

TiAlCrN 和 TiAlCrN/CrN 复合膜的微观组织与力学性能

陈 灵¹, 曾德长¹, 邱万奇¹, 董小虹², 黎炳雄², 黄拿灿²

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640;

2. 广东省世创金属科技有限公司, 佛山 528313)

摘要: 利用离子氮化形成过渡层, 通过改变溅射沉积工艺参数, 制备了 TiAlCrN 和 TiAlCrN/CrN 多层复合膜。采用电子探针(EPMA)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、纳米压痕仪及微米划痕仪等技术表征两种复合膜的成分结构和力学性能。结果表明: 两种膜都是面心立方结构, TiAlCrN 膜和 TiAlCrN/CrN 多层膜分别在(111)和(200)面具有一定的择优取向; TiAlCrN 膜的结构和成分都比较均匀, 而 TiAlCrN/CrN 多层膜的结构和成分则呈周期性变化。由于离子渗氮层的支撑作用及氮化物外延生长, TiAlCrN/CrN 多层膜的显微硬度(3 450 HV)高于 TiAlCrN 膜的(2 500 HV); 两种膜都具有较高的膜基结合力, 但 TiAlCrN/CrN 多层膜的综合力学性能比 TiAlCrN 膜的更好。

关键词: TiAlCrN 膜; TiAlCrN/CrN 多层膜; 电弧镀; 硬度; 结合性能

中图分类号: TB 43; TG 115.21 文献标识码: A

Microstructure and mechanical properties of TiAlCrN and TiAlCrN/CrN composite coatings by arc ion plating

CHEN Ling¹, ZENG De-chang¹, QIU Wan-qi¹, DONG Xiao-hong², LI Bing-xiong², HUANG Na-can²

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

2. Guangdong Strong Metal Technology Co. Ltd., Foshan 528313, China)

Abstract: TiAlCrN and TiAlCrN/CrN composite coatings were prepared on the substrate of high speed steel (M2). The substrates were initially plasma nitrided (PN) to create a diffusion layer, and the arc ion plating was applied to deposit TiAlCrN and TiAlCrN/CrN multilayers. The microstructure of the deposited coatings was characterized by electron probe microanalysis (EPMA), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD). The results show that TiAlCrN and TiAlCrN/CrN coatings exhibit weak (111) and (200) orientations, respectively, though both of them have a crystal structure of FCC. The composition and microstructure of TiAlCrN coating are homogeneous and uniform. Compared with TiAlCrN coating, TiAlCrN/CrN multilayers tested by nanoindentation and microscratch with a periodic structure consisting of alternating TiAlCrN layer with thick of 400 nm and CrN layer with thick of 200 nm exhibit higher hardness of about 3 450 HV and higher adhesion strength of more than 100 N.

Key words: TiAlCrN coating; TiAlCrN/CrN multilayer coatings; arc ion plating; microhardness; adhesion properties

由于结构件的磨损、腐蚀、氧化和疲劳, 裂纹萌生等破坏过程都是从构件的表面开始的, 因此在构件的表面附上一层强度高、耐磨、耐腐蚀、抗氧化的膜,

如 Ti-N 系硬质膜^[1-3], 可以抑制或减缓上述破坏过程的发生, 达到防护的目的。而构件的心部仍然呈韧性, 能够满足构件对刚度方面的要求, 充分发挥膜和衬底构

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U0734001; 50874050); 广东省科技计划资助项目(2006A11002001; 2007B010600007; 2007B010600043);

广州市科技计划资助项目(2006Z2-D0121; 2006Z2-D0131; 2006Z3-D0281)

收稿日期: 2008-04-21; 修订日期: 2009-04-13

通信作者: 曾德长, 教授, 博士; 电话: 020-87111278; 传真: 020-87111278; E-mail: medczeng@scut.edu.cn

件各自的优良性能, 从而使构件获得优异的综合性能。

在 TiN 中加入 Al, 沉积的 TiAlN 膜能显著提高其抗腐蚀性能^[4]和工作温度范围^[5]。加入 Cr 后, 薄膜表现出更好的高温抗氧化性和耐磨性^[6-8]。YANG 等^[9]采用封闭式非平衡磁控溅射制备了 TiAlCrN/CrN 多层膜, 应用于切屑难加工合金如铬镍铁耐热合金或难熔钢的刀具时, 突显出良好的性能。ALBERDI 等^[10]采用阴极电弧沉积方法制备的纳米多层 TiAlCrN 膜, 具有良好的附着性, 其高温耐磨性比目前用于保护切削刀具的 TiAlN 膜有所提高。本文作者在高速钢(M2)衬底上制备(Ti, Al, Cr)N 复合膜, 先用离子渗氮作过渡层, 然后用电弧离子镀制备 TiAlCrN/CrN 多层膜, 此膜比离子渗氮后再沉积的 TiAlCrN 复合膜具有更好的综合力学性能。

1 实验

衬底为 W6Mo5Cr4V2 高速钢(简称 M2, 淬火+回火, HRC62), 依次经过金属清洗液和酒精超声波清洗, 丙酮脱水与烘干, 在 NBC-1 型电弧离子镀膜机真空室中, 先进行离子渗氮作过渡层, 然后原位进行 TiAlCrN 复合膜的制备。TiAlCrN 复合膜的制备工艺为: 离子渗氮作增强过渡层 PN, 原位进行电弧蒸发 Cr 靶和 TiAl 靶打底, 再镀 CrN 层, 最后镀 TiAlCrN 层, 即从里到外顺序依次是: PN+TiAlCr+CrN+TiAlCrN, 简称 TiAlCrN 膜; TiAlCrN/CrN 多层复合膜的制备工艺, 与 TiAlCrN 复合膜不同之处在于外层的 TiAlCrN 改由多层 CrN 和 TiAlCrN 交替沉积而成, 即从里到外的顺序是: PN+TiAlCr+[CrN+TiAlCrN]ⁿ, 简称 TiAlCrN/CrN 多层膜。

用扫描电镜(德国 LEO-1530 VP)观测膜的表面微观组织形貌, 用电子探针(日本岛津公司 EPMA-1600 型)测量膜横截面膜层的成分, 用 X 射线衍射仪(荷兰 Philips X'Pert 型)对膜进行物相结构分析。膜的弹性模量、显微硬度和膜基结合强度测试均在瑞士 CSM 公司制造的开放式微/纳米综合力学测试系统上进行。

用纳米压痕试验测薄膜的显微硬度和弹性模量, 最大载荷为 300 mN, 用 Berkovich 三棱锥金钢石压头, 测试点的点间距足够大, 消除不同点间的相互影响。测结合力用微米划痕试验, 最大载荷 30 N, 用曲率半径为 100 μm 金钢石压头(常见的国内外文献中多用半径为 200 μm 的金刚石压头)。

实验测试温度(23 ± 0.5) $^{\circ}\text{C}$ 。对纳米压痕和微米划痕实验, 相同条件重复 5 次, 重复性好, 保证了可靠性。

2 结果与讨论

2.1 电子探针(EPMA)测试

将沉积 TiAlCrN 膜和 TiAlCrN/CrN 多层膜的样品进行线割, 磨制横截面金相样品。图 1 所示为 TiAlCrN 膜和 TiAlCrN/CrN 多层膜的电子探针分析结果。由图 1 可见, TiAlCrN 膜和 TiAlCrN/CrN 多层膜中的 N 含量都比衬底的高, 衬底中含有 N, 是由于离子渗氮(PN 层)所致; 膜中的 N 是由于在膜的制备过程中, 氮气作为反应气体与金属靶蒸发离子生成氮化物沉积在衬底上, 两种复合膜中的 N 含量明显高于衬底的。

TiAlCrN 膜(见图 1(a))中 Ti 和 Al 的含量在膜中都比较高, 分布也比较均匀。从衬底到表面, Cr 的含量先增加后减少, 在距膜表面约 3 μm 处到表面, Cr 含量趋于零, 即 TiAlCrN 膜的表面只有 Ti、Al 和 N, 没有 Cr。TiAlCrN/CrN 多层膜(见图 1(b))中 Ti、Al 和 Cr 的分布曲线在整个膜中都有多个峰值, Ti、Al 和 Cr 峰都出现明显起伏, Ti、Al 和 Cr 的含量呈周期性变化。

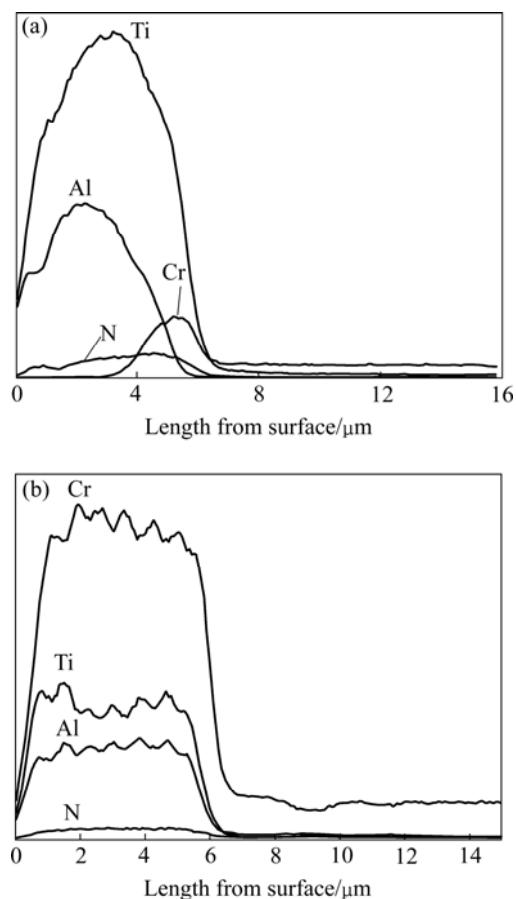


图 1 TiAlCrN 和 TiAlCrN/CrN 膜的 EPMA 线扫描曲线

Fig.1 EPMA line scanning curves of elements in TiAlCrN(a) and TiAlCrN/CrN(b) coatings

2.2 扫描电镜(SEM)分析

图2所示为M2衬底上TiAlCrN膜和TiAlCrN/CrN多层膜横截面的背散射电子像及其对应区域的EDS曲线。由图2可见, TiAlCrN膜(见图2(a))结构比较均匀一致, 基本分为两层, 靠近衬底的一层比较亮, 这是因为该层中Cr含量高, 而Cr的原子序数比Ti和Al的大, 所以, Cr含量高的内层比较亮; TiAlCrN/CrN多层膜(见图2(b))明显分为黑白相间的7层。由图中黑白对应区域中Ti、Al和Cr的线扫描曲线可见, Cr、Ti和Al含量呈周期性变化, Cr的信号跟Ti和Al信号成反相。在暗黑区域, 随着Cr含量的降低, Ti和Al的含量增加; 在白亮区域, 随着Cr含量的增加, Ti和Al的含量降低。也就是说, 白亮区域主要为CrN, 暗色区域主要为TiAlN, 其调制周期约为600 nm, 其中TiAlN约400 nm, CrN约200 nm。

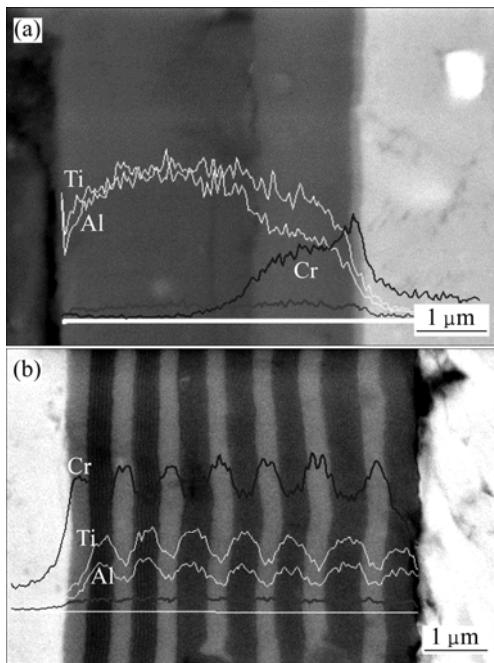


图2 TiAlCrN和TiAlCrN/CrN膜的SEM像及相应元素线扫描曲线

Fig.2 SEM images of cross section of TiAlCrN(a) and TiAlCrN/CrN(b) coatings and corresponding line scanning curves of elements

2.3 XRD测试

图3所示为TiAlCrN膜和TiAlCrN/CrN多层膜的XRD谱。由图3可以看出, TiAlCrN膜和TiAlCrN/CrN多层膜均在(111)、(200)、(220)、(311)和(222)面出现了面心立方晶体结构的特征谱线。TiAlCrN膜的最强峰对应(111)面, 即沉积的TiAlCrN膜在(111)面具有一定择优取向; TiAlCrN/CrN多层膜的最强峰对应(200)面, 即沉积的TiAlCrN/CrN多层膜在(200)面具有一定

的择优取向; TiAlCrN/CrN多层膜的衍射峰的位置都稍微向右移(2θ 值增大), 这是由于原子半径较小的Cr(0.127 nm)部分取代了TiAlN晶体点阵中半径较大的Ti(0.146 nm)、Al(0.143 nm)原子所致。

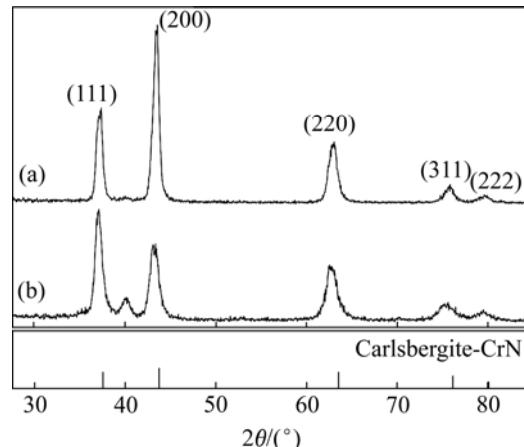


图3 TiAlCrN和TiAlCrN/CrN膜的XRD谱

Fig.3 XRD patterns of TiAlCrN(a) and TiAlCrN/CrN(b) coatings

2.4 纳米压痕试验

纳米压痕试验中, 开放式微/纳米综合力学测试系统采用磁感应线圈或压电系统, 故可连续加载荷。载荷和位移分辨率分别可达40 nN和0.3 nm。压痕试验的压入深度为纳米数量级, 根据JONSSON的几何模型^[11], 当压痕深度小于薄膜厚度的1/7时, 由硬度仪测量出的硬度值才是薄膜本身的真实硬度。TiAlCrN膜和TiAlCrN/CrN多层膜的厚度在4~5 μm左右, 压痕试验中最大加载力为30 mN。此时系统测得的压痕深度最大为500 nm, 小于薄膜厚度的1/7, 因而测出的硬度值能反映薄膜的真实硬度。

图4所示为M2上TiAlCrN膜和TiAlCrN/CrN多层膜横截面的显微硬度曲线。由图4可见, 两曲线的趋势一致, 都是在表面, 即膜层内, 硬度较高, 随着离表面距离增加, 硬度值减小, 最后, 硬度曲线近似一直线, 硬度值在750 HV左右, 这是M2衬底的硬度。在膜与M2衬底之间的显微硬度曲线基本平滑, 没有发生突然降低的现象, 这是因为其间有离子渗氮(PN)层作为过渡, 从而起到了硬度过渡层的作用。两曲线不同之处主要表现在TiAlCrN膜层内的硬度(最高为2 500 HV)明显低于TiAlCrN/CrN多层膜(最高为3 450 HV), 其原因如下: 1) 在一些与渗氮层具有相同或相似晶体结构的氮化物, 在氮化物相上共格外延生长^[12], 并相应产生了硬度升高的超硬效应^[13]; 2) 在多层膜中, 多层界面结构能够使能量耗散和裂纹偏转。此外, 如果两层材料之间的位错能量区别较大, 发生

在一层的位错就不容易穿过界面, 形成位错堆积^[14], 从而阻碍位错的活动, 引起材料硬度提高。

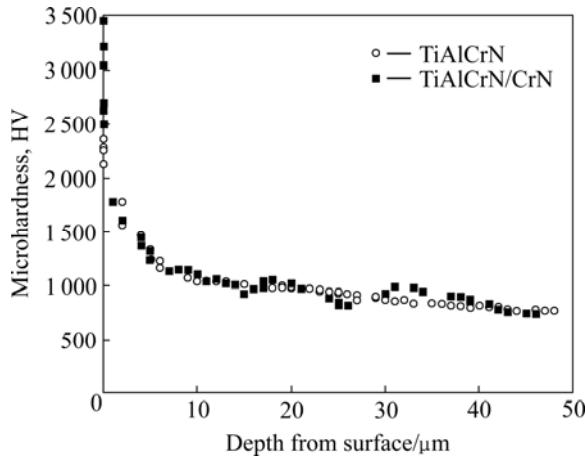


图 4 薄膜横截面的压痕测试结果

Fig.4 Nanoindentation results of cross section of coatings

2.5 微米划痕试验

划痕法测定膜/基结合力的基本原理是用形状特定的压头施加一定载荷在镀膜试样表面划过, 当达到或超过一定载荷时, 膜就失效, 并可以区分是剥落还是开裂失效。把产生膜剥裂现象的最小载荷定义为临界载荷, 用 L_c 表示。目前常见文献报道的划痕试验中, 其划痕压头半径为 200 μm, 通常情况下, 都用声发射强度突变确定临界载荷 L_c , 本研究所采用 CSM 公司的开放式微/纳米综合力学测试系统中, 划痕压头半径为 100 μm, 对临界载荷 L_c 的确定可通过摩擦力、磨擦因数和声发射曲线及相应的光学显微形貌综合分析来表征, 以提高其准确性。

图 5 所示为划痕试验中声发射信号曲线。图 6 所示为高速钢上 TiAlCrN 膜(曲线 a)和 TiAlCrN/CrN 多层膜(曲线 b)在临界载荷处的划痕形貌。由图 6 可以看出, TiAlCrN 膜在加载力为 17.8 N 时, 声发射强度就突变增强, 此时在显微镜下观察, 膜表面已经出现崩落(见图 6(a)中箭头所指图(a)), 确定其临界载荷力即为 17.8 N(作者做过比较实验, 相当于划痕压头半径为 200 μm 时的 $L_c=70$ N)。TiAlCrN/CrN 多层膜在 19.5 N(相当于划痕压头半径为 200 μm 时的 78 N)时, 声发射强度有突变, 但此时膜并没有出现剥落(见图 6(b)), 甚至载荷达到仪器极限值 28 N(相当于划痕压头半径为 200 μm 时的 100 N 以上)时, 在显微镜下观察膜还没有破裂, 更没有剥落, 只是出现轻微的皱折(微裂纹)。PANJAN 等^[15]研究表明, 对于硬质薄膜, 划痕过程中, 膜基结合在失效前出现微裂纹。因此, TiAlCrN/CrN 多层膜在加载力为 28 N 时, 虽然出现了微裂纹, 但也还没有失效, 所以, TiAlCrN/CrN 多层

膜的临界载荷力大于划痕压头半径为 200 μm, 即常见文献报道的 100 N。

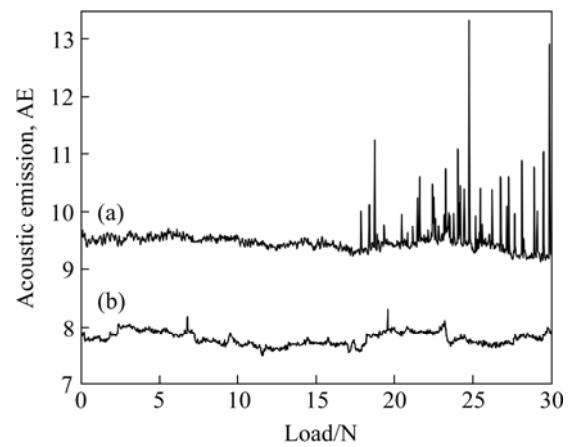


图 5 划痕试验中声发射信号曲线

Fig.5 Acoustic emission curves during scratch test:
(a) TiAlCrN; (b) TiAlCrN/CrN

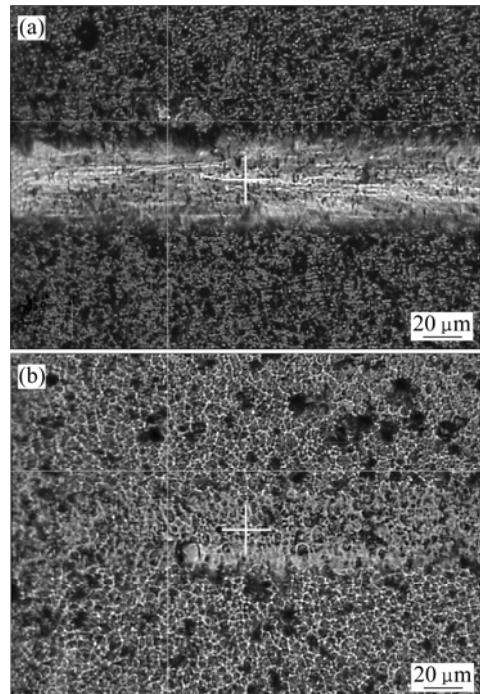


图 6 临界载荷处的划痕形貌

Fig.6 Morphologies of scratch at critical loading: (a) TiAlCrN;
(b) TiAlCrN/CrN

由此可见, TiAlCrN 膜和 TiAlCrN/CrN 多层膜的膜基结合力都比较高(工模具行业应用中, $L_c>40$ N 就能达到生产要求), 这与离子渗氮 PN 层有关, 文献[12]指出: 一些与渗氮层具有相同或相似晶体结构的氮化物, 在渗氮层上外延生长, 以及强度较高的渗氮层对膜的支撑是衬底渗氮提高膜基结合强度的两大因素。

TiAlCrN/CrN 多层膜结合力大于 TiAlCrN 膜, 因为, 多层界面结构能够使裂纹偏移, 同时能够更有效

地阻止塑性变形。不仅如此, TiAlCrN/CrN 多层膜的韧性也远大于 TiAlCrN 膜的。从图 5 中曲线峰值看, 当 TiAlCrN 膜达临界载荷时, 薄膜被金刚石压头刺穿和薄膜碎裂发出的声发射强度峰值很高, 具有脆性材料在裂纹形成或扩展时发出的声波强度大的特征。而 TiAlCrN/CrN 多层膜的峰值很小, 因为只是塑性变形引起轻微皱折发出的声波, 其强度峰值自然也就很小, TiAlCrN/CrN 多层膜有塑性变形, 表明韧性好, 从而表现出良好的综合力学性能。

3 结论

1) 通过改变靶的沉积工艺参数, 制备了结构成分不同 TiAlCrN 和 TiAlCrN/CrN 复合膜: 离子渗氮过渡层(PN)+Cr 层+[TiAlCrN](即 TiAlCrN 膜)和离子渗氮过渡层(PN)+Cr 层+[CrN+TiAlCrN]ⁿ(即 TiAlCrN/CrN 多层膜)。

2) TiAlCrN 膜的结构和成分都比较均匀, TiAlCrN/CrN 多层膜的结构和成分呈周期性变化。TiAlCrN 膜和 TiAlCrN/CrN 多层膜都是立方晶体结构, TiAlCrN 膜择优取向为(111)面, 而 TiAlCrN/CrN 多层膜择优取向为(200)面。

3) 由于增加了离子渗氮 PN 层, 与其具有相同或相似晶体结构的氮化物外延生长, 以及强度较高底高的渗氮层对膜的支撑共同作用, 两种膜都具有较高的显微硬度和良好的膜基结合性能。而多层界面结构使 TiAlCrN/CrN 多层膜比 TiAlCrN 膜的综合力学性能更好。

REFERENCES

- [1] VIEIRA R A, NONO M C. Advanced powder technology (IV) [M]. Zurich-Uetikon: Trans Tech Publications Ltd, 2005: 717–721.
- [2] MENDIBIDE C, STEYER P, FONTAINE J, GOUDEAU P. Improvement of the tribological behaviour of PVD nanostratified TiN/CrN coatings—An explanation[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(7): 4119–4124.
- [3] FOX-RABINOVICH G S, YAMAMOTO K, KOVALEV A I, VELDHUIS S C, NING L, SHUSTER L S, ELFIZY A. Wear behavior of adaptive nano-multilayered TiAlCrN/NbN coatings under dry high performance machining conditions[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(10): 2015–2022.
- [4] 冯长杰, 辛丽, 李明升, 朱圣龙, 王福会. Ti0.7Al0.3N 涂层的抗 NaCl 和水蒸气腐蚀行为[J]. 材料研究学报, 2007, 21(2): 145–150.
- FENG Chang-jie, XIN Li, LI Ming-sheng, ZHU Sheng-long. The corrosion resistance of Ti0.7Al0.3N coating under NaCl deposit in wet oxygen at 450 °C[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2007, 21(2): 145–150.
- [5] CHU K, SHUM P W, SHEN Y G. Substrate bias effects on mechanical and tribological properties of substitutional solid solution (Ti, Al)N films prepared by reactive magnetron sputtering[J]. Mater Sci Eng B, 2006, 131(1/3): 62–71.
- [6] FOX-RABINOVICH G S, YAMMOTO K, VELDHUIS S C, KOVALEV A I, DOSBAEVA G K. Tribological adaptability of TiAlCrNPVD coatings under high performance dry machining conditions[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(5/6): 1804–1813.
- [7] 史新伟, 李春明, 邱万起, 刘正义. Cr 对多弧离子镀 TiN 及其复合膜(Ti, Cr)N 性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1228–1232.
- SHI Xin-wei, LI Chun-ming, QIU Wang-qi, LIU Zheng-ji. Effect of Cr element on (Ti, Cr)N composite films deposited by multi-arc ion plating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(7): 1228–1232.
- [8] BAI L J, ZHU X D, XIAO J M, HE J W. Study on thermal stability of CrTiAlN coating for dry drilling[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(9/11): 5257–5260.
- [9] YANG S C, WIEMANN E, TEER D G. The properties and performance of Cr-based multilayer nitride hard coatings using unbalanced magnetron sputtering and elemental metal targets[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 188/189: 662–668.
- [10] ALBERDI A, MARIN M, DIAZ B, SANCHEZ O, ESCOBAR-GALINDO R. Wear resistance of titanium-aluminium-chromium-nitride nanocomposite thin films[J]. Vacuum, 2007, 81(11/12): 1453–1456.
- [11] JONSSON B, HOGMARK S. Hardness measurements of thin films[J]. Thin Solid Films, 1984, 114(3): 257–269.
- [12] 谢飞, 何家文. 高速钢 W18Cr4V 离子渗氮层组织对 TiN 膜与基体结合强度的影响 [J]. 金属学报, 2000, 36(10): 1099–1103.
- XIE Fei, HE Jia-wen. The influence of the nitrided layer structure of W18Cr4V high speed steel on the bonding strength of pcvd tin films[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(10): 1099–1103.
- [13] 孔明, 岳建岭, 李戈扬. 纳米多层膜中的非晶化与超硬效应[J]. 无机材料学报, 2006, 21(6): 1292–1300.
- KONG Ming, YUE Jian-ling, LI Ge-yang. Crystallization of amorphous and superhardness effect in nano-multilayer films[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(6): 1292–1300.
- [14] BULL S J, JONES A M. Multilayer coatings for improved performance[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 78(1): 173–184.
- [15] PANJAN P, CEKADA M, NAVINSEK B. A new experimental method for studying the cracking behaviour of PVD multilayer coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174/175: 55–62.

(编辑 李艳红)