

[文章编号] 1004- 0609(2001)06- 1064- 05

(TiFeCr)N 多元膜的氧化行为^①

谢致薇^{1,2}, 白晓军², 蒙继龙¹, 谢光荣², 胡社军²

(1. 华南理工大学 机械电子工程系, 广州 510640; 2. 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510643)

[摘 要] 研究了同时加入 Fe 与 Cr 进行改性的(TiFeCr)N 多元膜的高温氧化行为。结果表明: 当氧化温度高于 600 ℃时, 这种多元膜的氧化增质均低于 TiN 膜; 800 ℃氧化后膜层完整, 没有出现类似 TiN 膜的局部脱落现象。基体对多元膜的氧化产物无明显影响, 700 ℃氧化后两种基体上的多元膜均转变为 TiO₂(金红石); 但基体对 TiN 膜的氧化产物却有明显影响, 在 Cu 基体上膜层的氧化产物由 TiO₂ 及少量 Ti₃O₅ 组成, 而玻璃基体上膜层的氧化产物则由 Ti₃O₅ 及少量 TiO₂ 组成。

[关键词] 多元膜; 离子镀; 高温氧化

[中图分类号] TG 142. 45

[文献标识码] A

随着科学技术的发展以及对材料使用要求的不断提高, 早期在工具行业备受重视的 TiN 薄膜已向多元合金化和多层复合化的方向发展。添加合金元素形成多元膜是提高 TiN 薄膜性能的有效方法之一^[1~8]。添加适当种类的合金元素不但可以改善 TiN 膜的室温力学性能, 而且能显著提高其抗高温氧化性能^[9, 10], 例如 TiAlN 和 TiSiN 多元膜在空气中的抗高温氧化温度达 700 ℃以上, 优于 TiN 膜(600 ℃)。本文借助热重分析、X 射线衍射分析方法, 对同时加入 Fe 与 Cr 进行改性的(TiFeCr)N 四元膜从 100 ℃到 800 ℃的氧化行为进行了研究。

1 实验

本试验采用纯铜及普通玻璃(医用载玻片)作为基体。纯铜试样尺寸为 15 mm × 8 mm × 3 mm, 试样表面经研磨抛光至镜面; 玻璃试样尺寸为 25 mm × 20 mm × 1 mm, 表面不作任何研磨抛光处理。将上述试样置于 5% 金属清洗剂溶液超声波清洗 15 min, 最后经酒精脱水吹干后入炉镀膜。在俄罗斯引进的多弧离子镀膜机上沉积(TiFeCr)N 多元膜以及用于对比的 TiN 膜。沉积多元膜时, 采用镶嵌式组合靶, 即在 Ti 靶上均匀地镶嵌 25 颗直径为 3 mm 的 Fe-13%Cr 合金条(如图 1 所示)。经电子探针(能谱仪)分析可知: 沉积所得薄膜中金属元素的含量为: 6.89% Fe, 1.97% Cr, 余 Ti。沉积 TiN 时, 采用与前者外径相同的纯钛靶。沉积工艺参数如下: 偏压- 400 V, 氮分压 0.53 Pa, 时间 0.5 h, 所

有试样的膜厚约 0.8 μm。高温氧化试验在箱式加热炉中进行, 试验时, 将沉积了多元膜的铜试样(以下简称为(TiFeCr)N/Cu)和玻璃试样(简称为(TiFeCr)N/玻璃)、沉积了 TiN 的铜试样(TiN/Cu)和玻璃试样(简称为 TiN/玻璃)以及用作对比用的纯铜试样放入炉内, 分别加热到 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 和 800 ℃后各保温 1 h, 铜系列试样直接出炉空冷至室温, 玻璃系列试样先在炉口缓冷 10 min, 再出炉空冷至室温。观察两种试样表面状态(色泽)的变化; 测量铜系列试样氧化后的质量变化以考察温度对氧化增质的影响; 选取部分试样进行 X 射线衍射分析, 以便定性分析氧化过程相结构和组成的变化。

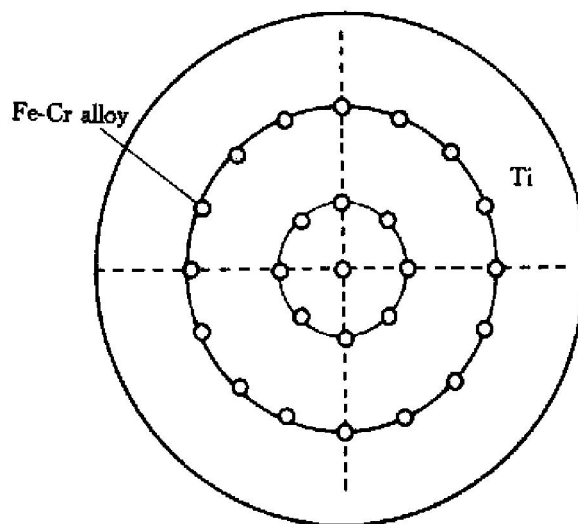


图 1 镶嵌靶结构示意图

Fig. 1 Scheme of Ti-(Fe+ Cr) composite target

① [收稿日期] 2001- 01- 21; [修订日期] 2001- 04- 18

[作者简介] 谢致薇(1972-), 女, 副教授, 硕士。

2 结果与讨论

2.1 氧化行为的基本特征

铜系列试样经上述温度保温处理后,膜层表面状态发生了如表 1 所示的变化。结果表明,两种薄膜都发生了氧化反应,但氧化速度不同,(TiFeCr)/N 多元膜的氧化比较缓慢;由于氧化膜的组成不同,因而使其光亮程度的变化也不同(见下面的讨论)。

玻璃系列试样经上述温度处理后膜层表面状态的变化如表 2 所示。从表 2 中结果可知,膜层表面状态的变化规律与铜系列试样变化规律的主要差别在于: 1) 色泽变化比铜系列试样缓慢; 2) 多元膜的色泽变化比 TiN 膜均匀; 3) 多元膜没有类似

TiN 膜那种大块脱落的现象,说明多元膜的强度优于 TiN 膜。

温度对氧化增质的影响如图 2 所示。结果表明: 当氧化温度较低(低于 400 ℃)时,(TiFeCr)N/Cu 和 TiN/Cu 试样的氧化增质量差别不大,略低于纯铜试样;当温度达到 400 ℃后,铜的增质明显增大,而(TiFeCr)N/Cu 和 TiN/Cu 两试样的增质变化不明显;当温度达到 600 ℃后,两种试样的氧化增质明显上升,但 TiN/Cu 试样的曲线斜率较大,而(TiFeCr)N/Cu 试样的曲线斜率相对较小,说明(TiFeCr)N 多元膜的抗高温氧化性能较好。

2.2 温度对 X 射线衍射谱的影响

为便于分析薄膜的结构变化,减少基体信息的影响,首先测量玻璃基体上的薄膜经不同温度氧化

表 1 铜系列试样膜层表面状态的变化

Table 1 Surface morphology change of two films for copper samples

Oxidation temperature/ ℃	(TiFeCr) N/ Cu	TiN/ Cu
20	Golden and bright	Golden and bright
100	No evident change	No evident change
200	No evident change	No evident change
300	Local spots transformed into yellow-red. No evident change of brightness occurred	Almost the whole surface transformed into yellow-red. Brightness slightly decreased
400	Almost the whole surface transformed into yellow-red. No evident change of brightness occurred	The whole surface transformed into yellow-red. Brightness decreased
500	Local spots transformed into purplish blue. No evident change of brightness occurred	The whole surface transformed into purplish blue. Brightness further decreased
600	Local spots transformed into green. No evident change of brightness occurred	The most surface transformed into green. The other transformed into yellow. The surface was bright less
700	The surface transformed into yellow. Brightness began to decrease	The whole surface was yellow and bright less
800	Brightness remarkably decreased	The films spalled

表 2 玻璃系列试样膜层表面状态的变化

Table 2 Surface morphology change of two films for glass sample

Oxidation temperature/ ℃	(TiFeCr) N/ glass	TiN/ glass
20	Golden and bright	Golden and bright
100	No evident change	No evident change
200	No evident change	No evident change
300	No evident change	No evident change
400	No evident change	No evident change of color
500	Purplish red	Local spots transformed into purplish blue or purplish red, spallation occurred in some spots
600	Purplish red	Local spots transformed into purplish blue or purplish red, spallation occurred in some spots
700	Orange red	Orange red
800	Glass deformed, film spalled	Glass deformed, film spalled

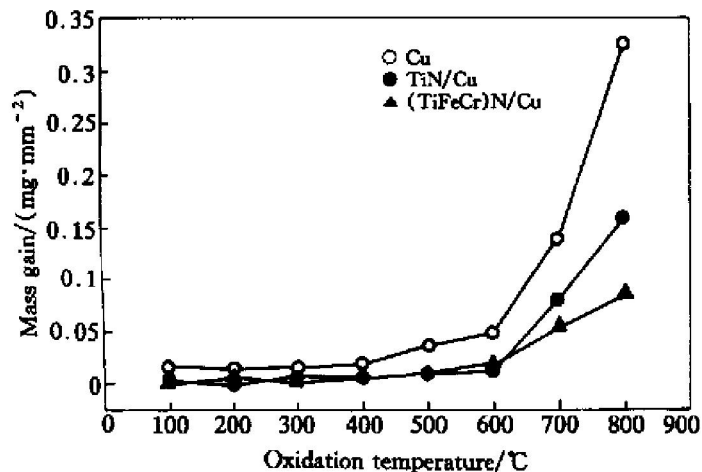


图2 温度对3种试样氧化增质的影响

Fig.2 Effect of temperature on oxidation mass gain for three samples

后的X射线谱。(TiFeCr)N/玻璃试样经各温度氧化后的X射线如图3所示。由图可见:经100和200℃氧化后的薄膜均呈非晶态,经300℃,1h氧化后,薄膜发生晶化转变,出现TiN(111), TiN(220), TiN(311)和TiN(011)衍射峰以及微弱的Ti峰,各峰明显宽化;随着氧化温度的提高,TiN峰窄化,并逐渐出现TiO₂(金红石)的衍射峰,当温度升高到700℃时,TiN峰和Ti峰完全消失,说明此时多元膜已经完全氧化成为TiO₂(金红石)。图4所示分别为经300,400和700℃氧化后TiN/玻璃试样的X射线衍射谱。由图可见,经300℃氧化后的TiN膜仍呈非晶状态,经400℃氧化时同时发生晶化转变和十分明显的氧化反应,除出现TiN(111), TiN(220)和TiN(222)衍射峰外,还出现了Ti₃O₅(202), Ti₃O₅(003)和Ti₃O₅(203)的衍射峰;经700

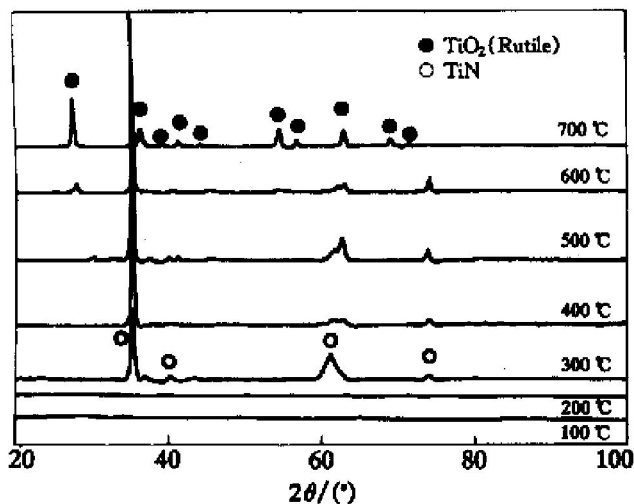


图3 多元膜/玻璃试样的X射线衍射谱

Fig.3 XRD patterns of (TiFeCr)N films for glass sample

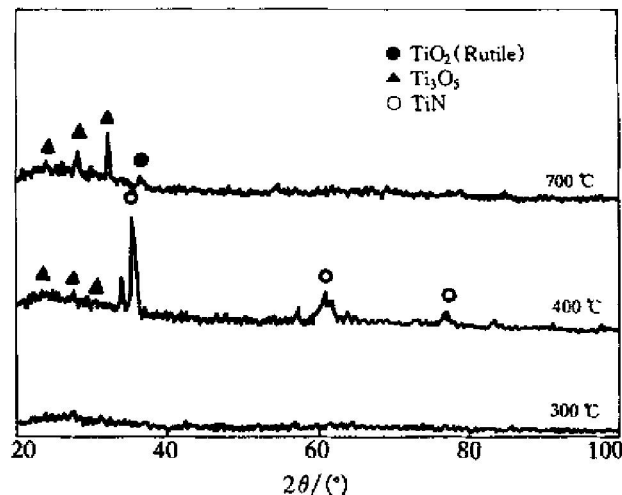


图4 TiN膜/玻璃系列试样的X射线衍射谱

Fig.4 XRD patterns of TiN films for glass sample

℃氧化后所有TiN峰消失,除上述Ti₃O₅的衍射峰外,还出现了TiO₂(金红石)的衍射峰。这表明多元膜的晶化转变温度较低,氧化后形成单一的氧化产物(金红石),而TiN膜晶化转变温度较高,主要氧化产物为Ti₃O₅,并有少量的TiO₂(金红石)。

2.3 基体对X射线衍射谱的影响

基体材质对氧化产物有一些影响,如图5(铜系列试样的X射线衍射谱)所示。从图可见,铜基体上多元膜经600℃,1h氧化后的氧化产物为TiO₂(金红石),与玻璃基体上多元膜的情况相同;而铜基体上TiN膜经同样条件氧化后的氧化产物主要由TiO₂(金红石)组成,含有少量Ti₃O₅,与玻璃基体上的情况正好相反(主要由Ti₃O₅组成,含有少量的金红石TiO₂)。由于玻璃基体上多元膜的晶化转变温度较低,开始氧化温度较高,氧化反应在完全晶化状态下进行,与铜基体上的情况相同,所以基体对氧化产物的影响不明显;而玻璃基体上TiN的晶化转变温度较高,晶化转变与氧化反应同时进行,氧化反应在尚未完全晶化的膜层上进行,与铜基体上的情况不同,因而基体对氧化产物的影响较大,这正好说明薄膜晶化程度对高温氧化产物的影响很大。此外,TiN/Cu出现铜氧化物的衍射峰,而多元膜/Cu没有出现这种衍射峰,表明后者保护基体免受氧化的性能较好。

2.4 讨论

从上述结果可知,多元膜抗高温氧化性能优于TiN膜,这与膜层本身的致密度(完整性)及氧化产物有关。在铜基体上沉积氮化物薄膜时,膜层以

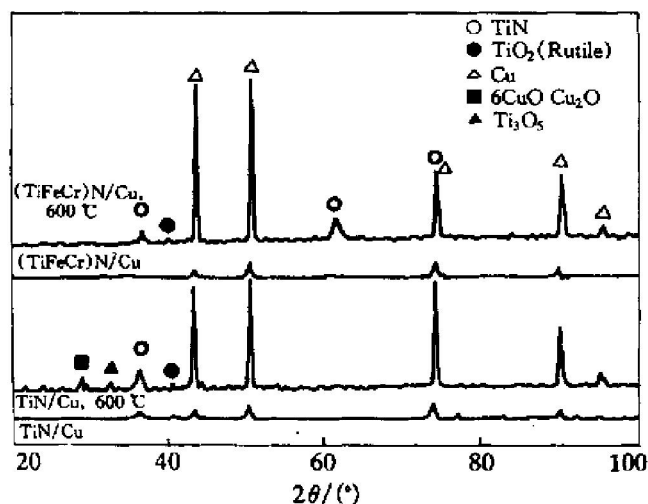


图 5 铜系列试样的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD patterns of (TiFeCr)N and TiN films on copper substrate

Volmer-Weber 生长膜式生长^[11], 初期形成小岛状晶核, 之后小岛状晶核不断生长, 直至互相接触, 出现小岛的融合。融合作用促使接触部分相当快地生长, 继而合并成一个大岛, 如此继续, 直至形成连续之薄膜。此过程对膜层的致密度(完整性)影响极大^[12], 当蒸发材料的蒸汽压较低时, 融合过程完全依靠原子在固相中的迁移与扩散来进行, 效果极其有限, 膜层孔隙度高, 甚至不能形成完整之薄膜; 当蒸发材料的蒸汽压较高时, 融合过程可同时依靠原子在固相之间和固、气相之间的迁移和扩散来进行, 融合效果极佳, 使薄膜孔隙度大大降低。多元膜中含有蒸汽压较高的 Fe 和 Cr, 孔隙度低于 TiN 膜^[12], 因而能有效地抑制了氧向膜层乃至膜/基界面的迁移与扩散, 提高了膜层的抗高温氧化性能。

氧化产物影响膜层的完整性及其保护基体免受氧化的性能。多元膜由固溶了 Fe 与 Cr 的 TiN 固溶体(第二类固溶体)所组成, 固溶状态的 Fe 与 Cr 对氧具有较强亲合力, 阻碍了氧在 TiN 中扩散乃至晶体结构由面心立方(TiN)向简单正方(TiO₂)的转变, 因而提高了膜层氧化显著进行的温度。当温度足够高时, 氧的扩散能力增大, 氧化反应仍可进行, 而且氧化一旦开始, 速度较快, 很快转变成 TiO₂(金红石), 膜层由单一的 TiO₂(金红石)组成。TiN 膜中不存在这种溶质, 氧化显著进行的温度较低, 但氧化速度较慢, TiN/Cu 试样经 700 °C 氧化后尚未完全转变成 TiO₂(金红石), 存在少量的 Ti₃O₅。玻璃基体上的 TiN 膜呈非晶状态, 400 °C 同时开始晶化转变和氧化反应, 这种尚未完全晶化的

膜层似乎使氧化速度更慢, 经 700 °C 氧化后的产物仍为 Ti₃O₅, 只有少量的 TiO₂(金红石), 这种氧化产物抵抗急冷急热性能不如 TiO₂(金红石), 所以膜层容易脱落。

3 结论

1) 同时加入 Fe 与 Cr 进行改性的 (TiFeCr)N 多元膜具有优于 TiN 膜的抗高温氧化性能, 当氧化温度高于 600 °C 时, 这种多元膜的氧化增重均低于 TiN 膜, 800 °C 氧化后膜层完整, 没有类似 TiN 膜的局部脱落现象。

2) 基体对多元膜的氧化产物无明显影响, 均为 TiO₂(金红石), 但对 TiN 膜的氧化产物影响很大。

[REFERENCES]

- [1] Vetter J, Scholl H J, Knotek O. (TiCr)N coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation [J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 74/75: 286– 291.
- [2] Sant S B, Gill K S. Growth and characterization of cathodic arc evaporated CrN, (TiAl)N and (TiZr)N films [J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 68/69: 152– 156.
- [3] Grimberg I, Zhitomirsky V N, Boxman R L, et al. Multicomponent Ti-Zr-N and Ti-Nb-N coatings deposited by vacuum arc [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 108/109: 154– 159.
- [4] Li Guo-qing, MA Teng-cai, ZHANG Tao, et al. Computer simulation of multicomponent ion beam enhanced deposition of (TiMo)N films [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 110: 1– 3.
- [5] Raveh A, Weiss M, Shneck R. Optical emission spectroscopy as a tool for designing and controlling the deposition of graded (TiAl)N layers by ECR-assisted reactive RF sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 111: 263– 268.
- [6] YU Zhi-ming, JIN Zhu-jin, LIU Chang-qing, et al. Preparation and properties of Ti(Y)N coatings [J]. J Vac Sci Technol, A13(5): 2303– 2309.
- [7] HU Shu-bing(胡树兵), MEI Zhi(梅志). 离子镀 TiN 涂层的高温氧化特性 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(1): 204– 208.
- [8] MA Li-ying(马柳莺), GAI Qi-run(盖其润). 硬质合金氮化钛物理涂层结构与性能的关系 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报),

- 1994, 4(Suppl. 1): 226– 228.
- [9] PENG Hong-rui(彭红瑞), SHI Yu-long(石玉龙), XIE Yan(谢 雁), et al. PCVD-TiN, TiAlN 及 TiSiN 涂层的抗高温氧化性能 [J]. Materials Protection(材料保护), 1999, 32(1): 34– 36.
- [10] Mitsuo A, Uchida S, Nihira N, et al. Improvement of high-temperature oxidation resistance of titanium nitride and titanium carbide films by aluminum ion implantation [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 103/104: 98– 103.
- [11] TIAN Wen-bo(田文波), LUI De-ling(刘德令). Handbook of Film Science and Technology(1st volume)(薄膜科学与技术手册(上册)) [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1991. 278.
- [12] XIE Zhi-wei(谢致薇), LI Yu-yu(李瑜煜), LI Qiao-xin, et al. 多弧离子沉积 (TiFeCr) N 多元膜 [J]. Heat Treatment of Metals(金属热处理), 1998(9): 3– 6.

Oxidation behavior of (TiFeCr) N multi-component films

XIE Zhi-wei^{1, 2}, BAI Xiao-jun², MENG Ji-long¹, XIE Guang-rong², HU She-jun²

(1. Department Mechanical and Electronic Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China;

2. Faculty of Materials and Energy Sources, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643, P. R. China)

[Abstract] The high-temperature oxidation behavior of (Fe+ Cr) modified (TiFeCr) N films was investigated. The results show that the mass gains of the multi-component films at the higher oxidation temperatures, over 600 °C, were lower than those of TiN films. There was no local spallation similar to TiN films after treatment at 800 °C for 1 h. The substrates had no evident effect on oxidation products of multi-component films. Multi-component films on the two substrate transformed into TiO₂(Rutile) after the treatment at 700 °C for 1 h. However the substrate had an evident effect on that of TiN films. The transformed products of TiN films on copper substrate consisted of TiO₂(Rutile) and a few Ti₃O₅, while these on glass substrate consisted of Ti₃O₅ and a few TiO₂.

[Key words] multi-component films; ion plating; high-temperature oxidation

(编辑 何学锋)