

文章编号: 1004 - 0609(2003) 01 - 0167 - 05

过滤电弧沉积的 TiN/ TiCrN/ CrN/ CrTiN 多层膜^①

李成明¹, 张 勇², 李桂英², 曹尔妍², 吕反修¹

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院 力学研究所, 北京 100080)

摘 要: 用过滤电弧技术在高速钢表面沉积了 TiN/ TiCrN/ CrN/ CrTiN 多层膜, 用扫描电镜(SEM) 观察了截面和断面形貌及划痕后的形貌。使用俄歇电子谱仪进行剥层成分分析, 用纳米压痕仪测试了多层膜和单层膜的显微硬度和弹性模量。结果表明, 在调制周期大于 100 nm 时, 多层膜的显微硬度符合 Hall-Petch 关系, 在 80 nm 时, 则脱离线性关系。划痕法测试多层膜的结合力达到 80 N。

关键词: 显微硬度; 结合力; 多层膜

中图分类号: TG 172. 442

文献标识码: A

物理气相沉积技术作为制备硬质薄膜的有效方法而广泛应用机械、电子和空间载体等领域。电弧离子镀技术由于其高效、低成本和高离化率被用于沉积金属、合金和化合物等^[1, 2]。但由于沉积过程中阴极材料的“大颗粒”存在, 被排斥于光学和电子学的应用范围, 并限制了在精密加工和摩擦学等方面的应用。过滤阴极真空电弧技术运用等离子体电磁场过滤, 可有效减少或消除大颗粒^[3~6], 因此, 可进行单层厚度小于 100 nm 的多层膜的沉积。实验已经证明, 多层化不仅能提高硬度, 同时也能提高韧性。这种作用特别是在单层厚度处于纳米尺度范围内时更明显, 更能提高抗磨损和抗腐蚀性能^[7~12]。多层膜中由于界面的增加能缓解薄膜沉积中形成的残余应力, 并使薄膜的抗裂纹扩展能力增强^[13]。本文作者用过滤电弧技术制备了 TiN/ CrN 的多层膜, 并在 TiN 和 CrN 之间沉积了相同厚度的 TiCrN 复合层, 研究了它们的基本性质。

1 实验

实验是在自行设计的 MIP1000 - 10 多弧离子镀膜装置中进行^[14]。4 个在同一水平放置的靶, 互成 90°, 每一个均有独立的磁过滤系统。试样架为六轴自转系统, 示意如图 1 所示。靶材分别使用高纯 Ti、Cr 金属靶材。试样材料为 W₆Mo₅Cr₄V₂ 高速钢。高速钢试样经标准工艺锻造及热处理后, 线切割成块, 再磨削成试样尺寸, 并对表面进行抛光处理。试样经严格清洗后入炉, 抽真空至极限真空

度, 在 - 1 000 V 的脉冲偏压下, 用靶材金属离子轰击加热至 450 ℃, 用红外和热电偶测温; 在 - 400 V 下镀底层 2 min, 再在 - 200 V 下正式镀膜。反应气体为高纯 Ar 和 N₂ 气, 气体流量 70~ 90 mL/min, 靶电流 60 A, 磁场电流根据磁场强度进行调节。用扫描电镜和能谱仪观测试样表面形貌和测量表面成分, 用 Nano - II 显微探针仪进行硬度和弹性模量测量, 用 X 射线衍射仪进行相组成分析。

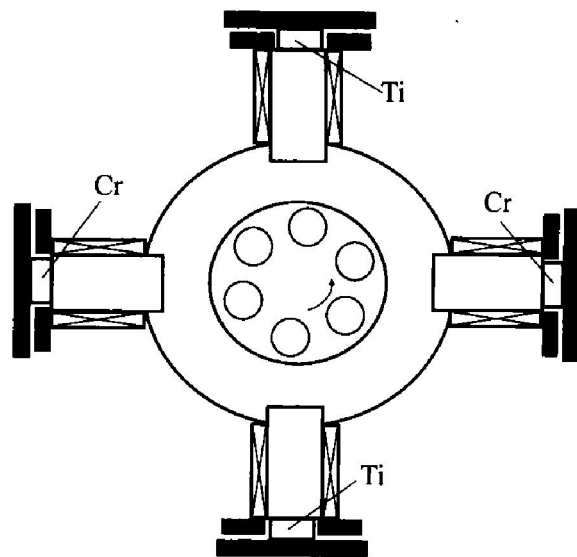


图 1 过滤电弧沉积装置结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of filtered cathodic vacuum arc system

2 结果与讨论

2.1 TiN/ TiCrN/ CrN/ CrTiN 多层膜的形貌和结构

在沉积过程中, 先引弧 Ti 靶, 沉积一定时间,

① 收稿日期: 2002 - 03 - 11; 修订日期: 2002 - 06 - 17 作者简介: 李成明(1962 -), 男, 副教授, 博士
通讯联系人: 李成明, 副教授, 博士, 电话: 010-62332475, E-mail: chengmli@sina.com

然后引弧 Cr 靶, 进行 TiCrN 沉积, 灭弧 Ti 靶, 单独 Cr 靶沉积相同时间, 再引弧 Ti 靶, 进行 CrTiN 沉积。每种类型膜层的沉积时间均相同。因此在 TiN 和 CrTiN 之间有沉积相同时间的 TiCrN 和 CrN, 因而可认为是 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 的多层膜。图 2 所示是 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜的截面金相和断口扫描形貌。TiN、TiCrN、CrN、CrTiN 每一层不能用扫描电镜准确测量其厚度, 因为每层之间没有明显的界面, 且每层的厚度分布均匀。断口形貌显示的是分层特征, 而不是单层膜生长的柱状结构, 在衬底能够看到高速钢中的碳化物颗粒。利用俄歇电子谱(AES)进行深度剖析的成分分布如图 3 所示, 溅射速率为 $30 \text{ } \dot{\text{U}}/\text{min}$ 。根据每层的沉积时间和总厚度, 可计算出 TiN、TiCrN、CrN、CrTiN 每层的厚度约 80~90 nm。X 射线衍射(图 4)表明, 多层膜由 TiN 和 CrN 组成, 实际上在这两层膜之间还有 Ti 和 Cr 形成的固溶体氮化物, 此时用 X 射线衍射难以分辨出来。

2.2 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜的结合力

用划痕法进行结合力测试。TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜显示了优异的结合力。在划痕初期产生的是弹性变形, 金刚石尖端, 并没有使膜产生任

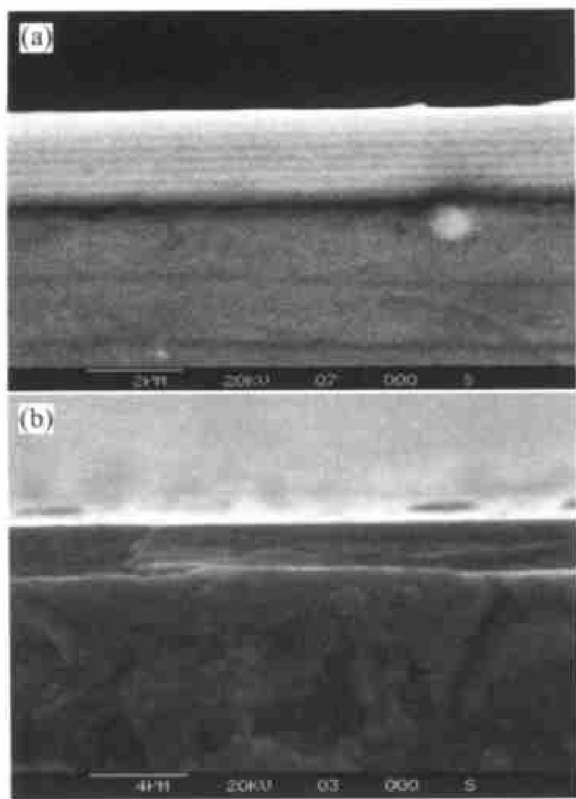


图 2 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜的截面(a)和断口形貌(b)

Fig. 2 Cross-section(a) and fractograph(b) of TiN/TiCrN/CrN/CrTiN multilayer films

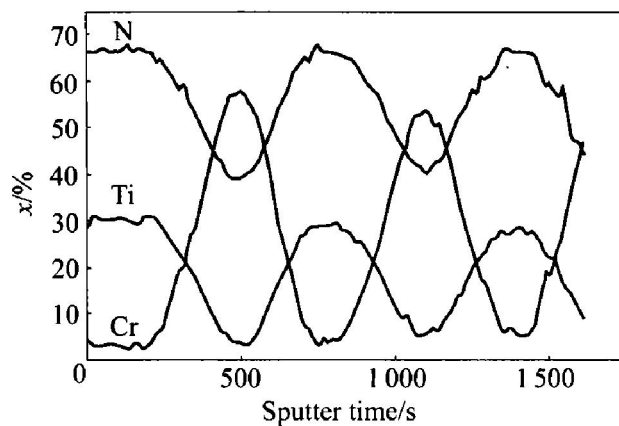


图 3 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜的俄歇能谱深度分析

Fig. 3 AES depth profiles of TiN/TiCrN/CrN/CrTiN multilayer films

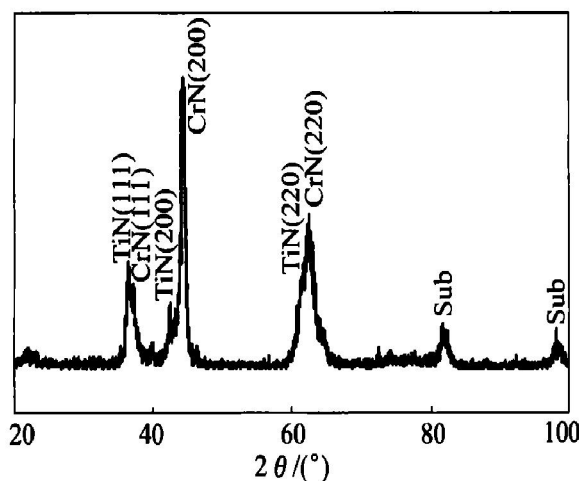


图 4 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜的 XRD 分析

Fig. 4 XRD pattern of

TiN/TiCrN/CrN/CrTiN multilayer films

何损伤。但加载到 60 N 使开始出现, 两种类型的裂纹: 在划痕边缘的平行直线裂纹和在划痕后的平行半圆裂纹(见图 5(a)和 5(b))。这说明 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜具有良好的抗塑性变形能力和较高的韧性, 但加载到 80 N 时, 仅有极少量的剥落(见图 5(a))。

这种较高的结合力强度, 缘于电弧离子镀方法和优良工艺的结合。在过滤电弧离子镀膜中, 从阴极表面发射出来的离子具有 50~60 eV 的能量, 在过滤磁场和基板阴极的加速作用下, 离子的能量会更大。如钛离子的能量在负偏压 V_s 作用下的能量可表示为 $1.6(10+V_s)$ eV。高能离子的轰击有利于清洗工件表面, 并产生金属离子的注入, 使膜基结合强度提高。在成膜过程中, 持续的离子轰击在膜中产生较大的压应力。但压应力可产生两种倾向: 一是改善膜层的疲劳极限, 二是过高的压应力

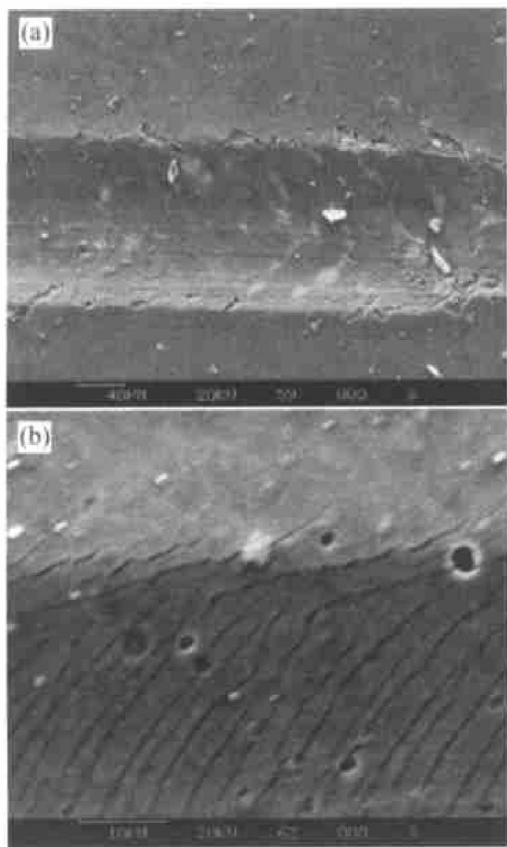


图 5 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜
结合力划痕的形貌

Fig. 5 Surface morphologies of scratch test
in crack areas (a) and chip areas (b)

也可导致膜层剥落。在本实验中应用脉冲偏压技术, 可通过占空比进行调节, 在两次加偏压之间有一个短暂的停留, 避免产生过强的压应力, 在某种程度上, 脉冲偏压可对膜层中的压应力进行调节。

2.3 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜的显微硬度和弹性模量

对 TiN、CrN 和 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜的显微硬度和弹性模量进行了比较。其测量方法是用纳米压痕仪, 通过加载和卸载曲线获得测量值。图 6 所示为 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜纳米压痕加载-卸载曲线。纳米显微硬度值在最大载荷 70 mN 和压痕深度接近 400 nm 时获得。TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜的显微硬度在 $\Lambda = 80$ nm 时, 达到 29 GPa, 显著高于用相同方法制备和测量的 TiN (21 GPa) 和 CrN (18 GPa), 与 TiN/CrN 多层膜在 $\Lambda = 15 \sim 20$ nm 时的硬度值相同^[15]。高硬度的调制周期范围得到了扩展。这是因为多层化形成的界面中断了柱状晶的生长, 另一方面过渡族金属钛和铬形成氮化物的固溶强化作用, 使得强化效果更加突出。在单层厚度大于 100 nm 时, 多层

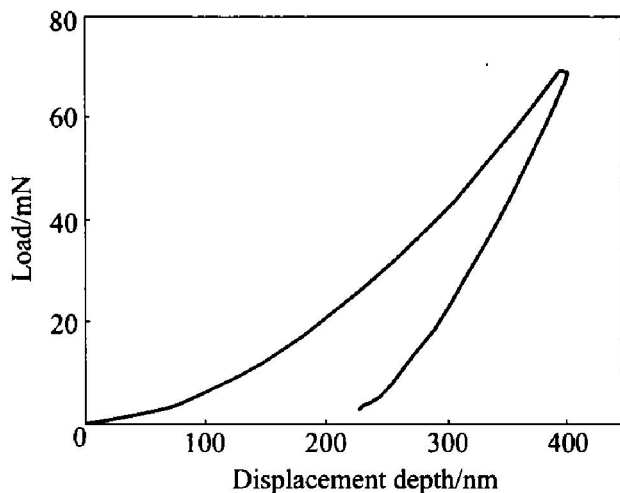


图 6 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜
纳米压痕加载-卸载曲线

Fig. 6 Nano-indentation curve measured on
TiN/TiCrN/CrN multilayer films

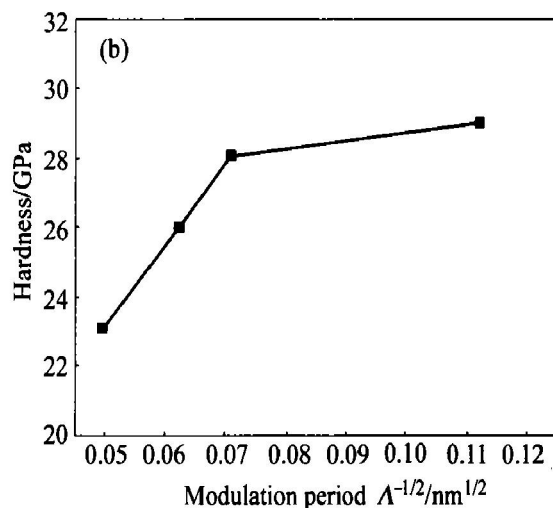
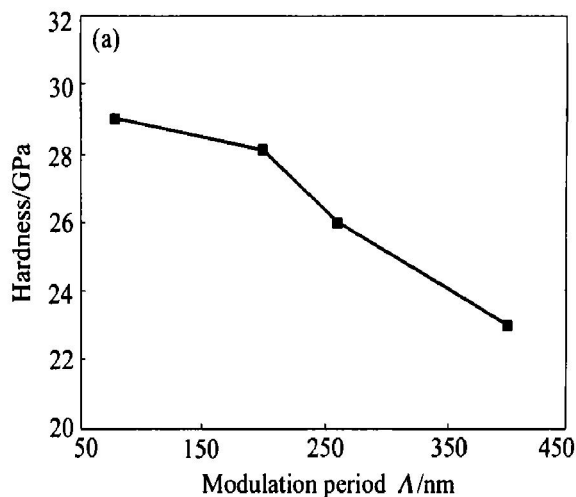


图 7 调制周期 Λ (a) 和 $\Lambda^{-1/2}$ (b) 与硬度的关系

Fig. 7 Hardness vs modulation period Λ (a)
and $\Lambda^{-1/2}$ (b)

膜的硬度与调制周期符合 Hall-Petch 关系, 即多层膜的纳米压痕硬度值与调制周期的 $\Lambda^{-1/2}$ 为线性关

系(见图 7)。在单层厚度为 80 nm 时,多层膜显示的纳米压痕硬度值已经偏离了 Hall-Petch 关系,这在纳米级多层膜中是一种趋势。调制周期的减小,多层膜的硬度值将会出现一个峰值,之后将随之下降。TiN、CrN 和 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜的弹性模量如图 8 所示,多层膜的弹性模量低于单层膜。

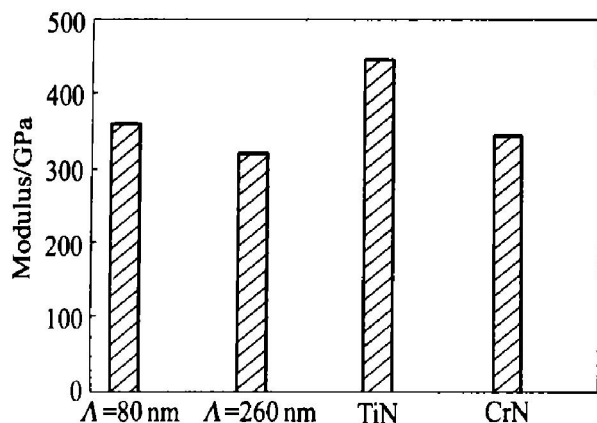


图 8 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜、TiN 和 CrN 的弹性模量

Fig. 8 Modulus of TiN/TiCrN/CrN multilayer films, TiN and CrN

3 结论

利用过滤电弧结合脉冲偏压技术在高速钢衬底表面获得了高结合强度的 TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜。在调制周期大于 100 nm 时,多层膜的显微硬度符合 Hall-Petch 关系,在 80 nm 时,则脱离线性关系。TiN/TiCrN/CrN/CrTiN 多层膜的显微硬度在 $\Lambda=80\text{ nm}$ 时,达到 29 GPa,与 TiN/CrN 多层膜在 $\Lambda=15\sim 20\text{ nm}$ 时的硬度值相同。高硬度的调制周期范围得到了扩展,对实际应用有重要意义。

REFERENCES

- [1] Sathrum P, Coll B F. Plasma and deposition enhancement by modified arc evaporation source [J]. Surface and Coatings Technology, 1992, 50: 103 - 109.
- [2] Vetter J. Vacuum arc coatings for tools: potential and application [J]. Surf Coat Technol, 1995, 76/77: 719 - 724.
- [3] Anders A. Growth and decay of macroparticles: A feasible approach to clean vacuum arc plasma [J]. J Appl Phys, 1997, 82(8): 3679 - 3688.
- [4] Baouchi A W, Perry A J. A study of the macroparticle distribution in cathodic arc evaporated TiN films [J]. Surf Coat Technol, 1991, 49: 253 - 257.
- [5] Ravi S, Silva P, Xu S, et al. Nanocrystallites in tetrahedral amorphous carbon films [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69: 491 - 496.
- [6] Cheah L K, Shi X, Tay B K, et al. Modification of tetrahedral amorphous carbon film by concurrent Ar ion bombardment during deposition [J]. Surf Coatings Technol, 1998, 105: 91 - 96.
- [7] Larsson M, Bromark M, Hedenqvist P, et al. Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/NbN coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 91: 43 - 49.
- [8] Zeng X T. TiN/NbN superlattice hard coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering [J]. Surf Coat Technol, 1999, 113: 75 - 79.
- [9] Zhou Y M, Asaki R, Higashi K, et al. Sliding wear behavior of polycrystalline TiN/CrN multilayers against an alumina ball [J]. Surf Coat Technol, 2000, 130: 9 - 14.
- [10] Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125: 322 - 330.
- [11] Huang R F, Wen L S, Guo L P, et al. Microstructural and indentation characterization of Ti/TiN multilayer films [J]. Surf Coat Technol, 1992, 50: 97 - 101.
- [12] Chu X, Barnett S A, Wong M S, et al. Reactive unbalanced magnetron sputter deposition of polycrystalline TiN/NbN superlattice coatings [J]. Surf Coat Technol, 1993, 57: 13 - 18.
- [13] Veprek S. Conventional and new approaches towards the design of novel superhard materials [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 97: 15 - 22.
- [14] 李成明, 张 勇, 曹尔妍, 等. 磁过滤对多弧离子镀 (TiAl)N 薄膜的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(Suppl. 1): 179 - 182.
- [15] LI Cheng-ming, ZHANG Yong, CAO Er-yan, et al. Deposition and properties of high quality (TiAl)N hard coatings [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(Suppl. 1): 179 - 182.
- [15] Zhou Y, Asaki R, Soe W H, et al. Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers [J]. Wear, 1999, 236: 159 - 164.

TiN/ TiCrN/ CrN/ CrTiN multilayer hard coatings deposited by filtered cathode vacuum arc

LI Cheng-ming¹, ZHANG Yong², LI Gui-ying², CAO Er-yan², LI Far-xiu¹

(1. College of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: TiN/TiCrN/CrN/CrTiN multilayer hard coatings were deposited on high speed steel substrates using a filtered cathodic vacuum arc technique. Morphology and composition were characterized with scanning electron microscopy (SEM) and auger electron spectroscopy (AES). Nanoindentation tests were performed to determine force-displacement curves which were used to calculate elastic modulus and nanohardness of coatings as a function of modulation period. It was observed that hardness of multilayer coatings was increased with decreasing modulation period. But the values of elastic modulus was less than that of TiN. A deviation from the Hall-Petch type of strengthening was observed in TiN/TiCrN/CrN/CrTiN multilayer hard coatings at 80 nm of modulation period. The result of coatings adhesion was up to 80 N by scratch tester.

Keywords: hardness; adhesion; TiN/TiCrN/CrN/CrTiN multilayer hard coatings

(编辑 何学锋)