 将薄片机械减薄及离子减薄制成横截面 TEM 样品, 并进行电子显微镜观察和分析。此外, 用 X 射线衍射法进行膜层的相结构分析和用 IMA 法深度成分剥离分析。

三、实验结果与讨论

1. TiN 和 Ti(Y)N 膜的结合强度与耐蚀性评价

恒速拉伸法和划痕法测得 TiN 和 Ti(Y)N 膜的临界伸长量和临界载荷值分别为

TiN 膜 $\delta_c = 15.4\text{mm}$; $\delta_s = 19.4\text{mm}$; $L_c = 100\text{—}150\text{g}$;

Ti(Y)N 膜 $\delta_c = 23.2\text{mm}$; $\delta_s = 34.4\text{mm}$; $L_c = 300\text{—}400\text{g}$ 。

由此可见, 两种方法评价都证明添加微量 Y 的 Ti(Y)N 膜与 A₃ 钢基材的结合强度比未加 Y 的 TiN 膜有显著改善。

图 2 为 TiN 和 Ti(Y)N 膜和 18-8 不锈钢基材在 0.5N Na₂SO₄ + 0.1N H₂SO₄ + 0.1N NaCl 溶液中测得的一组极化曲线, 可见 Y 改性的 Ti(Y)N 膜呈现出比 TiN 膜和 18-8 不锈钢更好的耐蚀性能。

2. TiN 和 Ti(Y)N 膜的微观结构与应力

离子探针深度成分剥离分析 Ti(Y)N 膜示图见图 3, 可见在膜/基界面处有添加 Y 元素富集。

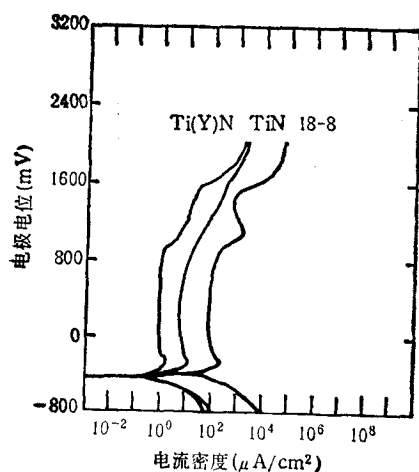


图2 TiN, Ti(Y)N 膜和 18-8 不锈钢在酸性介质中的极化曲线

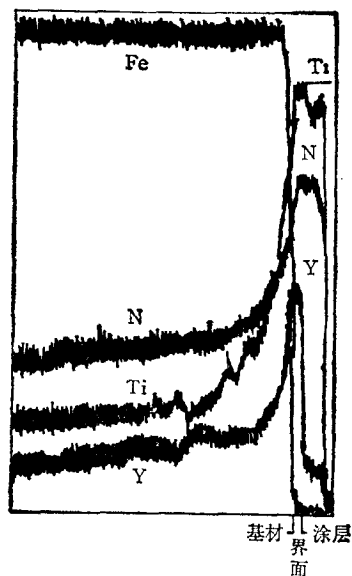


图3 Ti(Y)N 膜离子探针深度剥离分析结果 束斑直径为 $40\mu\text{m}$; 电流为 $2 \times 10^{-7}\text{A}$; 电压为 15kV

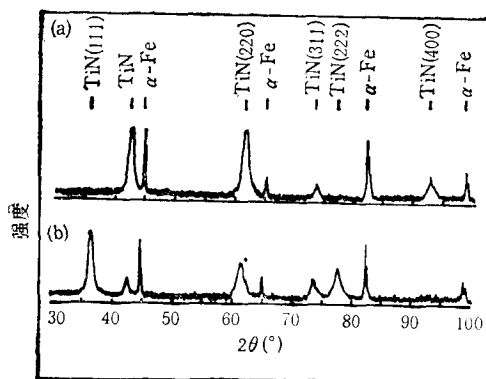


图4 TiN (a) 和 Ti(Y)N (b) 膜X射线衍射图谱

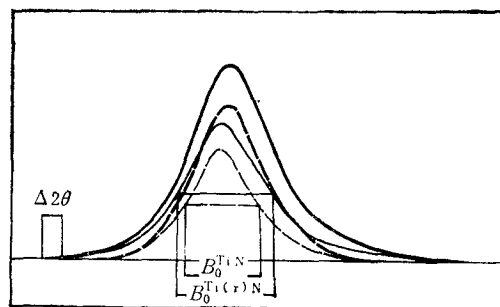


图5 TiN 和 Ti(Y)N 膜 TiN(220) 线形及其 K_{α_1} 辐射分离曲线 CuK_{α_1} ; $\Delta 2\theta = 0.55$; 粗实线为 Ti(Y)N; 细实线为 Ti(Y)N K_{α_1} 分离曲线; 粗虚线为 TiN; 细虚线为 TiN K_{α_1} 分离曲线

TiN 和 Ti(Y)N 膜 X 射线衍射相分析图谱由图 4 给出, 结果表明, 虽然两者主要沉积相皆为 TiN 相, 但 TiN 相的择优取向存在明显差异, TiN 膜具有 TiN(200) 面择优取向, 而 Ti(Y)N 膜则具有 TiN(111) 面择优取向。

图 5 为 TiN 和 Ti(Y)N 膜 TiN(220) 面 X 射线步进扫描线形及其 K_{α_1} 辐射分离曲线。据此可得仪测宽度 $B_0^{\text{TiN}} = 1.96^\circ$ 和 $B_0^{\text{Ti(Y)N}} = 2.56^\circ$ 。计算得到膜中微观应力值:

$$\text{TiN 膜} \quad \bar{\sigma} = 1.57\text{GPa};$$

$$\text{Ti(Y)N 膜} \quad \bar{\sigma} = 2.55\text{GPa}.$$

计算值为正, 表明膜内存在张应力。

TiN 膜(由离子镀膜法获得)与钢基材的界面的截面透射电子显微镜研究已有较为

系统的报道^[9]。本文对添加微量 Y 元素的 Ti(Y)N 膜与 A₃ 钢基材界面进行了研究。图 6(a) (见图版 I) 为该系统界面的形貌 (X 射线 TEM 图象), 可见, 界面定由几个亚层过渡而成^[10], 第一亚层 (图 6(a) I 层) 紧靠基材因而决定着膜与基材的结合强度。I 区附近位错衍衬象 (图 6(b) (见图版 I)) 表明该区形成联结的位错网络。I 层厚度约为 20nm。图 7 (见图版 I) 为在 I 层进行选区电子衍射所得到的衍射环和斑点, 经标定确认 I 层内形成了具有立方结构的金属间化合物 Y₆Fe₂₃ 相。

3. 添加 Y 改善 Ti(Y)N 膜的结合强度和耐蚀性的机理

TiN 和 Ti(Y)N 膜的界面结合强度评价表明, 添加微量 Y 元素可大大改善氮化钛膜与基材的结合强度。图 5 中微观应力测定结果证明添加 Y 并未减小 Ti(Y)N 膜内部的平均应力水平, 因而 Ti(Y)N 膜结合强度的改善定归于界面显微结构特性的改善。事实上, 图 3 所示的离子探针 (IMA) 深度剥离结果表明, 添加的 Y 元素在界面处的富集对膜与基的结合强度起着重要作用。实际上, X 射线 TEM 观察 (图 6(a)) 恰恰表明 Y 元素参与成膜并发生了界面反应, 从而在界面处形成由几个亚层存在的过渡区, 这不仅减缓界面处应力分布梯度, 而且减弱膜和基材在物理、化学等性质上的突变, 尤其是紧靠基材形成厚度约为 20nm 的亚层 I (图 6(b)), 它成为联接膜和基材的中介层, 其内部 Y₆Fe₂₃ 相的形成 (图 7) 和较大区域内与 α -Fe (基材主要相) 和少量 FeTi 相共存, 使膜/基过渡的界面更加“混沌”, 因而具有更加明显的冶金学特征。此外, I 亚层与其毗邻区域联结的位错网络的形成 (图 6(b)) 也将有助于 Ti(Y)N 膜与基材的结合强度的显著改善。

一般地, 带有 Ti 底层的氮化钛膜的腐蚀特性与膜的致密性、膜表面的缺陷及膜与基结合的牢固程度有关^[11]。由图 4 可见, 添加 Y 元素后 TiN 相生长取向发生明显变化, Ti(Y)N 膜中 TiN 相具有与密排面 (111) 面一致的择优取向, 因而微观上比具有 (200) 面择优取向的 TiN 膜更加致密, 更重要的是经 Y 改性后 Ti(Y)N 膜与基材结合更加牢固, 而且界面有含 Y₆Fe₂₃ 相存在的 I 亚层形成, 以上原因都是导致图 2 所示 Ti(Y)N 比 TiN 膜更加耐蚀重要因素。

四、结 论

1. 添加微量稀土 Y 能够显著增强离子镀氮化钛膜的界面结合强度和耐酸性介质腐蚀性能。

2. Y 改性的 Ti(Y)N 膜与 A₃ 钢界面若干亚层, 尤其是厚度约为 20nm 含 Y₆Fe₂₃ 相的 I 层的形成, 是界面结合强度增强的结构因素; 而界面牢固的结合和 Ti(Y)N 膜中 TiN 相沿 (111) 密排面的择优生长取向, 则是 Ti(Y)N 膜的耐蚀性改善的结构因素。

作者感谢中国科学院金属研究所的林木智研究员和周敬副研究员及本所本室的于力、于志明等老师的有益的帮助。

[1] D. G. Teer, *J. Adhesion*, **8**(1979), 289.

[2] D. S. Rickerby, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1986), 2809.

[3] M. T. Laugier, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**(1987), 67.

- [4] P. Vuoristo, T. Mantyla and P. Kettunen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1986), 2932.
- [5] 金柱京、于力、戴少侠、于志明, 金属学报, **25**(1989), B55.
- [6] A. J. Perry and L. Chollet, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1986), 2801.
- [7] U. Kopacz and H. A. Jehn, *Vacuum*, **36**(1986), 81.
- [8] D. S. Rickerby, A. M. Jones and B.A. Bellamy, *Surf. Coat. Technol.*, **37**(1989), 111.
- [9] L. S. Wen, X. Jiang, C. Y. Si, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1986), 2682.
- [10] W. T. Wu, C. Q. Liu, Z. J. Jin, Z. M. Yu, L. Yu, C. X. Shi, *Mater Sci. Eng.* **A131** (1991), 203.
- [11] 黑河圭子, 小平隆志, 中山佳则, 滝沢貴久男, 今井八郎, 表面技術, **41**(1990), 524.

MODIFICATION OF MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF ION PLATED TITANIUM NITRIDE FILM BY ADDING YTTRIUM

LIU CHANG-QING WU WEI-TAO JIN ZHU-JING

Corrosion Science Laboratory, Institute of Corrosion and Protection of Metals, Academia Sinica, Shenyang, 110015

(Received 9 August 1990; revised manuscript received 21 January 1991)

ABSTRACT

The microstructure and properties of ion plated titanium nitride film can be improved by adding rare earth element yttrium. Y-modified titanium nitride (Ti(Y)N) film exhibits an excellent corrosion resistance and binding strength to the substrate of A₃ steel. The microstructure characteristics of Ti(Y)N/A₃ system have been investigated by X-ray diffraction, ion probe mass analysis and cross section transmission electron microscopy. The results show that yttrium is enriched at the interface of Ti(Y)N/A₃ system and the modification of Y at the interface leads to a very good metallurgical transition band from the substrate to the film and the preferential orientation along close-packed TiN(111) crystal plane, which may be the major reasons for the improvement of the properties of the Ti(Y)N film.

PACC:6865; 8115J; 6116D