

# 脉冲高能量密度等离子体沉积(Ti, Al)N 薄膜组织及其性能研究\*

刘元富<sup>1)†</sup> 韩建民<sup>1)</sup> 张谷令<sup>2)</sup> 王久丽<sup>2)</sup> 陈光良<sup>2)</sup> 李雪明<sup>3)</sup> 冯文然<sup>2)</sup> 范松华<sup>2)</sup>  
刘赤子<sup>2)</sup> 杨思泽<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> (北京交通大学机械与电子控制工程学院, 北京 100044)

<sup>2)</sup> (中国科学院物理研究所, 北京 100080)

<sup>3)</sup> (北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2004 年 5 月 12 日收到, 2004 年 5 月 27 日收到修改稿)

利用脉冲高能量密度等离子体技术在室温条件下在 45# 钢基材表面沉积了高硬度耐腐蚀 (Ti, Al)N 薄膜. 利用扫描电子显微镜、X 射线衍射、X 射线光电子能谱、俄歇电子能谱分析了薄膜的显微组织. 利用纳米压痕仪测试了薄膜的纳米硬度. 测试了薄膜在 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中的耐蚀性. 测试结果表明: 薄膜主要组成相为 (Ti, Al)N, 同时含有少量的 AlN, 薄膜的纳米硬度高达 26 GPa, 薄膜具有良好的耐蚀性, 与 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢相比, 耐蚀性提高了一个数量级.

关键词: 脉冲高能量密度等离子体, 薄膜, 纳米硬度, 耐蚀性

PACC: 5275R, 8115N, 6220M, 8160

## 1. 引言

(Ti, Al)N 薄膜具有硬度高、耐磨性好、抗氧化性及耐蚀性优异等显著特点, 与 TiN, TiC, Ti(C, N) 等硬质薄膜一起被广泛用作刀具、模具的表面改性层<sup>[1-3]</sup>. 上述薄膜的制备以物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)为主. PVD 和 CVD 是两种常用的工艺较为成熟的薄膜制备手段. PVD 工艺工作温度较低(180—500℃), 沉积薄膜的厚度有限, 膜基结合强度较低. CVD 工艺制备的薄膜具有较高的膜基结合力, 但工作温度较高(750—1000℃), 由此导致基体变形倾向性增大. 脉冲高能量密度等离子体技术是近年来发展起来的较新的等离子体材料表面改性技术. 该技术集高速淬火、溅射制膜和离子注入于同一过程, 与常规 PVD 和 CVD 工艺相比较, 其技术优势在于: 沉积可在室温条件下进行, 基材基本无变形, 沉积速率高; 产生的新相不受平衡相图的限制(在合适的工艺参数下可获得亚稳相、微晶, 甚至非晶); 由于具有离子注入效应, 薄膜与基材之间具有

较高的结合强度<sup>[4-6]</sup>. 迄今为止, 采用脉冲高能量密度等离子体技术已成功制备出了立方 BN、Ti(CN) 类金刚石、TiN 等硬质薄膜<sup>7-10]</sup>, 脉冲高能量密度等离子体陶瓷表面金属化的研究作业已取得一些阶段性成果<sup>[11]</sup>. 本文利用脉冲高能量密度等离子体技术在 45# 钢基材表面制备出了以 (Ti, Al)N 为主要组成相的表面改性膜层, 分析了薄膜的相组成和显微组织, 测试了薄膜的纳米硬度分布及其在 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中的耐蚀性.

## 2. 实验方法

脉冲高能量密度等离子体薄膜沉积装置为本课题组自行研制, 其详细工作原理如文献[8—11]所述. 选用纯度为 99.9% 的氮气作为工作气体, 同轴枪内电极材料为工业纯钛, 外电极材料为工业纯铝. 薄膜的组织结构及成膜质量与沉积工艺参数密切相关, 其中充电电压和脉冲次数最为关键. 综合考虑表面成形情况、组织致密程度、薄膜硬度、膜基结合力等因素, 以获得表面光滑、组织致密, 且具有较高

\* 国家高技术研究发展计划(批准号 2002A331020)和国家自然科学基金(批准号 50071068 和 10275088)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yuanfuliu@yahoo.com.cn

硬度及较强膜基结合力的优质薄膜为目的来优化工艺参数.

分别利用 MK II 型 x 射线光电子能谱仪、PHI-610 型俄歇电子能谱仪,以及 D/max-RB 型 x 射线衍射仪分析薄膜的成分及相组成.利用 S-4200 型扫描电子显微镜观察薄膜的显微组织.利用 Wyko MHT-III 型光学显微镜测量薄膜表面粗糙度.纳米硬度测试在 MTS 公司产 XP 型纳米压痕仪上进行,动态加载模式.利用 EG & GPARC M342 型电化学测试系统测试薄膜的动态极化曲线,腐蚀介质为 0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液,饱和甘汞电极作参比电极,铂电极作辅助电极,扫描速率为 1mV/s.

### 3. 实验结果与分析

图 1 为脉冲高能量密度等离子体沉积薄膜扫描电子显微镜表面形貌图.可见,薄膜表面光滑、平

整.薄膜表面粗糙度测试结果表明,薄膜表面平均粗糙度  $R_a < 0.06\mu\text{m}$ .薄膜内部没有显微孔洞、微裂纹等缺陷,薄膜组织致密、细小(最大颗粒尺寸不超过 150nm),组织细化对提高薄膜的硬度、耐磨性、耐蚀性等性能无疑十分有利.组织细化的原因在于:在等离子化过程中,气体的离化使得原子得到或失去一个或多个电子,这些离子化的气体原子进行反应所需要的能量很低,在室温条件下就能反应生成所需要的产物.由于成膜温度低,晶粒不易长大,再者,由于脉冲持续时间极短(一个脉冲宽度仅为  $60\mu\text{s}$ ),只有表面浅层组织被瞬间加热,而作为基材的 45# 钢具有良好的导热性,能将热量迅速传走,使表面组织在极短时间内迅速冷却下来,故晶粒来不及长大,由此也导致了脉冲高能量密度等离子体进行薄膜沉积的同时,具有明显的自淬火效应.利用脉冲高能量密度等离子体能够制备出微晶甚至非晶薄膜,原因正在于此.

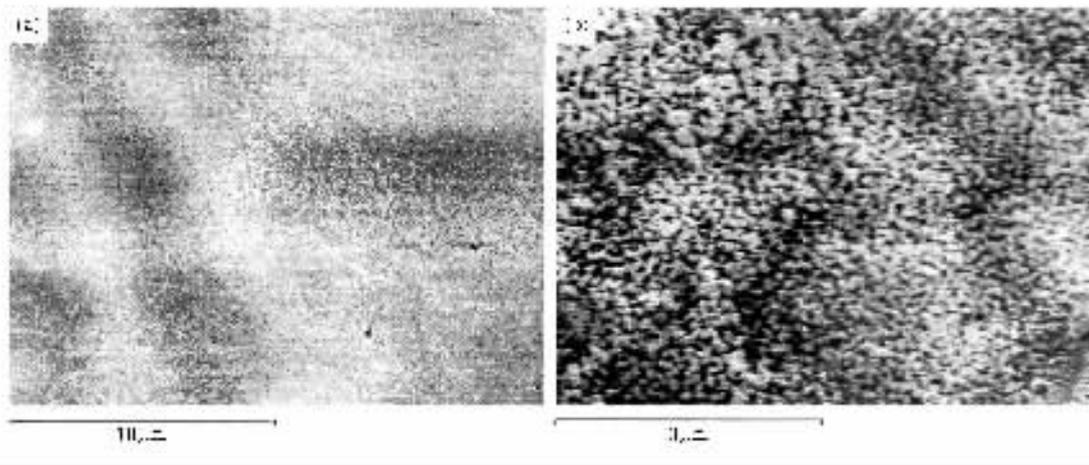


图 1 脉冲高能量密度等离子体沉积 (Ti, Al)N 薄膜 (a) 低倍 (b) 高倍扫描电子显微镜图

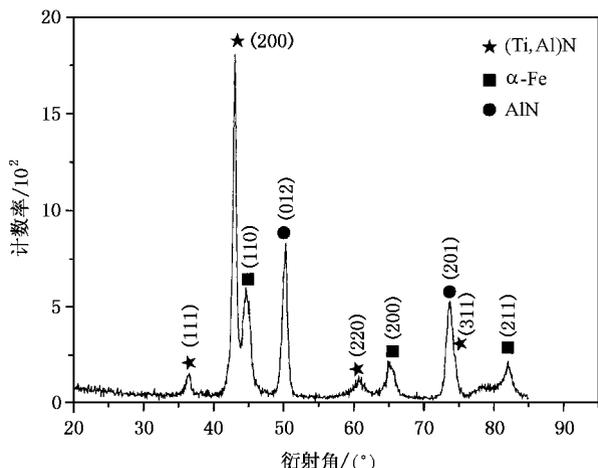


图 2 脉冲高能量密度等离子体沉积薄膜的 x 射线衍射谱图

图 2 为脉冲高能量密度等离子体在 45# 钢基材表面制备薄膜的 x 射线衍射谱图.可见,薄膜主要由多晶结构的 (Ti, Al)N 相组成. (Ti, Al)N 为面心立方结构,是由 Al 原子取代了 TiN 面心立方结构中部分处于面心位置的 Ti 原子而形成的,其晶格常数较 TiN 小,可以推测 (Ti, Al)N 薄膜与 TiN 相比,具有更为优异的机械性能.由图 2 可见 (Ti, Al)N (200) 衍射峰最强,显示明显的择优取向.脉冲高能量密度等离子体工艺制备薄膜的过程中,薄膜的生长晶向与基底温度密切相关,开始阶段薄膜在室温下生长,薄膜主要沿 (200) 方向生长.随沉积时间的积累,基材温度逐渐升高,薄膜择优生长减弱,出现各种取向的衍射峰.除 (Ti, Al)N 峰外,同时出现 AlN 及基

材的衍射峰,由此初步推断,在优化的工艺参数下,利用脉冲高能量密度等离子体工艺在 45# 钢材表面制得了以(Ti, Al)N 为主要组成相,同时含有少量 AlN 的薄膜。

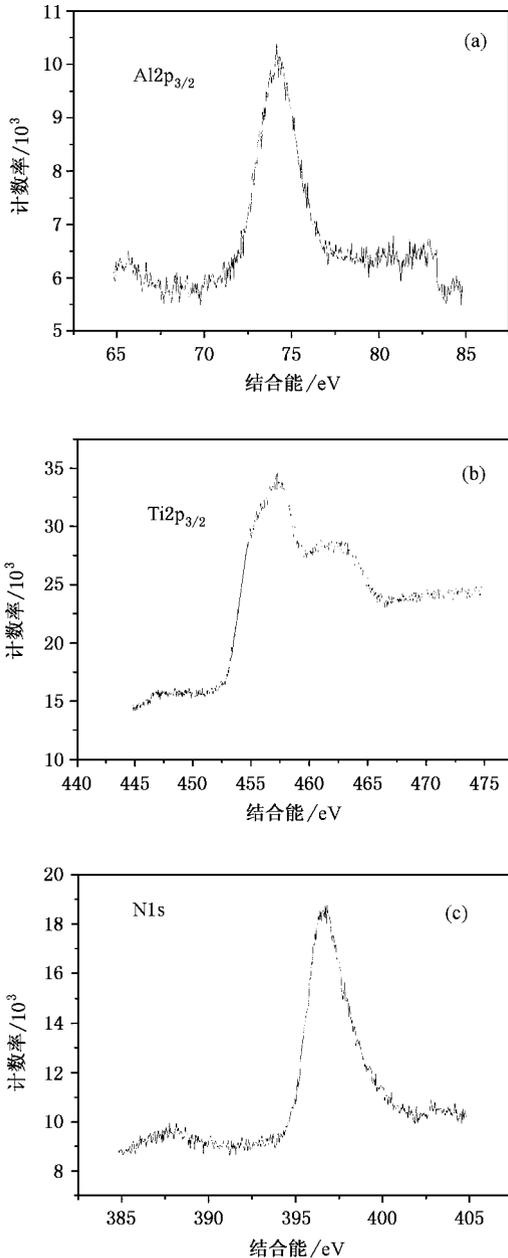


图3 脉冲高能量密度等离子体沉积薄膜的 x 射线光电子能谱图

图3为脉冲高能量密度等离子体沉积薄膜的 x 射线光电子能谱图。(Ti, Al)N 的 Ti<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> 的标准结合能为 455.8 eV (Ti, Al)N 和 AlN 的 Al<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> 的标准结合能同为 74.7 eV (Ti, Al)N 和 AlN 的 N<sub>1s</sub> 的标准结合能同为 397.9 eV。所测 Al<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>、Ti<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> 和 N<sub>1s</sub> 的结合能

分别与各自的标准结合能相近,结合 x 射线衍射分析结果,可以推断, Ti, Al)N 主要是以化合物(Ti, Al)N 和 AlN 的形式存在,从而进一步证实利用脉冲高能量密度等离子体技术在 45# 钢材表面制备出了 (Ti, Al)N 薄膜。

图4为薄膜的俄歇成分深度分布曲线。氩离子溅射时对薄膜的刻蚀速度约为 30 nm/min,据此可以推测薄膜厚度接近 1000 nm。薄膜与基材之间有较宽的混合界面,混合界面的成因在于脉冲高能量密度等离子体制膜过程中存在显著的离子注入效应。较宽混合界面的存在,使得薄膜与基材之间具有较高的结合强度,对改善薄膜的机械性能无疑十分有益。

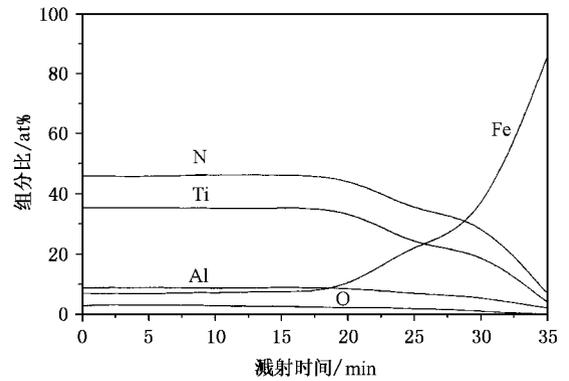


图4 脉冲高能量密度等离子体沉积薄膜的俄歇成分深度分布曲线

图5为脉冲高能量密度等离子体沉积(Ti, Al)N 薄膜的纳米硬度分布曲线,可见,脉冲高能量密度等离子体沉积(Ti, Al)N 薄膜平均硬度约为 26 GPa,略高于在脉冲高能量密度等离子体装置上制备出来的 TiN 薄膜(其平均硬度约为 25 GPa),与 45# 钢材相比,硬度提高了近 10 倍,沿薄膜深度方向硬度分布较均匀,由此说明薄膜组织较均匀,靠近过渡区的部位,硬度值显著下降,是由于该部位(Ti, Al)N 和 AlN 的含量降低,此结果也验证了俄歇电子能谱分析结果。

由表1可知,脉冲高能量密度等离子体制备(Ti, Al)N 薄膜的自腐蚀电位显著高于 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢 (Ti, Al)N 薄膜的腐蚀电流密度比不锈钢的腐蚀电流密度减小了 18 倍左右。由图6可见 (Ti, Al)N 薄膜的腐蚀电流密度随电位升高增加缓慢,当电流密度达到  $10^{-7.25} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  时,即开始出现钝化现象,钝化电流密度约为  $10^{-6.75} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。与此形成对照,当电流密度达到  $10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  时,奥氏体不锈钢试样才开始出现钝化现象。对比二者的腐

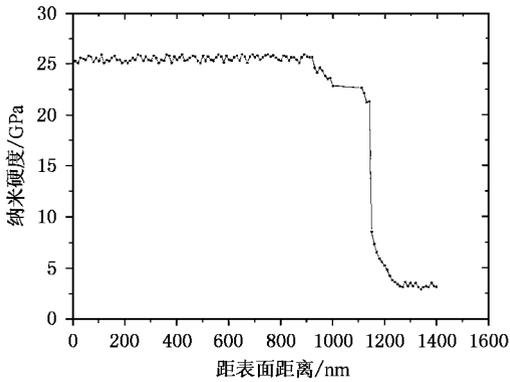


图5 脉冲高能量密度等离子体沉积(Ti, Al)N薄膜的纳米硬度分布曲线

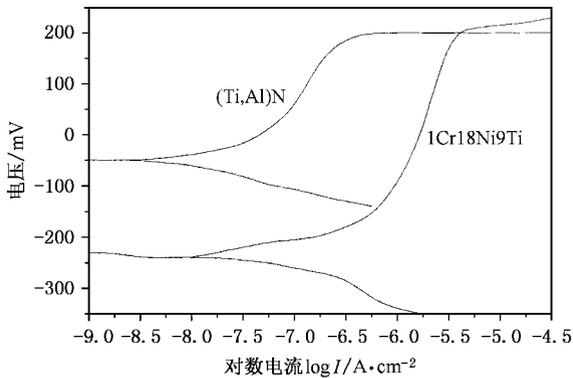


图6 试样在0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中的动态极化曲线

蚀电流密度和钝化电流密度可知,脉冲高能量密度等离子体制备(Ti, Al)N薄膜的耐蚀性明显高于1Cr18Ni9Ti奥氏体不锈钢。

表1 试样在0.5mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中的耐蚀性测试结果

试样	自腐蚀电位 /mV	腐蚀电流密度 /A·cm <sup>-2</sup>	钝化电流密度 /A·cm <sup>-2</sup>
1Cr18Ni9Ti 不锈钢	-230	$5.9 \times 10^{-4}$	$10^{-5.75}$
(Ti, Al)N 薄膜	-50	$3.2 \times 10^{-5}$	$10^{-6.75}$

脉冲高能量密度等离子体沉积(Ti, Al)N薄膜中具有优异耐蚀性元素Ti的存在,使得薄膜表面在腐蚀介质中容易形成致密的钝化膜,而且在较宽的电位范围内,钝化膜都能保持稳定,脉冲高能量密度等离子体沉积(Ti, Al)N薄膜具有接近纳米尺度的均匀、细小的组织结构,有利于减小材料各部分表面自由能差异,降低组织中各部分的电极电位差。受上述两方面因素的综合影响,脉冲高能量密度等离子体沉积(Ti, Al)N薄膜具备了优异的耐蚀性。

## 4. 结 论

利用脉冲高能量密度等离子体技术在45#钢基材表面制备出了表面光滑、平整、组织致密、均匀,以(Ti, Al)N为主要组成相并含有少量AlN的硬质薄膜,薄膜硬度分布均匀,平均硬度约为26GPa,厚度约为1000nm,薄膜与基材之间存在较宽的混合界面,薄膜具有优异的耐蚀性,与1Cr18Ni9Ti奥氏体不锈钢相比较,耐蚀性提高了约一个数量级,薄膜具有优异耐蚀性的原因在于薄膜中含有具有优异耐蚀性的Ti元素,同时又具有接近纳米尺度的细而均匀的组织结构。

- [1] Aromaa J, Ronkainen H, Mahiout A and Hannula S P 1991 *Mater. Sci. Eng.* **140** 722
- [2] Jong S C 2000 *Surf. Coat. Technol.* **131** 383
- [3] Souto R M and Alanyali H 2000 *Corros. Sci.* **42** 2201
- [4] Liu B *et al* 1999 *Mater. Chem. Phys.* **557** 219
- [5] Fu Y, Wu X F and Yang S Z 2000 *Appl. Surf. Sci.* **157** 167
- [6] Wei K, Wu X F and Yang S Z 1998 *Mater. Sci. Eng.* **254** 129
- [7] Yang W B *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 140 (in Chinese) [杨武

保等 2003 物理学报 **52** 140]

- [8] Yan P X *et al* 1995 *J. Cryst. Growth* **148** 232
- [9] Yan P X *et al* 1995 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **95** 55
- [10] Liu Y F *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 503 (in Chinese) [刘元富等 2004 物理学报 **53** 503]
- [11] Rong C, Zhang J Z, Liu C Z and Yang S Z 2002 *Appl. Surf. Sci.* **200** 104



# Study on the microstructure and properties of (Ti, Al)N film deposited by pulsed high energy density plasma<sup>\*</sup>

Liu Yuan-Fu<sup>1,2)†</sup> Han Jian-Min<sup>1)</sup> Zhang Gu-Ling<sup>2)</sup> Wang Jiu-Li<sup>2)</sup> Chen Guang-Liang<sup>2)</sup> Li Xue-Ming<sup>3)</sup>  
Feng Wen-Ran<sup>2)</sup> Fan Song-Hua<sup>2)</sup> Liu Chi-Zi<sup>2)</sup> Yang Si-Ze<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> School of Mechanical, Electronic and Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

<sup>2)</sup> Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

<sup>3)</sup> School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

( Received 12 May 2004 ; revised manuscript received 27 May 2004 )

## Abstract

Hard and corrosion resistance (Ti, Al)N film was deposited by pulsed high energy density plasma on the substrate of 0.45% C carbon steel at ambient temperature. The microstructure of the film has been investigated by SEM, XRD, XPS and AES. The nanohardness of the film was tested by nanoindentation tester. The corrosion resistance of the film was tested by potentiodynamic polarization in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution. The results indicate that the film mainly composed of (Ti, Al)N and a small amount of AlN. The nanohardness of the film approaches 26 GPa. The corrosion resistance of the film is improved by about one order of magnitude, compared with 1Cr18Ni9Ti austenitic stainless steel.

**Keywords** : pulsed high energy density plasma, thin film, nanohardness, corrosion resistance

**PACC** : 5275R, 8115N, 6220M, 8160

<sup>\*</sup> Project supported by the National High Technology Development Program of China ( Grant No. 2002A331020 ), and the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50071068 and 10275088 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : yuanfuliu@yahoo.com.cn