

## 反应溅射 Ti(O,N) 涂层的微结构与力学性能

吴莹, 吴昕蔚, 李广泽, 李戈扬

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

**[摘要]** 采用反应磁控溅射方法在 Ar、N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 混合气氛中制备了一系列 Ti(O,N) 涂层, 并采用 EDS、XRD、SEM、AFM 和微力学探针研究了氧分压对涂层的化学成分、微结构和力学性能的影响。结果表明: 随混合气氛中氧分压的提高, 涂层中的氧含量逐步增加, 氮含量相应减少, 但涂层始终保持与 TiN 相同的 NaCl 结构。少量氧的加入, 可以改善涂层的结晶状态, 涂层的硬度也相应升高, 明显高于未含氧的 TiN 涂层的硬度。氧含量为 8.0% (原子数分数) 时, 涂层硬度达到最大值 26.2 GPa。进一步增加氧含量, 涂层的硬度基本保持不变。

**[关键词]** 反应磁控溅射; Ti(O,N) 复合涂层; 微结构; 力学性能

**[中图分类号]** TG174.444; TG174.45

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)06-0039-03

## Microstructure and Mechanical Properties of Reactively Sputtered Ti(O,N) Coatings

WU Ying, WU Xin-wei, LI Guang-ze, LI Ge-yang

(State Key Lab. of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

**[Abstract]** A series of Ti(O,N) coatings with different oxygen content were deposited by the reactive magnetron sputtering method in a gaseous mixture of Ar, N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. Energy dispersive spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy and nanoindentation were employed to investigate the effects of oxygen partial pressure on chemical composition, microstructure and corresponding mechanical properties of Ti(O,N) coatings. Experimental results shows that with the increase of oxygen partial pressure, the oxygen content gradually increase in coatings and the nitrogen content decreased correspondingly. During the process, these coatings retained a similar NaCl structure as TiN. Addition of a small amount of oxygen improves the crystallization of the coatings and enhances the hardness which is obviously higher than that of TiN coating. The maximum hardness of coatings is 26.2 GPa at 8.0 at.% O. Further increasing the oxygen content, the hardness of coatings keeps high hardness.

**[Key words]** Reactive magnetron sputtering; Ti(O,N) coating; Microstructure; Mechanical properties

## 0 引言

物理气相沉积(PVD)技术制备的 TiN 硬质涂层因具有较高硬度(约 22GPa)、低摩擦因数等优良的综合性能, 被广泛应用于工模具和各种耐磨零件及涂层<sup>[1]</sup>。随着高速切削和干式切削等刀具涂层技术的发展, 对工具涂层的高温抗氧化性提出了更加苛刻的要求, TiN 约 600℃ 的高温性能稳定温度显然难以满足切削刀具前端高达约 1000℃ 的温升。曾经采用的方法是在 TiN 涂层的表面或中间加入一层或若干层 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物, 以增强涂层的高温抗氧化能力<sup>[2]</sup>。但因为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物涂层的硬度明显低于 TiN 涂层, 这种复合涂层抗氧化性的提高是以牺牲其硬度为代价的。另一种提高涂层抗氧化性的途径是在氮化物涂层中加入氧元素以部分地取代氮元素, 使涂层形成氧氮化物。

Tonshoff K<sup>[3]</sup> 及其合作者的研究表明, 在 (Ti, Al)N 涂层中加入氧形成 TiAlON 复合涂层, 其抗氧化性能得到明显提高, 但所得涂层的硬度也有所降低(约 20GPa)。为此, 本文采用反应磁控溅射法在 Ar、N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的混合气体中改变氧分压, 制备了一系列不同氧含量的 Ti(O,N) 复合涂层, 研究了氧分压的变化对涂层的化学成分、微结构以及力学性能的影响。

## 1 试验过程

在 ANELVA SPC-350 多靶磁控溅射仪上采用反应溅射法制备各试验涂层。φ75mm 的 Ti 靶(99.9%) 由直流阴极控制。不锈钢基片经丙酮和无水酒精超声波清洗后, 快速烘干装入真空室内, 真空室的背底真空控制在 10<sup>-4</sup> Pa 数量级。溅射镀膜采用 Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 混合气体, 其中 Ar 分压固定为 2.0 × 10<sup>-1</sup> Pa, N<sub>2</sub> 分压固定为 2.0 × 10<sup>-2</sup> Pa, 通过氧分压(P<sub>O<sub>2</sub></sub>) 在 0 ~ 0.8 × 10<sup>-2</sup> Pa 之间改变制备出一系列不同氧含量的 Ti(O,N) 涂层。制备过程中 Ti 靶的溅射功率为 0.5A, 溅射时间为 1h, 基片不加热,

**[收稿日期]** 2007-07-23

**[基金项目]** 国家自然科学基金项目资助(50571062)

**[作者简介]** 吴莹(1981-), 女, 安徽安庆人, 在读硕士, 从事薄膜材料研究。

亦不施加负偏压。各涂层厚度均约为  $3\mu\text{m}$ 。

用 EDAX DX-4 能谱仪 (EDS) 分析了涂层的成分; 在 Rigaku Dmax-rC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 上分析了涂层的相组成; 采用 Philips Sirion 200 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 Multimode Nanoscope IIIa 型原子力显微镜 (AFM) 观察了涂层的截面和表面生长形貌; 涂层的硬度和弹性模量则采用 Fischerscope HV 100 型微力学探针进行测量。

## 2 试验结果与讨论

由表 1 中 Ti(O,N) 涂层的化学成分分析结果可见, 随着氧分压的增加, 涂层中的氧含量逐渐增加, 氮含量相应减少; 同时, 钛含量略有降低。但涂层的 Ti:(O+N) 原子比仍处于 Ti-N 相图中单相 TiN 相区的范围。

表 1 Ti(O,N) 涂层的化学成分

Table 1 Composition of Ti-O-N coatings

编号	TiN	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>
$P_{\text{O}_2} (\times 10^{-2} \text{Pa})$	0	0.2	0.4	0.6	0.8
O 原子数分数/%	0	5.0	8.0	11.5	17.9
N 原子数分数/%	49.2	46.7	46.0	44.0	39.8
Ti 原子数分数/%	50.8	48.3	45.9	44.5	42.3

注:  $P_{\text{Ar}} = 2.0 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ;  $P_{\text{N}_2} = 2.0 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 。

图 1 为不同氧含量 Ti(O,N) 涂层的 XRD 谱。图中可见, 含氧的 TiN 涂层具有明锐的 (111) 和 (200) 晶面的衍射峰, 不同氧含量的 Ti(O,N) 涂层与 TiN 涂层一样都以 NaCl 结构存在, 其差别在于: 含氧量较低 (氧原子数分数为 5.0%) 的涂层的 (111) 衍射峰强度比 TiN 涂层的强度高。进一步提高涂层的氧含量 (氧原子数分数  $> 8.0\%$ ), 其 (111) 衍射峰的强度又逐步降低, 表明少量氧的加入不但没有改变 TiN 涂层的晶体结构, 而且还可以促进涂层晶体生长完整性的提高。而随着氧含量的进一步提高, 涂层的晶体完整性逐步降低, 但涂层中并未产生新的物相。

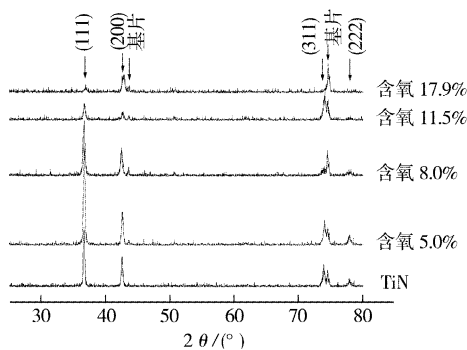


图 1 不同氧含量的 Ti(O,N) 涂层的 XRD 衍射谱

Figure 1 XRD patterns of Ti(O,N) coatings with different oxygen content

图 2 中对涂层断口的 SEM 观察表明, Ti(O,N) 涂层 (含 O 量为 8.0%) 的生长表面平整, 厚度均匀, 涂层断口组织致密, 并与通常的 TiN 涂层一样呈现柱状晶生长特征。

由图 3 中 TiN 和 Ti(O,N) 涂层 (O 含量为 5.0%) 生长表面的 AFM 像可见, 两涂层表面都平整致密, 呈胞状结构生长, 含氧涂层的胞状生长结构更为明显。由此可见, 少量氧的加入有益于涂层胞状结构的生长, 对应于其晶体生长完整性的提高, 这与

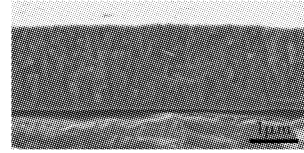


图 2 含 8.0% O 的 Ti(O,N) 涂层断口的 SEM 像

Figure 2 SEM image of Ti(O,N) coating fracture (8.0% O)

图 1 的 XRD 谱显示的结果一致。

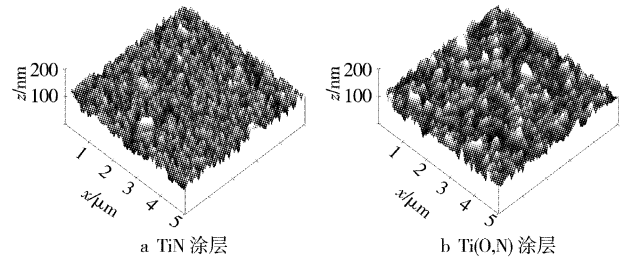


图 3 TiN 涂层和 Ti(O,N) 涂层生长表面的 AFM 像

Figure 3 AFM images for growing surface of TiN and Ti(O,N) coatings

为了准确测量 Ti(O,N) 涂层的力学性能, 采用微力学探针的两步压入法<sup>[4]</sup> 测量了涂层的硬度和弹性模量。图 4 示出了采用 50mN 大载荷压入时各试验样品受载硬度 HU (亦称广义硬度 Universal Hardness<sup>[5]</sup>) 随压入载荷的变化。图中可见, 各涂层样品在约 6~30mN 压入范围内形成高硬度“平台”区, 超过 30mN 后, 涂层的 HU 硬度因受到低硬度不锈钢基材变形的影响而开始降低。由图中各样品都具有相似的高硬度平台宽度可知各涂层的厚度相当, 可见在反应气体中加入氧气后涂层的沉积速率并无明显改变, 仍保持与 TiN 涂层相当的沉积速率。同时表明, 在溅射气氛中加入氧气的分压至  $0.8 \times 10^{-2} \text{Pa}$  时, Ti 靶的表面仍未发生因氧化而导致的“靶中毒”现象。进一步在高硬度平台区范围内选择 20mN 载荷对涂层进行第二步的小载荷压入试验, 由加卸载曲线的卸载段经计算可得到涂层卸载硬度 HV, 涂层的弹性模量  $E$  则由 Olive-Pharr 公式<sup>[6]</sup> 计算给出, 见图 5。

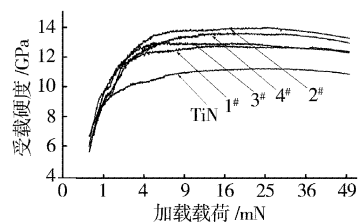


图 4 Ti(O,N) 涂层的受载硬度与加荷载荷的关系

Figure 4 Variation of hardness vs. load of Ti(O,N) coating

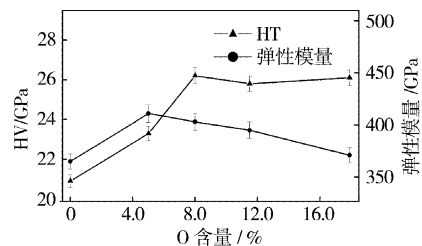


图 5 Ti(O,N) 涂层的硬度和弹性模量随氧含量的变化曲线

Figure 5 The dependence of hardness and elastic modulus of Ti(O,N) coatings on the oxygen content

由图5示出的Ti(O,N)涂层硬度和弹性模量随氧分压的变化曲线可见,随氧含量的增加,涂层的硬度逐渐升高,在氧含量为8.0%时达最大值26.2GPa,明显高于TiN涂层(20.9GPa)。氧含量进一步增加,涂层的硬度基本保持不变。而涂层的弹性模量则在氧含量为5.0%时,达到最大值411GPa,然后随着氧含量的进一步增加略有降低,氧含量达到17.9%时,涂层的弹性模量为371GPa,与TiN的弹性模量(365GPa)相当。

综合以上试验结果,在反应气体中加入少量氧气可以方便地制备Ti(O,N)涂层,并可通过控制氧分压获得不同氧含量的Ti(O,N)涂层,由此方法获得的Ti(O,N)涂层具有与TiN相同的NaCl结构并仍以柱状晶形式生长。低的氧含量有利于涂层的晶体生长,而氧含量增加到约11.5%后,涂层结晶质量逐步降低但仍未产生新的物相。Ti(O,N)涂层的硬度明显高于纯TiN涂层,其最高硬度为26.2GPa。这一结果为采用氧作为添加元素改善氮化物涂层的性能提供了一种思路。

### 3 结论

采用Ar、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>混合气体的反应磁控溅射法可以制备Ti(O,N)

涂层,并方便地控制其氧含量,所得到的Ti(O,N)涂层具有与TiN相同的NaCl结构,并形成(111)择优取向的柱状晶,涂层的硬度较TiN涂层有明显提高,最高硬度为26GPa。

#### [参考文献]

- [1] Sproul W D. New routes in the preparation of mechanically hard films [J]. Science, 1996, 273(5277): 889-892
- [2] Hitachi Metals Ltd. Hitachi Tool KK [P]. Japan: JP11077407-A, 1999-03-23.
- [3] Tonshoff K, Karpuschewski B, Mohlfeld A, et al. Performance of oxygen-rich TiAlON coatings in dry cutting applications [J]. Surf Coat Technol., 1998, 108/109: 535-542
- [4] 田家万, 韩增虎, 赖倩茜, 等. 两步压入法——薄膜力学性能的可靠测量方法[J]. 机械工程学报, 2003, 39(6): 71-74
- [5] DIN 50359-1, Testing of metallic materials ——Universal hardness test-Part 1: Test method [S].
- [6] Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiment [J]. J Mater Res, 1992, 7(6): 1564-1583

(上接第8页)

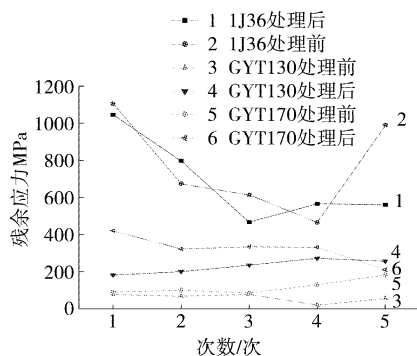


图5 激光处理前后材料的残余压应力

Figure 5 Residual stress of materials before and after laser shock processing 试验载荷为500N,试验时间为1h。在电子天平上测量失重,试验数据见表3。

表3 材料的磨损量

Table 3 The wearing capacity of materials

材料	未处理的磨损量/g	处理过的磨损量/g	减少量/%
1J36	0.0555	0.018	67
GYT130	0.0345	0.0074	78
GYT170	0.0375	0.0091	76

未经过激光处理的材料在摩擦的初始阶段,由于表面的不平,会有一些微突体,在法向力的作用下这些微突体将会发生变形,在力的作用下,软金属表面的微突体将会被剪断,形成磨屑<sup>[7]</sup>。而磨屑不能及时排除,在摩擦表面形成了三体磨损,造成了所谓的“犁沟”,而经过激光处理的材料表面由于表面硬度的提高,不容易形成“犁沟”,所以其磨损量也比较小。从表3

可以看出,3种材料的磨损量分别降低了67%、78%和76%。

### 3 结论

- 1) 激光处理能细化这3种材料基体的晶粒。对含Cr的材料细化效果要比含Ni材料明显。
- 2) 激光处理能比较显著地提高材料的硬度,1J36、GYT130和GYT170三种材料分别提高了40%、25%和24%。
- 3) 激光处理使GYT130和GYT170两种材料的残余压应力有比较明显的增加,分别增加了280%和170%,而1J36的残余压应力的增加较小。
- 4) 激光处理能改善材料的耐磨性能。

#### [参考文献]

- [1] 王华明, 李晓轩, 孙锡军, 等. 激光处理不锈钢及镍基合金后表面力学性能研究[J]. 中国激光, 2000, 27(8): 756-759
- [2] 吴国清, 黄正, 林建国, 等.  $\gamma$ -TiAl 基金属快速熔凝组织转变的规律[J]. 材料研究学报, 2002, 16(4): 385-388
- [3] 曾大文, 夏辉, 谢长生, 等. Ni 合金激光熔覆层组织特征及凝固过程的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(2): 109-113
- [4] 任旭东, 张永康, 周中建, 等. 激光冲击处理对Ti6Al4V力学性能的影响[J]. 功能材料, 2006, 11(37): 1781-1783
- [5] 尹晨. QT600 球墨铸铁激光淬火相变层机械性能的研究[J]. 激光杂志, 2003, 27(4): 74-75
- [6] 肖红军, 彭云, 马成勇, 等. 激光表面改性[J]. 表面技术, 2005, 34(5): 10-12
- [7] 陈卓君, 张祖立. 激光处理冷轧Q235/40Cr干摩擦试验研究[J]. 润滑与密封, 2007, 32(2): 105-107