

CrTiAlCN 多元多层梯度膜的制备及其结构

林松盛, 代明江, 朱霞高, 李洪武, 侯惠君, 林凯生, 况 敏, 戴达煌

(广州有色金属研究院 材料表面工程研究所, 广州 510651)

摘 要: 采用中频反应磁控溅射、离子束辅助方法沉积 CrTiAlCN 多元硬质薄膜, 利用扫描电镜、俄歇电子谱、透射电镜及 X 射线衍射等技术对膜层的过渡层、界面及微观结构进行研究。结果表明: 沉积制备的膜层为多层梯度过渡结构, 成分深度分布及相结构分析证实, 所制备的多元多层梯度膜与所设计的基体/Cr/CrN/CrTiAlN/CrTiAlCN 结构相吻合; 在梯度过渡中, 不同层之间界面体现为渐变过渡过程; 沉积制备的多元多层梯度膜硬度高达 26.31 GPa, 膜/基结合力大于 80 N, 摩擦因数低至 0.113, 力学性能优良。

关键词: CrTiAlCN 薄膜; 磁控溅射; 离子束辅助

中图分类号: 0484

文献标识码: A

Growth and microstructure of CrTiAlCN multi-composite thin films

LIN Song-sheng, DAI Ming-jiang, ZHU Xia-gao, LI Hong-wu, HOU Hui-jun,

LIN Kai-sheng, KUANG Min, DAI Da-huang

(Institute of Surface Engineering, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: CrTiAlN multi-composite hard films were deposited by ion beam assisted reactive mid-frequency magnetron sputtering. Auger electron spectroscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffractometry and microhardness tester were used to investigate the interface, interlayer, microstructure and composition of the multi-composite hard films. The results show that the multi-composite hard films contain multilayer gradient structure that coincides with the designed structure of substrate/Cr/CrN/CrTiAlN/CrTiAlCN, the composition distribution changes gradually between the interface in interlayer. The hard films exhibit good comprehensive performance with micro-hardness of 26.31 GPa, adhesion strength of 80 N and friction coefficient of 0.113.

Key words: CrTiAlCN; thin films; unbalanced magnetron sputtering; ion beam assistance

硬质薄膜材料在改善工件表面性能上备受材料界关注, 是一种具有应用前景的优质表面改性技术。采用此技术不仅能有效提高工具的使用寿命和机械加工效率, 而且还可获得巨大的经济效益和社会效益。众所周知, 刀具在切削加工条件下经高温、高压和高速作用, 除了抗机械磨损外, 热磨损性能也是主要限制因素; 其次, 在切削过程中, 刀具自始至终经巨大的剪切应力, 镀层的失效大多是由于镀层的剥落、分离和剥层断裂^[1], 因此, 对膜/基结合力的要求非常高。为了提高薄膜的热稳定性和抗磨损性, 众多研究工作

者在 TiN 硬质薄膜的基础上引入 Al、Zr、Cr、V、Y 和 Si 等合金元素^[2-10], 形成新的多元薄膜体系。但一般摩擦因数均大于 0.2(与钢对磨), 易造成切削过程中产生更多的热量。采用多层梯度结构的膜层可以有效地消除镀层中明显的突变界面, 在不同程度上优化薄膜的成分和结构, 改善膜层的强度和韧性的匹配, 可极大地提高膜基之间的结合强度^[11-13]。但普通 PVD 技术不仅对于膜层结构较难控制, 而且在工艺处理温度要求较低的前提下, 镀层与基体、镀层与镀层之间的界面结合强度也较低, 导致刀具在切削过程中, 尤

其是断续切削时,易产生微裂纹而降低镀层的磨损性能,并增大膜层的脆性。

本文作者采用多靶反应磁控溅射,同时引入阳极层流型矩形气体离子源辅助的方法,可很好地控制膜层的结构^[14]。并在热稳定性好的 CrTiAlN^[15]膜层中添加能降低膜层摩擦因数的碳元素,制备出适合于干式切削(热稳定性好、硬度高、结合力强、摩擦因数低)的 CrTiAlCN 多元多层梯度硬质膜,并对所制备的梯度膜层间界面及结构进行研究。

1 实验

实验设计选用多功能离子镀膜设备。采用中频反应磁控溅射,并结合阳极层流型矩形气体离子源进行多元多层梯度硬质薄膜沉积,其装置结构示意图 1 所示。该装置有 6 个尺寸为 720 mm×120 mm 的非平衡磁控溅射靶(Unbalanced magnetron, UBM),分别装上各种靶材,通过控制靶电流,进行 CrTiAlCN 多元薄膜成分的控制;2 个长为 720 mm 的阳极层流型气体离子源 (Ion beam source, IBS),反应气体经离子源离子化射出。电源采用 3 个直径为 100 mm 的阴极电弧源。

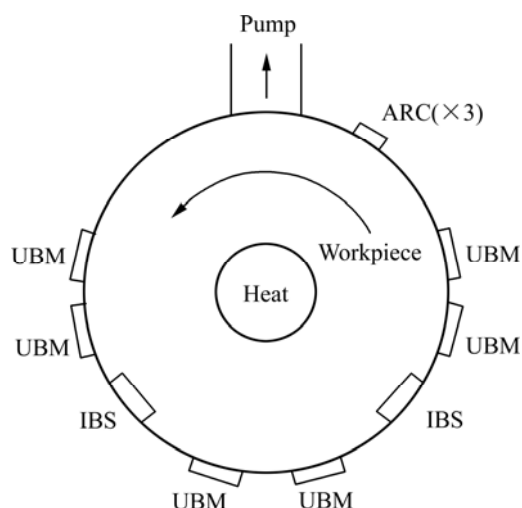


图 1 设备截面示意图

Fig.1 Scheme of cross-section of combined UBM-IBS PVD unit

实验用气体为 99.99% 的高纯氩、高纯氮及高纯甲烷。基体为硬质合金片(用于各种性能测试)及单晶硅片(用于 TEM 分析)。试样分别用金属清洗液、去离子水、无水乙醇超声波清洗,烘干后放进真空室,抽真空至 5×10^{-3} Pa,通氩气至 0.1 Pa,用离子源结合偏压溅射清洗样片表面。沉积时真空度为 3×10^{-1} Pa,沉积时间为 120 min。

采用 Philips X' Pert MPGD X 射线衍射仪(Cu K_{α} 辐射,波长 0.154 056 nm,入射角 2°)、PHI-700 型纳米扫描俄歇系统及 CM200FEG 型透射电镜显微镜对膜层的微观结构进行分析;用截面法测量膜层厚度;膜层的显微硬度用 MH-5D 型显微硬度计测量,采用维氏压痕,载荷为 0.25 N,保荷时间为 15 s;采用 HH-3000 薄膜结合强度划痕试验仪测量膜/基结合力,最大载荷为 100 N,加载速度为 100 N/min,划痕速度为 4 mm/min;采用 MS-T3000 型球-盘摩擦磨损实验仪在大气环境下测试膜层摩擦性能,载荷为 3 N,旋转半径为 20 mm,转速为 400 r/min,测试时间为 120 min。

2 结果与分析

2.1 过渡层及界面分析

图 2 所示为 WC 硬质合金基体上沉积多元多层梯度膜层样品的俄歇(Auger)成分深度分布曲线,梯度过渡层依次为基体/Cr/CrN/CrTiAlN/CrTiAlCN(结果与所设计的相吻合),层间界面是一个交汇渐变的过渡过程,对于含量小于 5% 的信号为仪器基底噪声所致, N 和 Ti 峰形重叠。

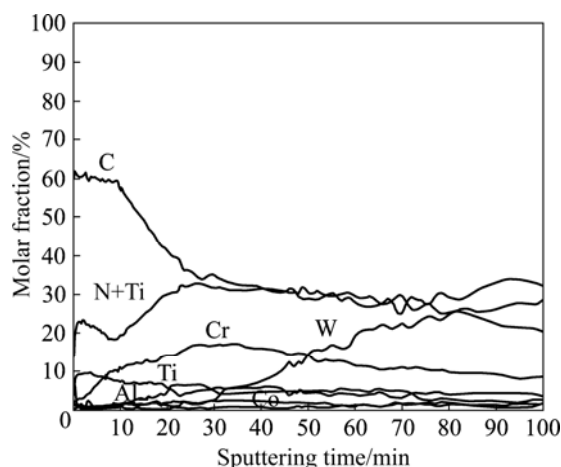


图 2 过渡层的俄歇成分深度分布

Fig.2 AES spectra of interlayer elements along depth distribution

图 3 所示为 CrTiAlCN 梯度膜层的横截面 TEM 像。从图中可明显观察到 Si 基体、过渡层及 CrTiAlCN 梯度膜层,并可清晰分辨出过渡层第 1 层和第 2 层为 Cr-CrN 层,厚度约为 350 nm;第 3 层和第 4 层为梯度 CrTiAlN 层,厚度约为 650 nm;第 5 层和第 6 层为 CrTiAlCN 层,厚度约为 500 nm,膜层总厚度约为 1.5 μ m。膜层与基体的结合力大于 80 N,达到甚至优于阴极电弧离子镀 TiN 等硬质薄膜的结合强度;膜/基复

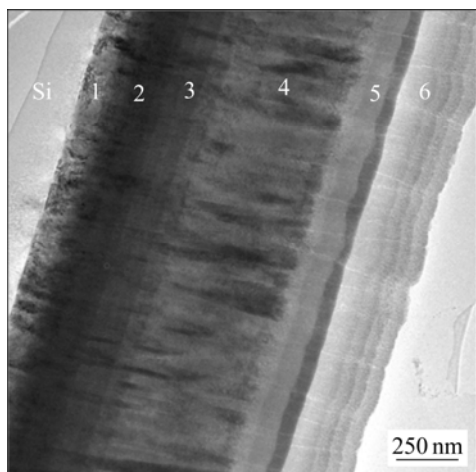


图 3 CrTiAlCN/Si 截面的 TEM 像

Fig.3 Sectional image of CrTiAlCN films/Si(TEM)

合显微硬度 $HV_{0.025, 15}=26.31$ GPa, 与钢对磨摩擦因数为 0.113, 硬度及摩擦性能明显优于用此方法制备的类金刚石膜^[16]。

图 4 所示为样品中基体与过渡层之间界面的较高倍率 TEM 像。由图 4 可知, 基体 Si 与 Cr 层界面较为明显, Cr 层厚约 100 nm (与设计值相吻合), 产生这种较为明显的界面的原因是: Si 衬底的温度低, 有效降低 Si 元素的扩散能力, 使在 Si 衬底上生成 Cr 膜层时抑制 Si 元素对 Cr 层的扩散, 因而基体 Si 与 Cr 层界面较为明显。而 Cr 层与 CrN 层界面不太清晰, 界面之间柱状晶错开的角度不明显, 基本都是沿垂直于基体表面方向生长, 随着成分的改变, 颜色逐渐加深, Cr 层与 CrN 层之间结合良好。这主要是膜层沉积时在不改变 Cr 靶功率的前提下, N 的含量逐渐增加所致。

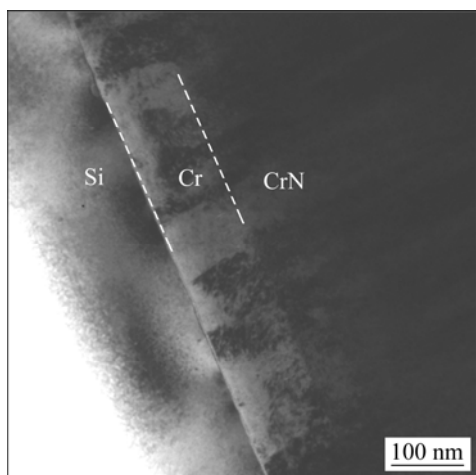


图 4 基体与过渡层间界面的 TEM 像

Fig.4 TEM image of interface of Si and transition layer

图 5 所示为较高分辨率下 CrN 层与 CrTiAlN 层之间界面的 TEM 像(白线处)。由图可知: 界面不明显, 反映出层间的良好结合, 由于 CrN 与 CrTiAlN 的柱状晶是错开一定角度生长的, 这对提高膜层的抗氧化性及耐腐蚀性起到很好的作用。

图 6 所示为 CrTiAlN 层与 CrTiAlCN 层之间界面的 TEM 像(白线处)。由图可知: 界面也不明显, 是一个渐变过渡的过程, 结合良好; CrTiAlN 层柱状晶明显, 而 CrTiAlCN 层没有长成明显的柱状晶, 晶粒非常细小, 经测定为 5~10 nm, 有利于提高耐磨性及降低摩擦因数。

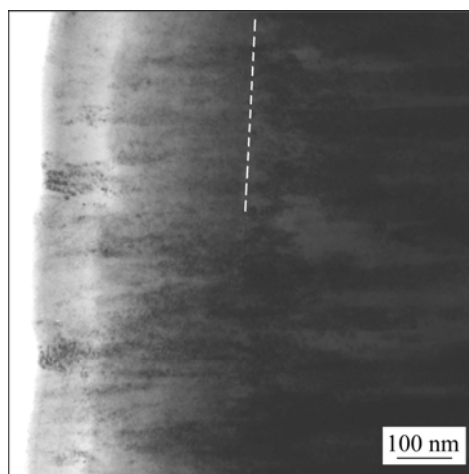


图 5 过渡层中不同层界面的 TEM 像

Fig.5 TEM image of interface of transition layer

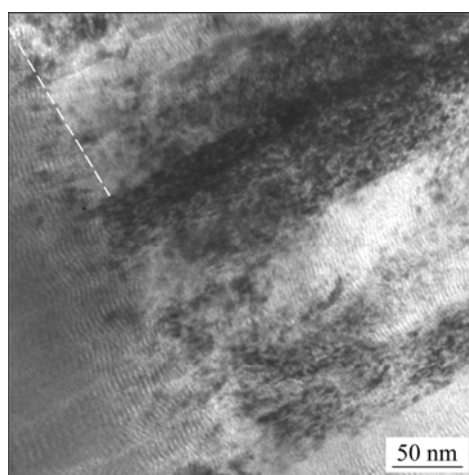


图 6 膜层中不同层界面的 TEM 像

Fig.6 TEM image of interface of films

2.2 膜层结构分析

图 7 所示为 CrTiAlCN 薄膜的 XRD 谱。由图 7 可知, 由于受多相叠加和表层中纳米晶碳化物的影响,

衍射峰更宽化, 强度更低, 数量更多。由图 7 可知, (111)、(200)、(220)及(311)衍射峰的晶格常数与 CrN 及 AlN 晶体结构的晶格常数相比明显偏大, 与 TiN 晶体结构相比明显偏小, 具体参数见表 1。这主要是 Ti、Cr 和 Al 原子之间互相部分替换了原氮化物晶格中的金属原子并保持原有的晶格所致。除此之外, Cr₃C₂ 的(114)及(004), TiC 的(111), Al₄C₃ 的(0114)及(009), 这些峰强度都较弱, 说明膜层中碳化物的含量与氮化物含量相比较少。

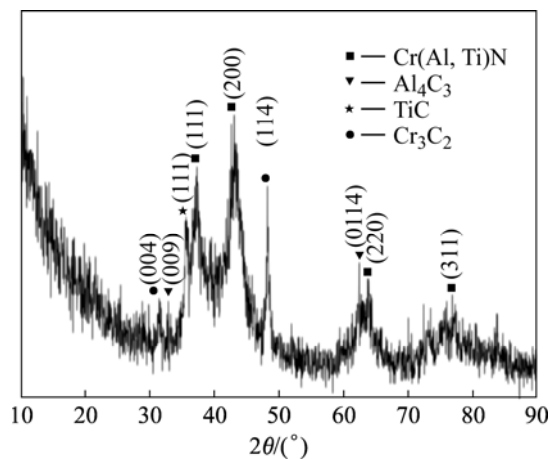


图 7 CrTiAlCN 薄膜的 XRD 谱

Fig.7 XRD patterns of CrTiAlCN films

表 1 薄膜的 XRD 参数

Table 1 XRD patterns of films

Film	(111)		(200)	
	2θ/(°)	d/Å	2θ/(°)	d/Å
CrTiAlCN	37.324	2.407 2	43.100	2.097 1
CrN ¹⁾	37.601	2.390 2	43.694	2.070 0
TiN ¹⁾	36.803	2.440 0	42.609	2.120 0
AlN ¹⁾	38.563	2.334 6	44.809	2.022 6

Film	(220)		(311)	
	2θ/(°)	d/Å	2θ/(°)	d/Å
CrTiAlCN	63.804	1.457 6	63.804	1.457 6
CrN ¹⁾	63.507	1.463 7	63.507	1.463 7
TiN ¹⁾	61.978	1.496 0	61.978	1.496 0
AlN ¹⁾	65.244	1.430 0	65.244	1.430 0

1) Data from JCPDS cards

利用透射电镜的电子衍射对多元多层梯度膜进行微区衍射(电子束斑直径小于 2 nm)分析。由公式 $L\lambda=Rd$, 式中 L 为相机常数; λ 为电子波长; $L\lambda$ 为仪器常数。通过测量衍射斑点到中心透射斑的实际距离 R , 通过计算即可得到相应的 d 。

图 8 所示为基底硅的电子衍射图。由图可知, (000) 为中心透射斑, 该斑到 $(\bar{1}1\bar{1})$ 及 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 衍射斑的距离均为 12.5 mm; 而硅 {111} 的面间距 3.140 Å, 根据公式 $L\lambda=Rd$, 可求得仪器常数 $L\lambda$ 为 39.250 mm·Å。另外, (000)到 $(\bar{2}00)$ 衍射斑的距离经测量为 14.5 mm, 而硅 {200} 的面间距为 2.719 Å, 根据公式 $L\lambda=Rd$, 可求得仪器常数 $L\lambda$ 为 39.429 mm·Å; 取平均值, 可得仪器常数 $L\lambda$ 为 39.369 mm·Å。

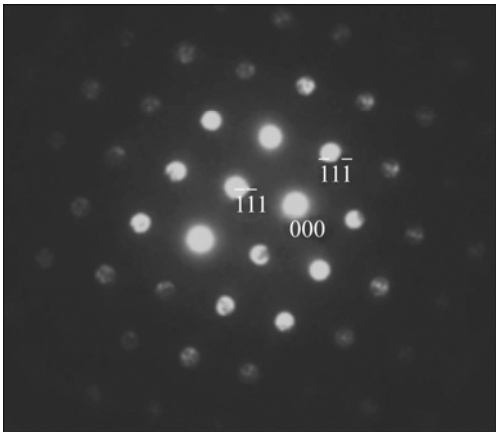


图 8 (100)单晶 Si 的电子衍射谱

Fig.8 Electron diffraction pattern of Si (100)

图 9 所示为 Cr 层的电子衍射图。图中, (000)为中心透射斑, 其到 $(\bar{2}00)$ 衍射斑的距离经测量均为 27.0 mm, 而由上已知 $L\lambda=39.369$ mm·Å。根据公式 $L\lambda=Rd$, 可求得(200)的面间距 $d=1.458$ Å, 另外, (000)到 $(12\bar{1})$ 的距离经测量为 33.0 mm, 同样地, 可求得 $(12\bar{1})$ 的面间距 $d=1.193$ Å。与标准卡片值 1.442 Å 和 1.117 Å 相比, 可知所测得的数据与标准卡片值相吻合。

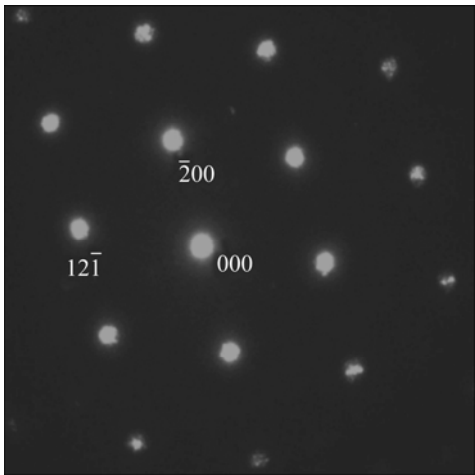


图 9 Cr 层的电子衍射谱

Fig.9 Electron diffraction patterns of Cr layer

图 10 所示为 CrN 层的电子衍射谱。图中, 中心透射斑到衍射环的距离经测量分别为 $R_1=19.0$ mm, $R_2=31.0$ mm, $R_3=47.0$ mm, 已知 $L\lambda=39.369$ mm·Å, 根据公式 $L\lambda=Rd$, 可求得它们对应的面间距分别为 $d_1=2.072$ Å, $d_2=1.270$ Å, $d_3=0.837$ Å, 与 PDF 标准卡片值也较符合。

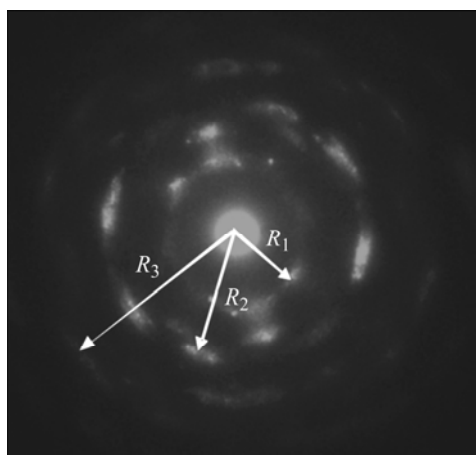


图 10 CrN 层的电子衍射谱

Fig.10 Electron diffraction pattern of CrN layer

图 11 所示为 CrTiAlN 层的电子衍射谱。图中, (000) 为中心透射斑, 经测量其到 (200) 及 (200) 衍射斑的距离均为 18.8 mm, 已知 $L\lambda=39.369$ mm·Å, 根据公式 $L\lambda=Rd$, 可求得 (200) 的面间距 $d=2.094$ Å; 另外, (000) 到 (220) 的距离经测量为 26.5 mm, 同样可求得 (220) 的面间距 $d=1.485$ Å。通过查 PDF 标准卡片, 从表 1 可以看出, CrTiAlN 层的 (200) 及 (220) 的面间距与标准卡片中 CrN 及 AlN 的 (200) 及 (220) 的面间距相比明显偏大, 比 TiN 的参数明显偏小, 这与 XRD 的分析结

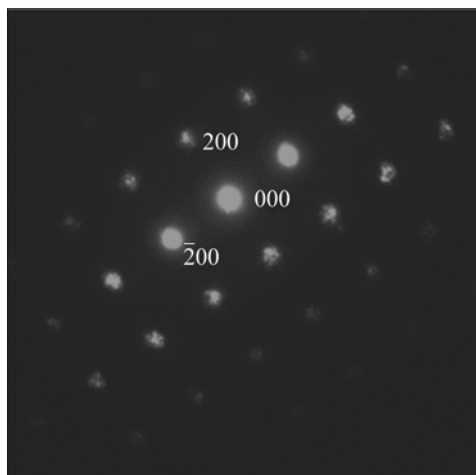


图 11 CrTiAlN 的层电子衍射图

Fig.11 Electron diffraction patterns of CrTiAlN film

果完全一致。说明 Ti、Cr、Al 原子之间互相部分替换了氮化物晶格中的金属原子。

随着碳元素的加入, 膜层中的晶粒细化, 没有出现明显的柱状晶或大的晶粒, 主要为纳米晶(通过测量晶粒尺寸为 5~10 nm)。图 12 所示为 CrTiAlCN 层的微区衍射谱, 由于该膜层中的元素较多, 所形成的相比较为复杂, 既有氮化物, 也有碳化物, 同时晶粒非常细小(纳米晶), 因此, 衍射环多而弱, 无法通过测量计算 d 。

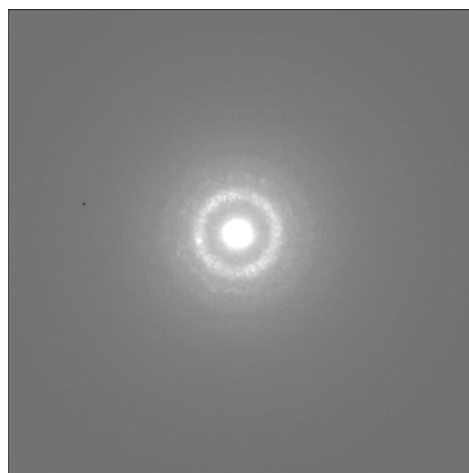


图 12 CrTiAlCN 层电子衍射图

Fig.12 Electron diffraction patterns of CrTiAlCN layer

3 结论

- 1) 沉积制备的多元多层梯度膜与设计的基体/Cr/CrN/CrTiAlN/CrTiAlCN 结构相吻合。
- 2) 在梯度过渡层中不同膜层之间界面不明显, 体现为渐变过渡过程, 层间结合好。
- 3) 本研究沉积制备的多元多层梯度膜的硬度高至 26.31 GPa、膜/基结合力大于 80 N, 摩擦因数低达 0.113, 力学性能优良。

REFERENCES

- [1] HOGMARK S, JACOBSON S, LARSSON M. Design and evaluation of tribological coatings[J]. Wear, 2000, 246: 20–23.
- [2] 付志强, 蔡育平, 袁镇海, 林松盛. 真空阴极电弧沉积(Ti, Al)N 薄膜的应用研究[J]. 机械工程材料, 2001, 25(8): 25–26.
- FU Zhi-qiang, CAI Yu-ping, YUAN Zhen-hai, LIN Song-sheng. Research on (Ti, Al)N coatings deposited by vacuum cathodic arc deposition[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2001, 25(8): 25–26.

- [3] 高玉周, 史雅琴, 林国强, 严立. (Ti, Zr)N复合薄膜的微观结构及性能[J]. 大连海事大学学报, 2002, 28(2): 81-84.
GAO Yu-zhou, SHI Ya-qin, LIN Guo-qiang, YAN Li. Micro-structure and properties of multi-component (Ti, Zr)N coatings synthesized by arc ion plating[J]. Journal of Dalian Maritime University, 2002, 28(2): 81-84.
- [4] KNOTEK M O, BÖHMER T, LEYENDECKER, JUNGBLUT F. composition of Ti-Zr-N, Ti-Al-Zr-N and Ti-Al-V-N coatings [J]. Materials Science and Engineering, 1988, 105/106(2): 481-488.
- [5] 林松盛, 代明江, 侯惠君, 朱霞高, 李洪武, 林凯生. 戴达煌. 离子束辅助中频反应溅射(Cr, Ti, Al)N薄膜的研究[J]. 真空科学与技术学报, 2006, 26(Z): 162-165.
LIN Song-sheng, DAI Ming-jiang, HOU Hui-jun, ZHU Xia-gao, LI Hong-wu, LIN Kai-sheng, DAI Da-huang. Characterization and growth of (Cr, Ti, Al) N films by ion beam assisted twin-target reactive magnetron sputtering[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2006, 26(Z): 162-165.
- [6] YAMAMOTO K, SATO T, TAKAHARA K, HANAGURI K. Properties of (Ti, Cr, Al)N coatings with high Al content deposited by new plasma enhanced arc-cathode[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174/175: 620-626.
- [7] KNOTEK T O, LEYENDECKER F, JUNGBLUT. On the properties of physically vapour-deposited Ti-Al-V-N coatings[J]. Thin Solid Films, 1987, 153 (1/3): 83-90.
- [8] MOSER M, MAYRHOFER P H. Yttrium-induced structural changes in sputtered $Ti_{1-x}Al_x$ thin films[J]. Scripta Materialia, 2007, 57: 357-360.
- [9] 沈保罗, 王均, 张铁邦, 高见, 冯浩, 黄四九. 纳米晶 Ti-Si-N 超硬复合涂层的研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2005, 23(5): 383-387.
SHEN Bao-luo, WANG Jun, ZHANG Tie-bang, GAO Jian, FENG Hao, HAUNG Si-jiu. Development of the nanocrystalline superhard Ti-Si-N coating[J]. Powder Metallurgy Technology, 2005, 23(5): 383-387.
- [10] KIRYUKHANTSEV-KORNEEV PH V, SHTANSKY D V, PETRZHIK M I, LEVASHOV E A, MAVRIN B N. Thermal stability and oxidation resistance of Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N films[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201: 6143-6147.
- [11] JIN Z H. Effect of thermal property gradients on the edge cracking in a functionally graded coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 179: 210-214.
- [12] VOEVODIN A A, CAPANO M A, LAUBE S J P, DONLEY M S, ZABINSKI J S. Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti-C thin films[J]. Thin Solid Films, 1997, 298: 107-115.
- [13] 牛仕超, 余志明, 代明江, 林松盛, 侯惠君, 李洪武. 中频磁控溅射沉积梯度过渡 Cr/CrN/CrNC/CrC 膜的附着性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1307-1312.
NIU Shi-chao, YU Zhi-ming, DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng, HOU Hui-jun, LI Hong-wu. Adhesion of Cr/CrN/CrNC/CrC graded interlayer deposited by MF-magnetron sputtering[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(8): 1307-1312.
- [14] 林松盛, 代明江, 侯惠君, 李洪武, 朱霞高, 林凯生. 掺钛类金刚石膜的微观结构研究[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(5): 418-421.
LIN Song-sheng, DAI Ming-jiang, HOU Hui-jun, LI Hong-wu, ZHU Xia-gao, LIN Kai-sheng. Study on microstructure of Ti doped diamond-like carbon film[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2007, 27(5): 418-421.
- [15] 周君灵, 代明江, 林松盛, 侯惠君, 李洪武, 朱霞高. 三种不同 Cr/Al/Ti 元素比例的电弧离子镀(Cr, Al, Ti)N膜耐高温氧化性能的比较[J]. 模具工程, 2008(1): 58-61.
ZHOU Jun-ling, DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng, HOU Hui-jun, LI Hong-wu, ZHU Xia-gao. Comparing of Cathodic arc ion deposit(Cr, Al, Ti)N in high-temperature oxidation resistance property with three different Cr/Al/Ti proportions[J]. Mould & Die Project, 2008(1): 58-61.
- [16] 代明江, 林松盛, 侯惠君, 朱霞高, 李洪武, 况敏. 用离子源技术制备类金刚石膜研究[J]. 中国表面工程, 2005, 18(5): 16-19.
DAI Ming-jiang, LIN Song-sheng, HOU Hui-jun, ZHU Xia-gao, LI Hong-wu, KUANG Min. A study on diamond-like carbon film synthesized by ion source technique[J]. China Surface Engineering, 2005, 18(5): 16-19.

(编辑 龙怀中)