

[文章编号] 1004 - 0609(2001)S1 - 0179 - 04

## 磁过滤对多弧离子镀(TiAl)N 薄膜的影响

李成明, 张 勇, 曹尔妍, 薛明伦

(中国科学院 力学研究所, 北京 100080)

[摘 要] 介绍了利用过滤电弧离子镀沉积(TiAl)N 薄膜初步的研究结果。在电弧靶材前沿的磁场作用下, 有效减小了薄膜的宏观颗粒尺寸, 并极大地降低了颗粒密度。同时, 过滤电弧的作用, 使偏压对膜成分的影响减弱, 薄膜的硬度随膜中铝含量的增加而提高, (TiAl)N 的抗氧化能力明显提高。

[关键词] 过滤电弧; 薄膜; 宏观颗粒; 抗氧化性能

[中图分类号] TG172.44

[文献标识码] A

在 500 °C 以上时, TiN 涂层倾向于氧化分解, 涂层的保护作用剧烈地减少。TiN 涂层中 Al 的加入, 有效改善了抗氧化能力, 提高了使用温度的范围, 其关键在于(TiAl)N 膜在高温时氧的扩散形成了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜<sup>[1]</sup>。沉积(TiAl)N 所用的方法, 有反应磁控溅射, 射频磁控溅射, 电弧离子镀, 电子束离子镀和离子束辅助沉积<sup>[2~6]</sup>。在制备硬质涂层的各种技术中, 多弧离子镀膜技术以其鲜明的技术特点成为工业应用中的主流技术。相对于其它 PVD 技术, 其成膜速度快, 膜层致密, 膜基结合力强, 靶材直接被电弧“汽化”, 无熔池, 故靶可以任意放置。因而, 可使放电的等离子体空间均匀, 特别适合于工、模具的表面镀膜。但宏观颗粒的存在, 也限制了多弧离子镀膜技术在更广的范围内应用。本文探讨了利用过滤电弧离子镀膜技术沉积(TiAl)N 的工艺和膜层的基本性质。

### 1 实验

试验在自行设计的 MIP 多弧离子镀膜装置中进行, 过滤电弧的装置如图 1 所示。靶材分别使用摩尔分数为 3/2, 1/1 和 2/3 的钛铝合金靶材。试样材料分别为: 硬质合金 WC-6% Co 和高速钢 W<sub>18</sub>Cr<sub>4</sub>V, 高速钢试样经标准工艺锻造及热处理后, 用线切割方法制成块状, 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 kV 的偏压下, 用 Ti 和 Al 离子轰击加热至 450 °C, 用红外和热电偶测温, 在 -400 V 下镀底层 2 min, 再在 -200 V 下镀

膜。靶电流为 60 A, 气体流量为 70 ~ 90 mL/min。磁场电流根据磁场强度进行调节。分别用扫描电镜及能谱仪观测试样表面形貌及测量表面成分, 用维氏显微硬度计测试样表面的显微硬度, 用 Nano-显微探针仪测量硬度和弹性模量, 用 X 射线衍射仪分析相组成。

### 2 实验结果与分析

#### 2.1 形貌和结构

尽管(TiAl)N 具有更强的耐磨性, 但 Al 的引入使膜的致密性受到影响, 孔隙率增加 1 倍多, 并使宏观颗粒数增加, 应用范围受到进一步限制。使用过滤电弧能有效抑制宏观颗粒的产生。图 2 为  $20 \times 10^{-3}$  T 和  $40 \times 10^{-3}$  T 的磁场强度条件下, 沉积(TiAl)N 薄膜的表面形貌。随着磁场强度增加, 不仅颗粒尺寸大大减少, 最大颗粒从 15 μm 降低到 7 μm, 且颗粒的密度也大大降低, 降低了 2 个数量级。过滤电弧的磁场改变了离子的运动轨迹, 由原来电场作用下的直线运动, 转变为电磁场作用下的螺旋运动, 使粒子的碰撞几率大幅度增加, 另一个主要原因是由于靶前沿磁场的引入, 也增加了平行靶表面磁场强度分量, 使电弧弧斑发生大量的分裂, 尽管靶的总电流不变, 弧斑分裂使蚀坑减小, 从靶材发射出来的颗粒也大大减少, 二者的作用有待进一步的研究。随着磁场强度增强, 过滤大颗粒的作用加强, 但过高的磁场强度, 将使离子的轰击作用更大, 基体试样易于过温。因而, 在本实验条件下, 合适的磁场强度为  $4 \times 10^{-3}$  T 左右。图 3 为

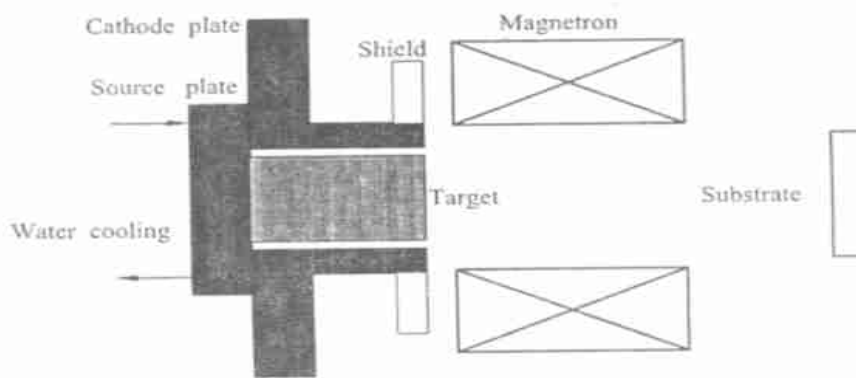


图1 过滤电弧装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of filter arc deposition system

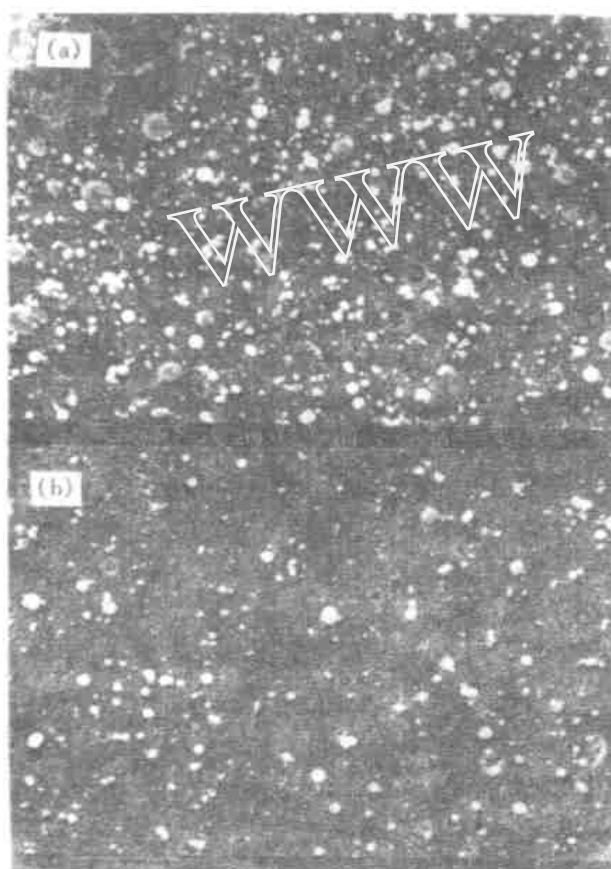


图2 不同磁场强度下过滤电弧离子镀 (TiAl)N 表面的形貌

Fig.2 SEM morphologies of (TiAl)N films under different magnetic-field strengths (a)  $-2 \times 10^{-3}$  T; (b)  $-4 \times 10^{-3}$  T

硬质合金和高速钢试样的断口形貌, 由图3可见表面大颗粒非常少。

用 Nano- 显微探针仪, 分析了图2(b)的显微硬度和弹性模量, 分别为25 GPa和287 GPa, 明显低于文献[7]的33 GPa和430 GPa。这是由于: 一方

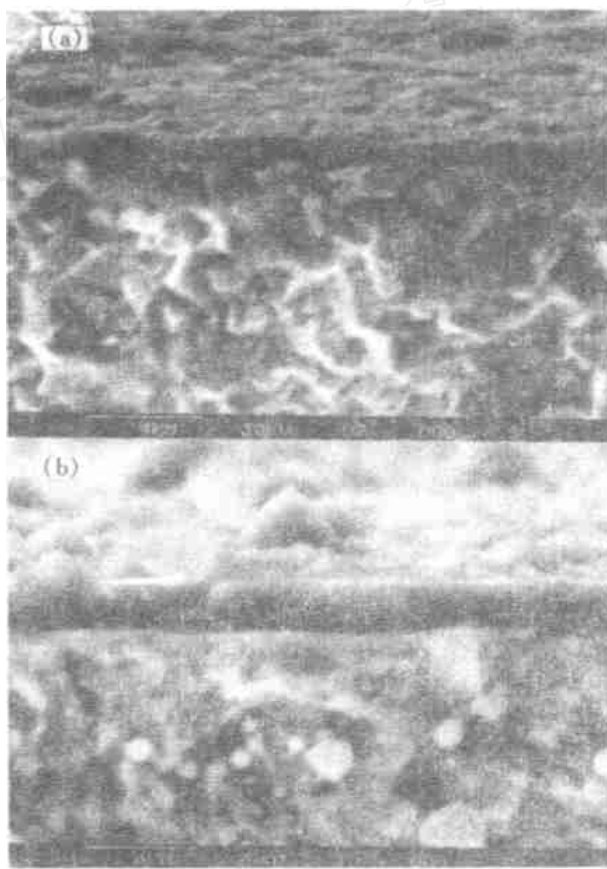


图3 过滤电弧离子镀 (TiAl)N 表面的断口形貌

Fig.3 SEM fractographs of (TiAl)N films (a) —Hard alloy; (b) —High speed steel

面, 多弧离子镀的致密性低于磁控溅射; 另一方面颗粒的存在影响测量结果。XPS 分析结果表明<sup>[7]</sup>, 试样除基底外, (TiAl)N 膜均由 TiN 和 AlN 相组成。在本实验中用 X 射线衍射分析结构, 因 TiN 和 (Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>)N 的晶体结构相同 (FCC), 晶格常数相近, XRD 无法分辨。含 Al 量低时有明显的 (111) 面择优取向, 而这种取向随着 Al 含量增加而减弱。

随着 Al 含量增加, 晶格常数减小, 并遵从线性关系<sup>[8]</sup>。

### 2.2 靶成分对膜表面成分和硬度的影响

表 1 为不同靶材比例与膜中 Ti 和 Al 的成分和硬度。(TiAl)N 薄膜中 Al 的含量对刀具的加工性能有重要影响。Knotek 等的研究表明<sup>[9]</sup>, 含 50%Al (摩尔分数) 的 (TiAl)N 涂层钻头的寿命是 TiN 涂层钻头的 3 倍。Zhou 等<sup>[8]</sup>的研究结果表明, Al 为 50% (摩尔分数) 时, (TiAl)N 薄膜具有最高的硬度和弹性模量。对于大多数切削工具而言, 在 HV2000 的硬度时, 已经有足够的硬度, 关键是高速切削过程中抗高温氧化能力和膜层的抗裂纹扩展能力。从表 1 可以看出, 过滤电弧沉积的膜中, Al 含量随靶材 Al 含量增加而提高, 但均低于靶中的 Al 含量。一方面在电弧蒸发过程中 Ti 的离化率要高于 Al, 另一方面, 由于偏压的作用, 沉积到薄膜表面的 Al, 由于其质量小的缘故, 易于被溅射掉。因而偏压越高, 膜层中的 Al 含量越低<sup>[10]</sup>。

表 1 靶成分与膜表面成分及硬度

Table 1 Compositions of target and films surface and hardness of films (%)

Sample No.	x(Ti)	x(Al)	x(Ti)	x(Al)	HV <sub>0.1N</sub>
TA-1	3	2	65.157	34.843	1654
TA-2	1	1	56.881	43.119	1980
TA-3	2	3	45.883	54.117	2060

### 2.3 (TiAl)N 薄膜的抗氧化性能

过滤电弧沉积 (TiAl)N 的抗氧化性能是在有空气流动的箱式炉中进行。为了对比, 与 TiN 薄膜一起进行试验, 观测其颜色的变化, 试样尺寸为 15 mm × 20 mm × 1 mm, 用万分之一天平测量氧化质量增加。图 4 所示为 (TiAl)N 的试验曲线。在 350 时, (TiAl)N 薄膜的质量增加极微, 在 550 时, 30 h 略有增加, 750 时才有较多的增加, 550 8 h (TiAl)N 薄膜仍能保持原镀膜的颜色, 20 h 颜色略有变化, 而 TiN 薄膜此时颜色已经发生较大的变化, 已经产生了氧化分解, 氧化产物为 TiO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>。因而 (TiAl)N 具有强的抗氧化能力。

### 2.4 偏压对成分的影响

在各种复合镀膜中, 偏压对成分有重要影响。图 5 中 1 表示文献[10]应用电弧离子镀膜技术在靶的 Ti 和 Al 含量比 (摩尔分数) 接近 1:1 时, 偏压对

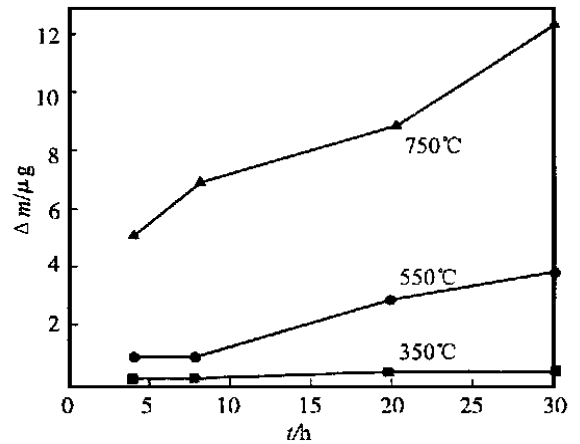


图 4 (TiAl)N 薄膜的抗氧化性能

Fig. 4 Oxidation resistance of (TiAl)N films

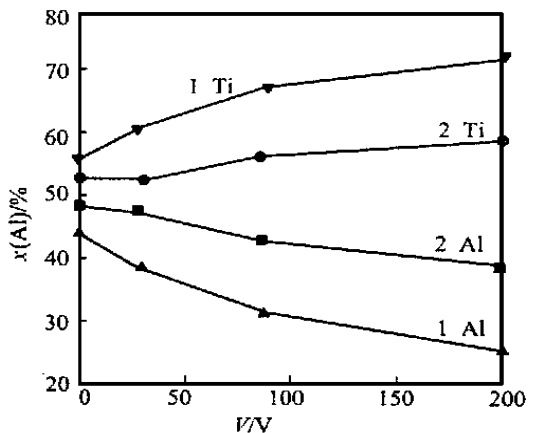


图 5 偏压对薄膜表面成分的影响

Fig. 5 Effect of bias on films surface composition

成分的影响: 随着偏压增加, Al 含量急剧下降, 其主要原因是 Al 的离化率相对较低, 到达试样表面的 Al 相对减少, 另一方面 Al 的质量较小, 易于从试样表面溅射。图 5 中 2 是本实验的结果, 采用了过滤电弧, 外磁场的加入增加了粒子的碰撞几率, 从而使放电空间的粒子离化率提高, 特别是 Al 的离化率提高较多, 使膜中的 Al 含量提高。

## 3 结论

磁过滤对电弧离子镀 (TiAl)N 薄膜中的宏观颗粒具有明显的细化作用, 平行靶表面的磁场分量和离子运动轨迹的改变增加碰撞几率是细化的主要原因。(TiAl)N 的抗氧化能力明显强于 TiN 薄膜。在本试验条件下, 薄膜中的 Al 含量略低于靶材的 Al

含量,在过滤电弧作用下,偏压对膜中成分的影响作用减弱。

### [ REFERENCES ]

- [1] ZHANG De-yuan (张德元), DENG Ming (邓 鸣), PEN Wen-yi (彭文屹), et al. 多弧离子镀 (TiAl) N 中 Al 的作用[J]. Materials Science and Engineering (材料科学与工程), 1997, 2: 61 - 64.
- [2] Jehn H A, Hofmann S, Ruckbotrn V E, et al. Morphology and properties of sputtered (TiAl) N layers on high speed steel substrates as a function of deposition temperature and sputtering atmosphere [J]. J Vac Sci Technol, 1986, A4: 2701 - 2705.
- [3] Inoue S, Uchida H, Hioki A, et al. Structure and composition of (TiAl) N films prepared by r. f. planar magnetron sputtering using a composite target [J]. Thin Solid Films, 1995, 271: 15 - 18.
- [4] Coll B F, Fontana R, Gates A, et al. (TiAl) N advanced films prepared by arc process [J]. Materials Science and Engineering, 1991, A140: 816 - 824.
- [5] Lii Ding-Fwu, Huang Jow-Lay, Lini Ming-Hung, et al. The effects of TiAl interlayer on PVD TiAlN films [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 99: 197 - 202.
- [6] Setsuhara Y, Suzuki T, Mkino Y, et al. Phase variation and properties of (TiAl) N films prepared by ion beam assisted deposition [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 97: 254 - 261.
- [7] Sunt S B, Gill K S. Growth and characterization of cathodic arc evaporated CrN, TiAlN and (TiZr) N films [J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 68 - 69: 152 - 156.
- [8] ZHOU Min, Makino Y, Nose M, et al. Phase transition and properties of (TiAl) N thin films prepared by r. f. plasma assisted magnetron sputtering [J]. Thin Solid Films, 1999, 339: 203 - 208.
- [9] Knotek O, Munz W D, Leyendecker T, et al. On structure and properties of sputtered Ti and Al based hard compound films [J]. J Vac Sci Technol, 1987, A5: 2173 - 2179.
- [10] WANG Da-yang, LI Yen-way, CHANG Chi-long, et al. Deposition of high quality (TiAl) N hard coatings by vacuum arc evaporation process [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 114: 109 - 113.
- [11] HU Shu-bing (胡树兵), MEI Zhi (梅 志), LI Zhi-zhang (李志章), et al. 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(Supp. 1): 204 - 208.

## Deposition and properties of high quality (TiAl) N hard coatings

LI Cheng-ming, ZHANG Yong, CAO Er-yan, XUE Ming-lun

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100083, P. R. China)

[ **Abstract** ] Deposition and properties of (TiAl) N have been investigated by filter arc evaporation. The size and density of macroparticle in (TiAl) N films are considerably decreased under the basement of electron's and ion's movement in the straight filter. The bias voltage appears to be the main parameter controlling the final composition in the conventional arc evaporation process. But under the filter arc evaporation process, the influence of the bias voltage on the final composition of the (TiAl) N are abated. Increasing aluminum content leads to an increase in surface hardness. The oxidation resistance of the (TiAl) N is obviously superior to that of TiN film.

[ **Key words** ] filter arc evaporation; films deposition; macro-particle; oxidation resistance

(编辑 黄劲松)