

退火对 AlTiN 多层薄膜结构及力学性能影响

罗庆洪^{1)†} 娄艳芝¹⁾ 赵振业¹⁾ 杨会生²⁾

1) (北京航空材料研究院, 北京 100095)

2) (北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100083)

(2010年7月27日收到; 2010年9月20日收到修改稿)

使用 TiAl 合金靶, 利用中频反应磁控溅射系统, 通过交替改变氮气流量的方法, 在高速钢 (W18Cr4V) 基体上沉积了一组氮含量周期性改变的 AlTiN 多层薄膜, 并分别在 600, 700 和 800 °C 下真空退火热处理. 利用 X 射线衍射仪、场发射扫描电镜和高分辨透射电镜等方法研究了沉积态和退火态 AlTiN 多层薄膜组织和微观结构; AlTiN 多层薄膜的力学和膜基结合性能用纳米压痕硬度仪、摩擦磨损仪以及划痕试验仪得到. 研究表明, 采用沉积过程中周期改变氮气流量的方法, 可以制备出稳定的、力学性能良好的 AlTiN 多层薄膜. 800 °C 退火后, AlTiN 多层薄膜的界面仍很清晰, 退火使 AlTiN 多层薄膜结晶化程度提高, 晶粒尺寸变大, 但氮含量较高膜层仍比氮含量较低膜层的结晶化程度高. 退火后 AlTiN 多层薄膜硬度降低, 800 °C 比 600 °C 退火薄膜硬度有所提高, 但随着退火温度的提高, AlTiN 多层薄膜耐磨损性能和抗剥落性能急剧降低.

关键词: AlTiN 多层薄膜, 退火, 微观结构, 力学性能

PACS: 62. 20. Qp, 68. 35. Np, 68. 37. - d

1. 引言

表面镀硬质薄膜后可以大大改进材料性能, 因而得到了非常广泛的应用. 很多高技术领域, 硬质薄膜镀层已经是必不可少的技术. 目前硬质薄膜的发展方向, 可以简单概括为薄膜成分多元化, 多层结构和非晶-纳米晶复合结构. AlTiN 薄膜由于 Al 原子的存在, 可以在表面形成稳定的氧化铝层, 从而显著提高抗氧化性能^[1-3], 因此, AlTiN 硬质薄膜在改善切削性能和延长刀具寿命等方面获得了广泛的应用^[4-7], 同时 Al 原子嵌入立方 TiN 晶体点阵, 还可使其高温下的高硬度、高耐磨性等优点更为突出^[3,5,7,8]. 但是具有高硬度的 AlTiN 薄膜, 膜内存在较大的内应力, 因此在使用中容易发生膜的剥落而失效, 多层膜结构能有效降低 AlTiN 薄膜的内应力, 提高薄膜的综合性能. 氮气流量较高时, AlTiN 薄膜柱状生长十分明显^[1,3], 本文前期^[9]通过薄膜沉积过程中交替改变 N₂ 流量, 制备 N 含量周期变化的 AlTiN 多层薄膜, 能够有效抑制其柱状生

长, 提高薄膜的膜基结合性能. 由于 AlTiN 薄膜在控制构件温度方面有较好的效果, 被应用到卫星、航天飞机等关键部件表面涂层^[10]. 此类部件使用条件接近真空状态, 且长期面临极高温, 对此类情况热稳定性研究仍为空白. 本文适当改进前期制备 N 含量周期变化 AlTiN 多层薄膜工艺, 对制备的 AlTiN 多层薄膜进行真空退火热处理, 研究沉积态和退火态多层薄膜的结构及力学性能.

2. 实验方法

使用中频非平衡磁控溅射系统在高速钢 (W18Cr4V) 基体上沉积了周期性变氮气流量 AlTiN 多层薄膜. 磁控靶位于真空室的四周, 位置固定, 基片置于中心, 旋转, 转速 30 rad/min, 基片中心与靶的距离为 120 mm. 系统本底真空度为 3×10^{-3} Pa, 溅射时工作压强为 0.3 Pa, 溅射过程中工作气体为高纯氩气, 反应气体为高纯氮气. 沉积前基体预处理同前期工作^[9], 为了增加结合力同时减少内应力, 利用直流溅射在基体上先依次沉积 5 min 的 Cr 和 20 min CrN 过渡层, 沉积过渡层电流大小为 20 A,

† E-mail: qinghong_luo@yahoo.com.cn

靶材为高纯 Cr 靶,氮气流量 30 ml/min. 本文对前期沉积条件做了适当的修改,溅射过程基片加热器温度 500 °C,利用 Labview 软件控制 N₂ 流量 35 和 50 ml/min 交替变化沉积 AlTiN 多层薄膜样品. 每个周期,高 N₂ 流量和低 N₂ 流量沉积时间各 15 min,总沉积时间 170 min,共五个半周期,N₂ 流量随时间交替变化类似于文献[9]中图 1. 将所制备的薄膜样品在 1.8 × 10⁻⁵ Pa 下进行真空封装后,40 °C/min 速度下分别升温到 600,700 和 800 °C,待稳定后各保温 5 h,随炉冷,获得退火态 AlTiN 多层薄膜.

沉积态和退火态 (Ti,Al)N 多层薄膜样品采用 D/Max-RB 转靶 X 射线衍射仪 (CuKα 靶,电压 40 kV,电流 150 mA)、Supza55 型场发射扫描电镜以及高分辨透射电镜 (HRTEM) 分析其组织和结构,薄膜的硬度和弹性模量采用 Nanoindent II 型纳米硬度仪测量,压头最大压入深度为 200 nm,小于薄膜厚度的 1/10,有效地避免基体的影响,每个样品任取 6 个点,测试结果取稳定区段平均值. 涂层与基体结合临界载荷用 MFT-4000 多功能材料表面性能试验机中划痕试验模式得到,压头为金刚石 (120°,200 μm 直径),通过各自传感器获取涂层脱落时的声发射信号和摩擦力变化信号,得到的临界载荷. 划痕试验的最大载荷 70 N,加载速率 50 N/min;压头横向移动最大距离 5 mm,移动速率 0.05 mm/s. 摩擦磨损试验条件,转速 400 r/min,载荷 200 g,试验时间 20 min,旋转半径 3 mm.

3. 结果与讨论

图 1 为沉积态和不同退火态 AlTiN 多层薄膜样品 XRD 谱. 从图 1 可以看出,所有的 AlTiN 多层薄膜样品 XRD 谱线,除了过渡层和基体衍射峰外,均有 3 个 fcc 结构的 TiN 特征峰,2θ 分别为 37.4,42.3 和 62.3°,图 1 中对应标注为 TiN (111),(200) 和 (220). 随着退火温度的增加,AlTiN 多层薄膜衍射峰强度增大,说明退火温度越高,AlTiN 多层薄膜结晶率越高.

根据图 1 中 AlTiN 多层薄膜 TiN 晶体衍射峰以及 Scherrer 公式^[11]

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

计算出沉积态和不同温度退火态 AlTiN 多层薄膜中 TiN 平均晶粒尺寸,如图 2 所示. (1) 式中 θ 为布拉格衍射角,λ 为 X 射线的波长,d 表示平均晶粒度,β

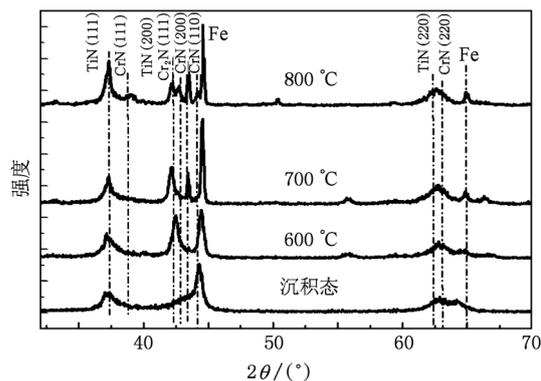


图 1 沉积态和退火态 AlTiN 多层薄膜 XRD 谱

为扣除了背景、Kα₂ 和仪器几何宽度后的 X 射线衍射峰半高宽,同时由于所有薄膜中 TiN 平均晶粒尺寸均很细小,本文忽略了微应变引起衍射峰的宽化.

由图 2 可以清楚地显示,随着退火温度的增加,TiN 平均晶粒尺寸由最初的 7.1 nm,逐渐增大到 18.4 nm.

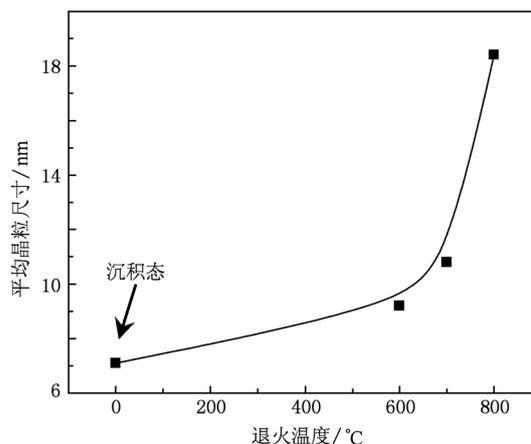


图 2 AlTiN 多层薄膜中 TiN 平均晶粒尺寸随退火温度变化曲线

用场发射扫描电镜观察 800 °C 退火态 AlTiN 多层薄膜样品的断面,得到扫描形貌像,如图 3 所示. 图 3(a) 为二次电子像,可以看出,800 °C 退火后 AlTiN 仍为致密的多层结构,薄膜的总厚度约 4.2 μm. 从图 3(b) 背散射像可以更加明显地看清 800 °C 退火态 AlTiN 多层的界面,AlTiN 多层薄膜由交替的 A 层(具有较高的氮含量)和 B 层组成,两层厚度加起来约 700 nm.

为了进一步分析薄膜的微观结构,对 800 °C 真空退火后 AlTiN 多层薄膜样品截面进行透射电镜观察,如图 4 所示. 由图 4(a) 的明场像可以看出,800 °C 退火后的 AlTiN 薄膜仍具有多层膜结构,图 4

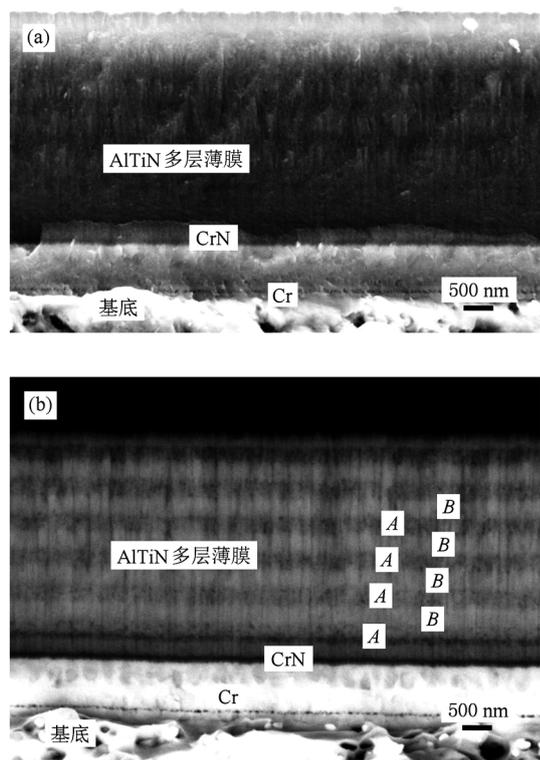


图3 800 °C真空退火 AlTiN 多层薄膜样品截面扫描电镜
(a)二次电子像; (b)背反射像

(a)中沿着厚度的方向依次为钢基底, Cr, CrN 过渡层以及交替的 A 层和 B 层, A 层(具有较高的氮含量)和 B 层的厚度各约 350 nm.

对这两层进行电子衍射分析(图 4(c)和(d)),表明膜层中存在纳米晶粒且晶体学取向具有随机性^[12]. 图 4(c)和(d)衍射花样分别来自于 A 层和 B 层,与沉积态相比(见文献[9]图 4(c)和(d)),可以看出退火后 AlTiN 多层薄膜各单层衍射花样中衍射环更多,更清晰,衍射环中的斑点更多,表明退火态薄膜比沉积态薄膜结晶更好,与 XRD 分析结果一致. 同时, 800 °C 真空退火态衍射斑点较沉积态的更亮,表明退火态薄膜中平均晶粒尺寸较沉积态中要大,也与 XRD 分析结果一致. 比较图 4(c)和(d)后发现,退火 AlTiN 多层薄膜 A 层和 B 层晶体仍存在差别, A 层仍较 B 层结晶化程度高,晶粒的尺寸也较大. 测量图 4(c)和(d)中的衍射环,发现二者在测量范围内没有差别,即没有测出点阵常数的差别. 根据 TiN (111), (200)和(220)衍射环计算得到的晶面间距分别为 2.445, 2.113 和 1.490 Å 与粉末衍射卡片 #77-0047 对应晶面间距(分别为

2.447, 2.119 和 1.498 Å)相比趋同,较沉积态薄膜衍射环计算出的晶面间距增大^[9].

图 5 为 AlTiN 多层薄膜纳米硬度和弹性模量随退火温度变化曲线,可以看出,随着退火温度的增加, AlTiN 多层薄膜纳米硬度在 600 °C 左右降到最低值 22.2 GPa, 随后则略有升高. 800 °C 退火态薄膜的硬度为 24.8 GPa, 较沉积态略低,这说明, 800 °C 退火后 AlTiN 多层薄膜仍具有较高的硬度. 沉积态和退火态 AlTiN 多层薄膜硬度与薄膜中晶体相的相对含量有一定的关系,但不是唯一因素^[13]. 退火后 AlTiN 多层薄膜弹性模量仍保持稳定(263—271 GPa). 值得注意的是,沉积参数经过改进后,本文得到的 AlTiN 多层薄膜较前期制备的 AlTiN 多层薄膜力学性能^[9]有明显的提高.

图 6 为 800 °C 退火态 AlTiN 多层薄膜摩擦系数随时间的变化曲线. 由该曲线可以看出摩擦系数很快达到相对稳定磨损阶段(2 min 左右),对稳定阶段的摩擦系数取平均值得到沉积态和不同退火态 AlTiN 多层薄膜的摩擦系数^[8,14],见图 7,可以看出,随着退火温度的增加, AlTiN 多层薄膜摩擦系数在 700 °C 时降到最低(0.62),而 800 °C 退火态薄膜的摩擦系数又略增加到 0.70.

图 8 为 AlTiN 多层薄膜沉积态和 800 °C 退火态样品磨痕形貌像,磨损实验时,样品旋转速率 400 rad/min,时间 20 min. 从图 8 可以看出沉积态和退火态 AlTiN 多层薄膜的磨损形貌有明显不同. 沉积态的 AlTiN 多层薄膜样品磨痕较浅,无明显的堆积物^[15];而 800 °C 退火后的 AlTiN 多层薄膜样品磨痕较深,磨损量明显增加,同时,有明显的粘滞磨损现象^[16],这可能是因为高速钢基体也参与到磨损过程. 总之,退火大大降低了 AlTiN 多层薄膜的耐磨损性能.

图 9 为 AlTiN 多层薄膜样品划痕光学显微图片. 可以看出,当超过临界载荷后,沉积态 AlTiN 多层薄膜样品划痕有大块的剥离现象,600 °C 真空退火态划痕也有大块脱落现象,但剥落边缘较平整,700 和 800 °C 真空退火态 AlTiN 多层薄膜样品划痕没有大块剥落现象,这可能与退火降低了 AlTiN 多层薄膜内应力有关. 通过载荷-摩擦力曲线的斜率变化、声发射信号的增强以及图 9 光学显微图片综合分析得到沉积态和不同退火态 AlTiN 多层薄膜的剥落发生时的最小临界载荷,结合(2)式可以计算出沉积态和不同退火态薄膜的膜/基结合能.

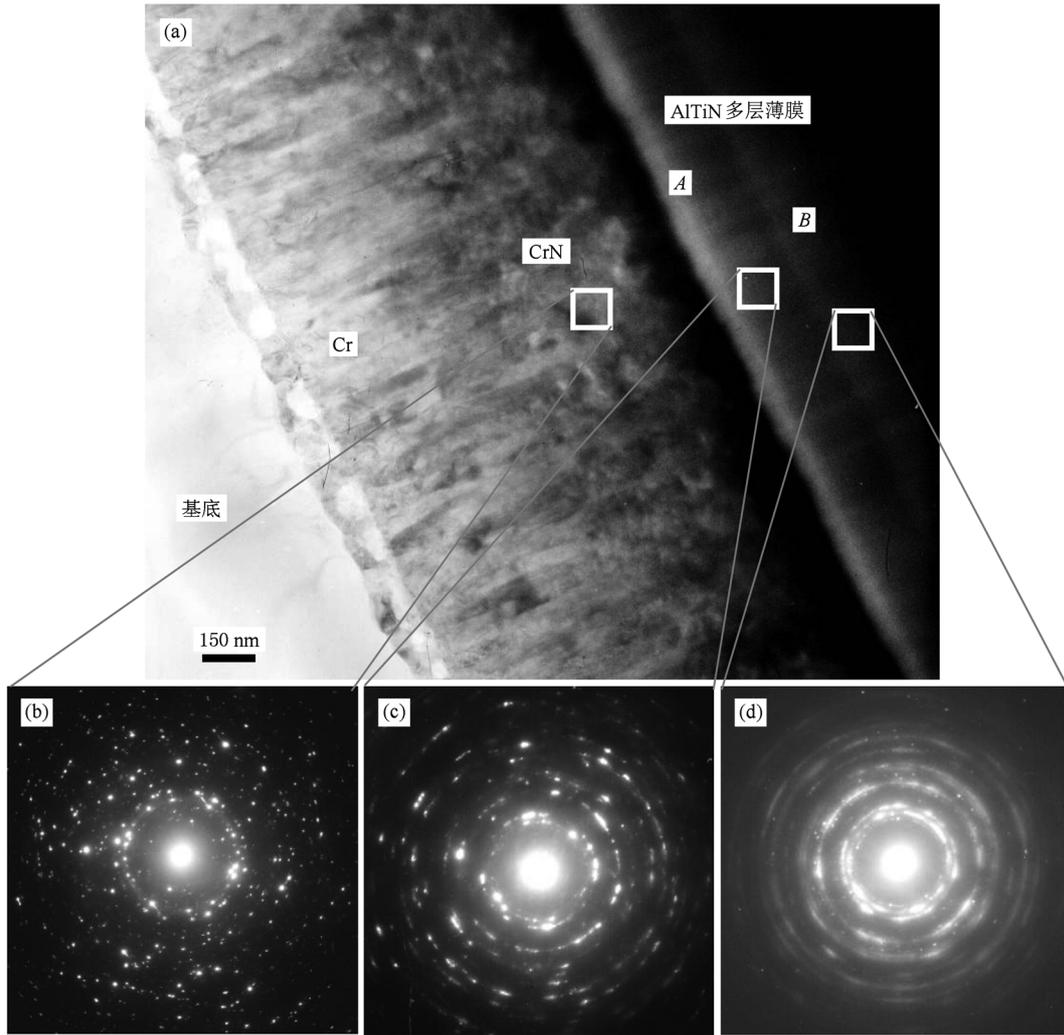


图4 800 °C真空退火 AlTiN 多层薄膜样品截面透射电镜照片 (a)明场像;(b)–(d)衍射花样

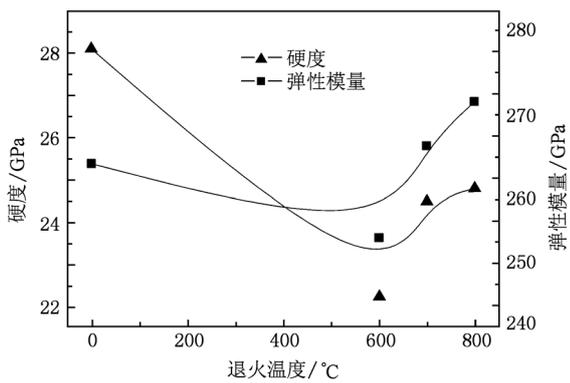


图5 AlTiN 多层薄膜纳米硬度和弹性模量随退火温度变化曲线

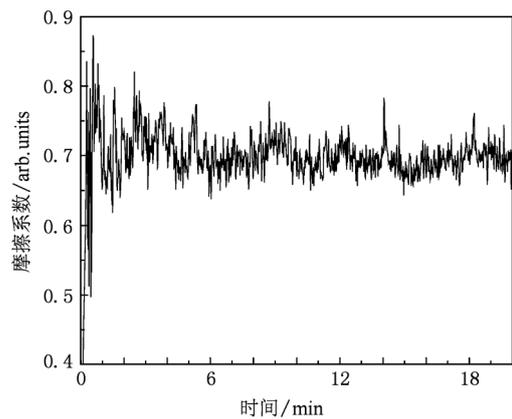


图6 800 °C退火态 AlTiN 多层薄膜摩擦系数随时间的变化曲线

$$W_A = \frac{2P_C^2 h}{\pi^2 r^4 E}, \quad (2)$$

P_C 为最小临界载荷, r 为临界载荷产生时划痕半

径, h 为薄膜的厚度, E 为弹性模量^[17]. 图 10 为临界载荷与膜/基结合能随退火温度变化曲线, 由该曲线可以看出, 随着退火温度的增加, AlTiN 多层

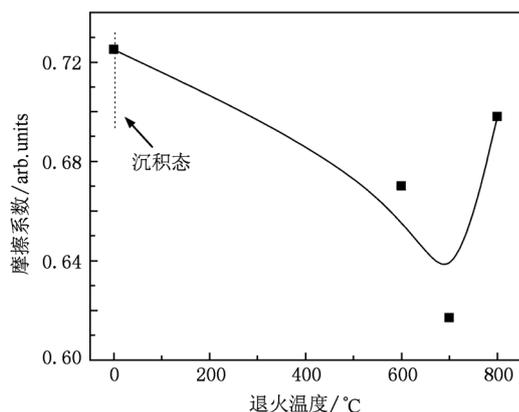


图7 AlTiN 多层薄膜摩擦系数随退火温度变化曲线

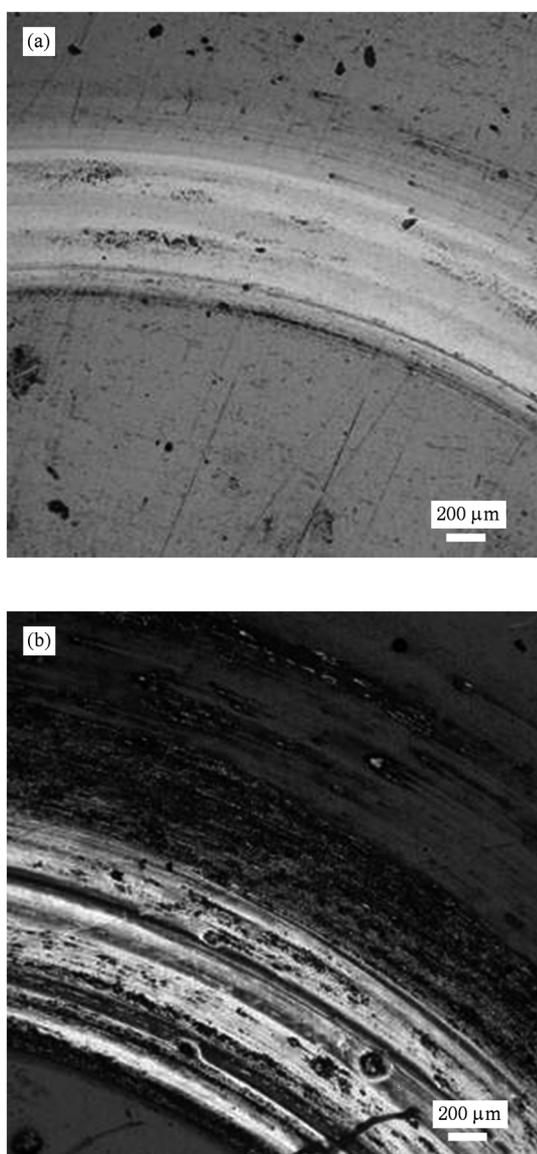


图8 AlTiN 多层薄膜样品磨痕形貌像 (a) 沉积态; (b) 800 °C 真空退火态

薄膜样品的临界载荷以及结合能均大大降低,表明退火使得 AlTiN 多层薄膜抗剥落性能降低. 薄膜的抗剥落性能有多种影响因素,尽管退火降低了 AlTiN 多层薄膜的内应力,但大大降低了其膜/基结合能,导致 AlTiN 多层薄膜抗剥落性能明显变差.

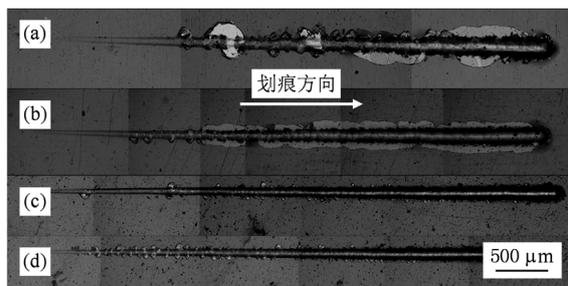


图9 AlTiN 多层薄膜样品划痕光学显微图片 (a) 沉积态; (b), (c) 和 (d) 分别为 600, 700 和 800 °C 真空退火态

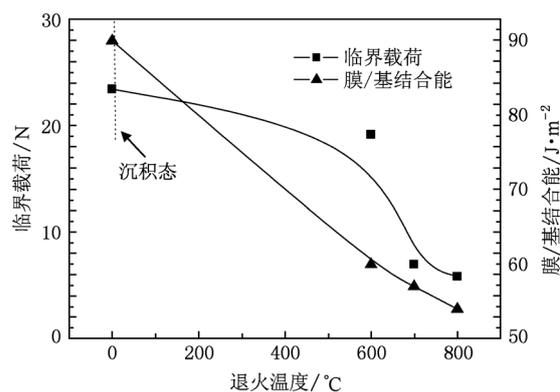


图10 临界载荷与膜/基结合能随退火温度变化曲线

4. 结 论

研究表明:(1)采用沉积过程中周期改变氮气流量的方法,可以制备出稳定的、力学性能较好的 AlTiN 多层薄膜. (2)800 °C 退火后, AlTiN 多层薄膜的界面仍很清晰,退火使 AlTiN 多层薄膜结晶化程度提高,晶粒尺寸变大,但氮含量较高膜层仍比氮含量较低的膜层结晶化程度高. (3)退火后 AlTiN 多层薄膜硬度降低,800 °C 退火比 600 °C 退火硬度有所提高,但随着退火温度的提高, AlTiN 多层薄膜耐磨损性能和抗剥落性能急剧降低.

- [1] Peter P, Boris N, Miha C, Anton Z 1999 *Vacuum* **53** 127
- [2] Lee S Y, Wang S C, Chen J S, Huang J L 2007 *Surf. Coat. Technol.* **202** 977
- [3] Barshilia H C, Prakasha M S, Jainb A, Rajam K S 2005 *Vacuum* **77** 169
- [4] Jeong J J, Hwang S K, Lee C M 2002 *Surf. Coat. Technol.* **151—152** 82
- [5] Ohnuma H, Nihira N, Mistuo A, Toyoda K, Kubota K, Aizawa T 2004 *Surf. Coat. Technol.* **177—178** 623
- [6] Kim G S, Lee S Y, Hahn J H. 2005 *Surf. Coat. Technol.* **193** 213
- [7] Fox - Rabinovich G S, Weatherly G C, Dodonov A I, Kovalev A I, Shuster L S, Veldhuis S C, Dosbaeva G K, Wainstein D L, Migranov M S 2004 *Surf. Coat. Technol.* **177—178** 800
- [8] Mo J L, Zhu M H, Lei B, Leng Y X, Huang N 2007 *Wear* **263** 1423
- [9] Luo Q H, Yang H S, Lu Y H, Lou Y Z, Yu D L, Wang Y B 2010 *J. Aeronaut. Mater.* **30** 46 (in Chinese) [罗庆洪、杨会生、陆永浩、娄艳芝、于栋利、王燕斌. 2010 航空材料学报 **30** 46]
- [10] Chen J T, Wang J, Zhang F, Zhang G A, Fan X Y, Wu Z G, Yan P X 2008 *J. Alloys Comp.* **124** 245
- [11] Fang Z B, Gong H X, Liu X Q, Xu D Y, Huang C M, Wang Y Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1749 (in Chinese) [方泽波、龚恒翔、刘雪芹、徐大印、黄春明、王印月 2003 物理学报 **52** 1749]
- [12] Feng W R, Yan D R, He J N, Chen G L, Gu W C, Zhang G L, Liu C Z, Yang S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2400 (in Chinese) [冯文然、阎殿然、何继宁、陈光良、顾伟超、张谷令、刘赤子、杨思泽 2005 物理学报 **54** 2400]
- [13] Li H K, Lin G Q, Dong C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4301 (in Chinese) [李红凯、林国强、董 闯 2010 物理学报 **59** 4301]
- [14] Mo J L 2008 *Ph. D. Dissertation* (Chengdn: Southwest Jiaotong University) (in Chinese) [莫继良 2008 博士学位论文(成都: 西南交通大学)]
- [15] Zhang D Y, Deng M, Peng W Y, Xu L P, Yang C Y 1997 *Trans. Metal Heat Treat.* **18** 40 (in Chinese) [张德元、邓鸣、彭文屹、许兰萍、杨春燕 1997 金属热处理学报 **18** 40]
- [16] Liu Y F, Zhang G L, Wang J L, Liu C Z, Yang S Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 506 (in Chinese) [刘元富、张谷令、王久丽、刘赤子、杨思泽 2004 物理学报 **53** 506]
- [17] Volinsky A A, Moody N R, Gerberich W W 2002 *Acta Mater* **50** 441

Effect of annealing on microstructure and mechanical properties of AlTiN multilayer coatings

Luo Qing-Hong^{1)†} Lou Yan-Zhi¹⁾ Zhao Zhen-Ye¹⁾ Yang Hui-Sheng²⁾

1) (Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

2) (Department of Materials Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 27 July 2010; revised manuscript received 20 September 2010)

Abstract

The AlTiN composition multilayer coatings with a periodic change in nitrogen content are deposited on high speed steel (W18Cr4V) substrates with a medium-frequency reactive magnetron sputtering system and TiAl targets and by alternately changing nitrogen flux during deposition. These of coatings are annealed separately at temperatures of 600, 700 and 800 °C in vacuum for 5 hours. Their microstructures are studied by x-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, and high-resolution transmission electron microscopy, while their mechanical behaviors and adhesion properties are investigated using nano-indenter, scratch test, and friction and wear instrument. The results show that the AlTiN composition multilayer coatings obtained by alternately changing nitrogen flux during deposition possess stable and good mechanical properties. After 800 °C vacuum annealing, the interface of AlTiN multilayer coating is still very clear. Annealing increases crystallization degree and grain size of AlTiN multilayer coating, but the crystallization degree of high nitrogen content layer is still higher than that of low nitrogen content layer. After vacuum annealing, the hardness of AlTiN multilayer coating reduces. The hardness of AlTiN multilayer coating after 800 °C annealing is larger than after 600 °C annealing, but as the annealing temperature increases, wear resistance and anti-spalling performance of AlTiN multilayer coatings decrease dramatically.

Keywords: AlTiN multilayer coatings, annealing, microstructure, mechanical property

PACS: 62. 20. Qp, 68. 35. Np, 68. 37. - d

† E-mail: qinghong_luo@yahoo. com. cn