

梯度基体负偏压真空多弧离子镀沉积 TiN 涂层及其力学性能

曾华智, 王海, 沈军

(同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘要: **目的** 通过梯度基体负偏压沉积工艺, 获得综合性能优良的 TiN 涂层。**方法** 采用多弧离子镀工艺, 在 $0 \sim -180$ V 连续变化的梯度基体负偏压参数下沉积梯度 TiN 涂层。通过 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对涂层的物相结构和形貌进行分析, 通过纳米压痕和纳米划痕对涂层的力学性能进行系统研究。**结果** 与无梯度沉积的涂层相比, 梯度基体负偏压沉积 TiN 涂层的 (111) 晶面衍射峰减小, 厚度增加, 表明涂层的沉积速率增大。经测试, 梯度涂层的断裂临界载荷 $L_{c2} = 215.21$ mN, 硬度值 $H = 31.2$ GPa, 弹性模量 $E = 498$ GPa, 塑性变形临界载荷 $L_y = 81.65$ mN; 无梯度沉积涂层的 $L_{c2} = 248.63$ mN, $H = 29.6$ GPa, $E = 452$ GPa, $L_y = 23.39$ mN。二者相比之下, 梯度涂层虽然断裂临界载荷有所减小, 但硬度值和弹性模量均有所增大, 并且塑性增大, 塑性变形临界载荷大幅增加, 综合力学性能提高。**结论** 梯度基体负偏压沉积工艺改变了常规的单一参数设置, 在沉积过程中, 基体负偏压对涂层生长的影响不断改变, 获得的涂层具有结构上的梯度变化, 从而力学性能得到了改善。

关键词: 多弧离子镀; TiN; 梯度涂层; 纳米压痕; 纳米划痕; 力学性能

中图分类号: TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)02-0079-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.02.012

Arc Ion Plating with Gradient Bias Voltage Deposition and Mechanical Properties of TiN Coatings

ZENG Hua-zhi, WANG Hai, SHEN Jun

(College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

ABSTRACT: **Objective** To obtain TiN coatings with excellent comprehensive performance through gradient bias voltage deposition. **Methods** Gradient TiN coatings were deposited by arc ion plating with gradient bias voltage through 0 V to -180 V. Coating phase structure and morphology were analyzed through X-ray diffraction and scanning electron microscope. The mechanical properties were investigated through nanoindentation and nano-scratch test. **Results** Compared with the constant bias voltage coatings, the intensity of the (111) peak decreased in the gradient bias voltage coatings. The thickness of the coatings decreased, which indicated that the deposition rate was increased. The testing results showed as below. The gradient bias voltage coatings had the L_{c2} of

收稿日期: 2016-01-05; 修订日期: 2016-01-28

Received: 2016-01-05; Revised: 2016-01-28

作者简介: 曾华智(1991—), 男, 硕士研究生, 主要研究纳米硬质涂层的制备与性能。

Biography: ZENG Hua-zhi (1991—), Male, Master graduate student, Research focus: hardness nano-coatings.

通讯作者: 沈军(1965—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为非晶合金材料、薄膜与涂层材料。

Corresponding author: SHEN Jun (1965—), Male, Ph. D., Professor, Doctoral tutor, Research focus: bulk and coating amorphous metals.

215.21 mN, the hardness of 31.2 GPa, the elastic modulus of 498 GPa and the L_y of 81.65 mN. The constant bias voltage coatings had the L_{c2} of 248.63 mN, the hardness of 29.6 GPa, the elastic modulus of 452 GPa and the L_y of 23.39 mN. Even though the L_{c2} of the gradient bias voltage coatings decreased, the hardness, the elastic modulus and the plasticity increased, and the (L_y) increased greatly. A TiN coating with excellent comprehensive performance was achieved. **Conclusion** The gradient bias voltage deposition method was used to change the single parameter setting. The gradient bias voltage changed the influence of the coating growth continually during deposition, which made the obtained coatings have a gradient change in the structure. Thus, the mechanical properties were improved.

KEY WORDS: arc ion plating; TiN; gradient coating; nanoindentation; nano-scratch; mechanical property

TiN 涂层具有优良的化学性能、物理性能和力学性能,如高硬度、高耐磨性、高导热性和化学稳定性等,被广泛应用于切削刀具和机械工业中^[1-2]。制备 TiN 涂层的方法很多,如离子束辅助电弧沉积^[3]、磁控溅射^[4]、感应耦合等离子体辅助直流磁控溅射^[5]、多弧离子镀^[6-7]等。对于多弧离子镀技术,其沉积工艺参数会直接影响 TiN 涂层的相结构、化学成分和性能,其中靶电流、基体负偏压和氮气分压三个主要参数已经受到了许多学者的关注与研究^[1,8-10]。

目前,通过梯度沉积工艺获得梯度涂层鲜有报道,有少数研究者采用磁控溅射法制备梯度涂层。例如:Wang 等人^[11]采用磁控溅射法,通过梯度基体负偏压沉积,获得含 Ti a-C 梯度复合膜,发现相比于常规工艺沉积的薄膜,梯度膜具有更高的韧性和附着力;Bartosik 等人^[12]通过磁控溅射法制得梯度 CrN_x 薄膜,并用 X 射线纳米衍射技术观察了其纳米晶体结构。对于 TiN 涂层,并未查到有相关文献报道采用多

弧离子镀法,通过梯度沉积的方式获得。

文中采用真空多弧离子镀法,通过梯度基体负偏压的方式制备 TiN 涂层,并且与常规制备工艺获得的 TiN 涂层进行对比,分析梯度基体负偏压对涂层的影响,希望获得力学性能更为优良的 TiN 涂层。

1 实验

基体采用 304 不锈钢。真空多弧离子镀沉积 TiN 涂层前,基体经打磨并抛光至镜面状,再经过丙酮超声清洗和乙醇清洗,烘干后,放入真空腔。在 Ar 气下辉光放电清洗 15 min,再用 Ti 靶轰击基体表面,对基体进行 5 min 弧光清洗。为了提高膜基结合力,在基体上沉积一层 Ti 过渡层,沉积工艺为:靶电流 60 A,基体负偏压-150 V,氮气分压 1.25 Pa,总压 2 Pa。随后,沉积目标涂层,具体工艺参数见表 1。

表 1 制备 TiN 涂层的工艺参数

Tab.1 The technological parameter of TiN coatings deposition

Process	Rate of change /(V·(13 min) ⁻¹)	Bias voltage /V	Target current /A	N ₂ pressure /Pa	Vacuum degree /Pa	Temperature /°C	Time /min
No gradient(NG)	0	-150	60	1.25	2	200	90
Gradient bias voltage(G-BV)	-30	0 ~ -180	60	1.25	2	200	90

采用 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层的物相结构;采用扫描电子显微镜(SEM)观察涂层的断面形貌。通过纳米压痕测试法获得涂层的硬度值 H 、弹性模量 E 和塑性,通过纳米划痕法获得涂层的塑性变形临界载荷 L_y 和断裂临界载荷 L_{c2} 。

2 结果及分析

2.1 TiN 涂层的物相结构

图 1 为不同沉积条件下制备的 TiN 涂层的 XRD

图谱。可以明显看出,两种涂层均沿(111)晶面择优取向生长。由于(111)晶面是应变能最低的方向,(200)晶面是表面能最低的方向^[13-14],因此可以认为在涂层生长过程中,应变能占主导作用。相比于无梯度沉积工艺制备的 TiN 涂层,梯度基体负偏压涂层的(111)面衍射峰有所减小。此外,两种涂层均出现了(200),(220)和(222)晶面的弱衍射峰。

沉积工艺会直接影响涂层的结构。采用基体负偏压为-150 V 的无梯度沉积工艺时,TiN 涂层沿着(111)晶面有很强的衍射峰,沉积过程中应变能占主导。与之相比,采用梯度基体负偏压的沉积工艺时,

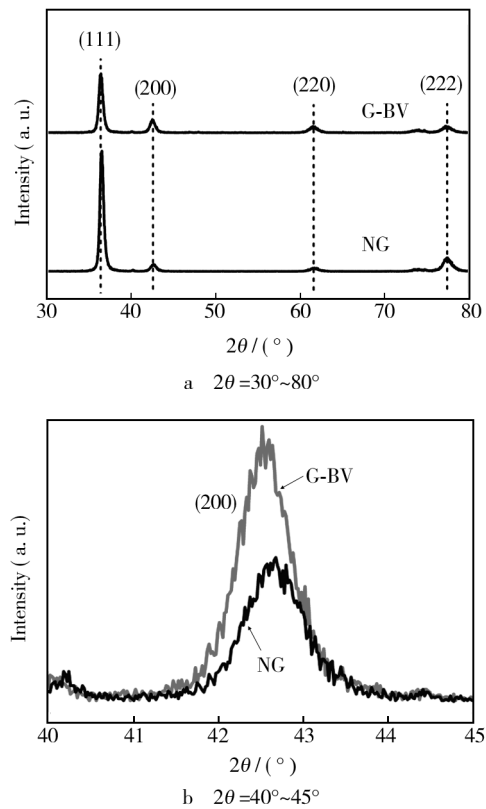


图 1 TiN 涂层的 XRD 图谱
Fig.1 X-ray diffraction patterns of TiN coatings

TiN 涂层的(111)晶面衍射峰强度有所减小,(200)晶面上的衍射峰强度有所增加。这是因为在基体负偏压从 0 V 逐渐增加到-180 V 的过程中,前期基体负偏压较小时,粒子流能量小,刻蚀与反溅射作用较弱,涂层沿着表面能最小的(200)面取向生长;随着基体负偏压增加,粒子流能量增大,涂层受到应变能的影响,逐渐变为应变能占主导,从而(111)晶面衍射峰增强,其他衍射峰减弱;最终,总体表现出明显的(111)晶面择优取向,但峰强相对于无梯度沉积涂层有明显减小。

2.2 TiN 涂层的断面形貌

图 2 为不同沉积工艺下获得的 TiN 涂层断面 SEM 形貌。可以看出,两种涂层的 Ti 过渡层厚度几乎相同(沉积工艺一致),而 Ti 过渡层与 TiN 梯度涂层具有明显的界面。相比于厚度 7.36 μm 的无梯度沉积涂层,梯度基体负偏压沉积涂层的厚度明显增加,达到 8.80 μm,这表明该工艺明显提高了涂层的沉积速率。此外,两种涂层均为明显的柱状晶,这是因为涂层沿着(111)晶面择优取向,结晶性很好。

在梯度基体负偏压沉积过程中,前期基体负偏压

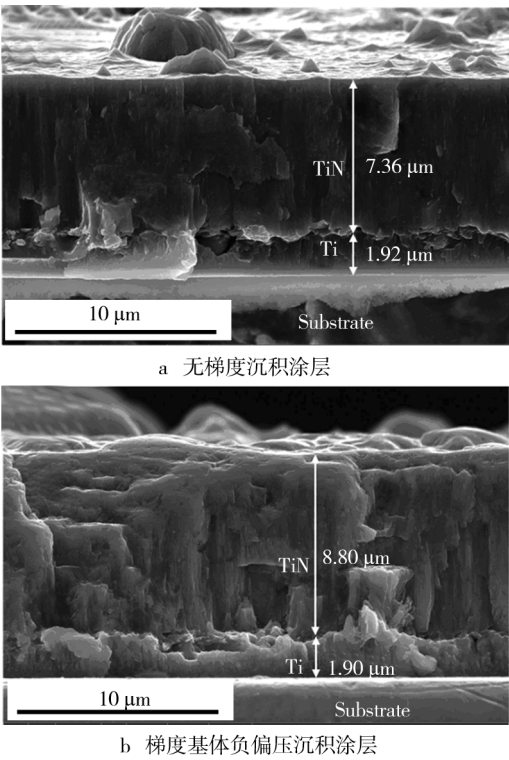


图 2 不同沉积工艺获得的 TiN 涂层断面 SEM 形貌
Fig.2 Scanning electron microscopy of cross-section image of TiN coatings with different processes: a) NG, b) G-BV

较小,粒子流能量较小,因此涂层沿着表面能最低的(200)晶面迅速生长。随着基体负偏压的增加,粒子流能量逐渐增大,此时应变能占主导作用,涂层沿着(111)晶面生长,但当基体负偏压增加到-180 V 时,提高了基体附近的等离子密度,并且轰击能力加强,导致涂层的沉积速度更快,因此最终涂层厚度增大。

2.3 TiN 涂层的力学性能

通过纳米压痕测试法得到不同沉积工艺所得 TiN 涂层的硬度(*H*)、弹性模量(*E*)和应力应变曲线,如图 3 所示。力学性能的具体数值见表 2。

从表 2 数据可知,梯度基体负偏压沉积的 TiN 涂层的硬度值稍高于无梯度沉积的 TiN 涂层。S. Zhang 等人^[15-16]采用无梯度沉积和梯度基体负偏压沉积的工艺获得无氢 DLC 膜,纳米压痕测试发现,梯度基体

表 2 TiN 涂层的力学参数

Tab.2 Mechanical parameters of TiN coatings

Process	<i>H</i> /GPa	<i>E</i> /GPa	Plasticity (OA/OB)	<i>L_y</i> /mN	<i>L_{c2}</i> /mN
NG	29.6	452.0	0.567	23.39	248.63
G-BV	31.2	498.0	0.573	81.65	215.21

负偏压沉积的薄膜具有结构上的梯度变化,内层残余应力较小,外层摩擦性能较好,其硬度与在高基体负偏压下制备的涂层相似。因此本课题组认为,采用梯度基体负偏压沉积工艺时,由于基体负偏压逐渐增加,后来沉积的粒子具有更高的能量,会在轰击过程中把之前沉积在涂层表面的疏松粒子和大液滴打掉,不同能量的粒子沉积实现了涂层结构上的梯度变化,使涂层的致密性更好,而外部涂层受到高基体负偏压的轰击,因此硬度增加。

弹性模量与硬度值表现出相似的情况。到目前为止,对于涂层韧性,没有标准的测试方法和标准的

表征方法,而塑性是一种方便、有效的一阶近似方法。塑性被定义为塑性变形占整体变形的比值(OA/OB , 见图3c)。由于塑性变形会引起材料中的应力释放,应力释放越容易,材料的本征塑性越大,从而认为其韧性越大,加之塑性测试较为简单,故能够据其快速判定材料的韧性如何^[17-18]。从图3和表2可知,梯度基体负偏压涂层的塑性值大于无梯度沉积涂层。

图4给出了TiN涂层的纳米划痕曲线,包括预扫描、刻扫描和后扫描三种。与载荷-摩擦系数曲线进行对比,可以更好地观察临界载荷值。从图中可以观察到两个曲线点:1)塑性变形临界载荷 L_y ,即在此载荷

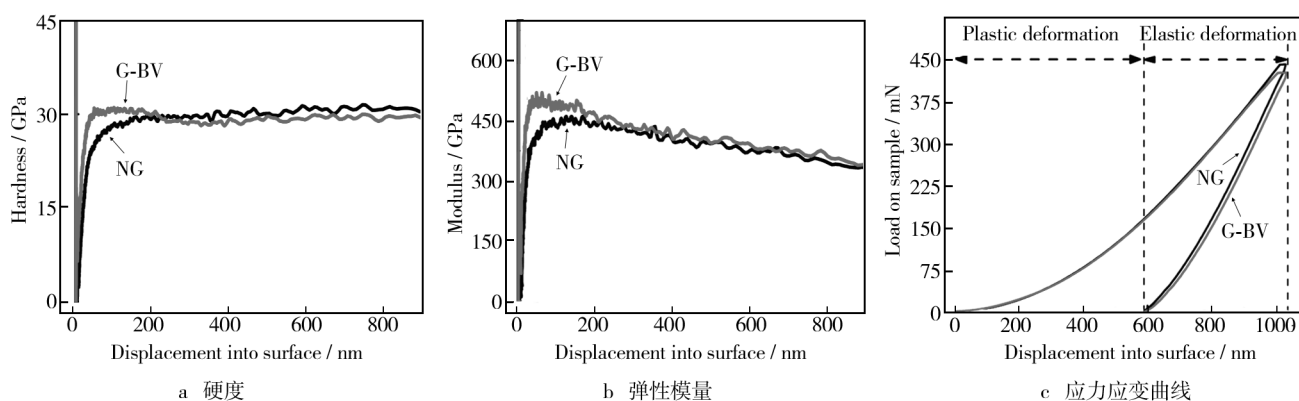


图3 TiN涂层的力学性能测试结果

Fig.3 Results of mechanical properties test of TiN coating: a) hardness, b) elastic modulus, c) loading-unloading curves of TiN coatings

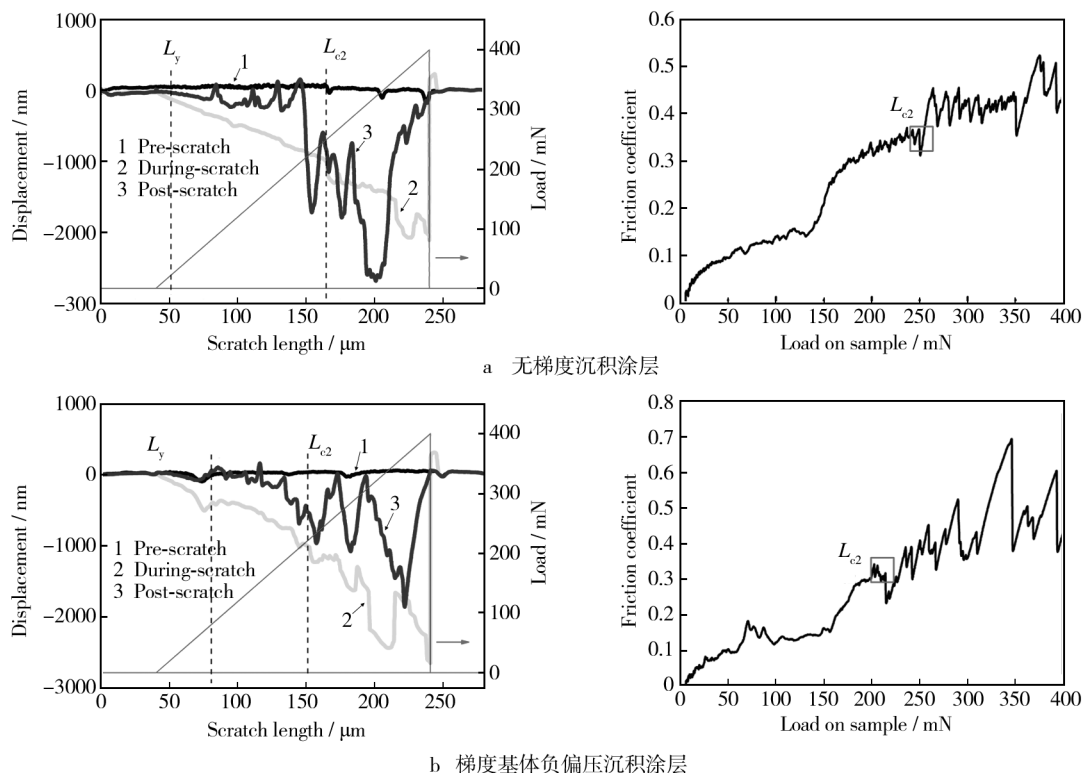


图4 不同沉积工艺所得TiN涂层的纳米划痕曲线和载荷-摩擦系数曲线

Fig.4 Curves of nano-scratch surface displacements and load-friction coefficient of TiN coatings with different processes: a) NG, b) G-BV

下,涂层开始发生塑性变形,从后扫描曲线与预扫描曲线的不重叠处可确定其大小;2) 断裂临界载荷 L_{c2} , 即在此载荷下,涂层发生破裂、剥离,从刻扫描曲线压入深度突然增大处可确定其大小。 L_y 和 L_{c2} 的具体数值见表 2。为确保 L_{c2} 的准确性,还可观察载荷-摩擦系数曲线,当涂层发生破裂后,摩擦系数将发生较大的波动,从而确定 L_{c2} 值。根据图 4、表 2 可知,相比于无梯度沉积涂层,梯度基体负偏压沉积涂层的 L_y 高得多,但 L_{c2} 较小。当基体负偏压较小时,涂层沉积较为疏松,随着基体负偏压的逐渐增加,粒子流轰击靶材的能量逐渐增大,涂层越来越致密,最终形成从疏松内部过渡到致密外部的梯度涂层。当在表面施加载荷使涂层发生塑性变形时,需提供较大的载荷,但当载荷越来越大,并且压入涂层的深度越来越大时,其内部相对疏松的结构导致涂层更容易破裂,因此梯度涂层的 L_{c2} 更小。

3 结论

1) 利用多弧离子镀工艺获得了具有柱状晶组织的 TiN 涂层,晶粒沿(111)晶面择优取向,且结晶性好。

2) 通过梯度基体负偏压获得的梯度涂层,力学性能得到很大改善,相比于常规沉积工艺下获得的涂层,虽然断裂临界载荷稍有减小,但硬度值、塑性变形临界载荷、塑性值均增大,能更好地释放内应力。

3) 梯度沉积工艺使涂层具有结构上的梯度变化,从而力学性能得到改善。该研究为获得具有综合力学性能优良的涂层提供了新的制备思路。

参考文献

- [1] MATSUE T, HANABUSA T, MIKI Y, et al. Residual Stress in TiN Film Deposited by Arc Ion Plating[J]. Thin Solid Films, 1999, 343: 257—260.
- [2] MUMTAZ A, CLASS W. Color of Titanium Nitride Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 1982, 20(3): 345—348.
- [3] BENDAVID A, MARTIN P, WANG X, et al. Deposition and Modification of Titanium Nitride by Ion Assisted Arc Deposition[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1995, 13(3): 1658—1664.
- [4] ELSTNER F, EHRLICH, GIEGACK H, et al. Structure and Properties of Titanium Nitride Thin Films Deposited at Low Temperatures Using Direct Current Magnetron Sputtering[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1994, 12(2): 476—483.
- [5] LIM J W, PARK H S, PARK T H, et al. Mechanical Properties of Titanium Nitride Coatings Deposited by Inductively Coupled Plasma Assisted Direct Current Magnetron Sputtering[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2000, 18(2): 524—528.
- [6] HUI Z, WANG X H, LIU Q L, et al. Structure and Wear Resistance of TiN and TiAlN Coatings on AZ91 Alloy Deposited by Multi-arc Ion Plating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20: s679—s682.
- [7] SHIAO M H, SHIEU F S. A Formation Mechanism for the Macroparticles in Arc Ion-plated TiN Films[J]. Thin Solid Films, 2001, 386(1): 27—31.
- [8] KOURTEV J, PASCOVA R, WEIBMANTEL E. Arc Evaporated TiN Films with Reduced Macroparticle Contamination[J]. Thin Solid Films, 1996, 287(1): 202—207.
- [9] MATSUE T, HANABUSA T, IKEUCHI Y. The Structure of TiN Films Deposited by Arc Ion Plating[J]. Vacuum, 2002, 66(3): 435—439.
- [10] TAI C, KOH E, AKARI K. Macroparticles on TiN Films Prepared by the Arc Ion Plating Process[J]. Surface and Coatings Technology, 1990, 43: 324—335.
- [11] CAI J, WANG X, BAI W, et al. Bias-graded Deposition and Tribological Properties of Ti-contained a-C Gradient Composite Film on Ti6Al4V Alloy[J]. Applied Surface Science, 2013, 279: 450—457.
- [12] BARTOSIK M, DANIEL R, MITTERER C, et al. Cross-sectional X-ray Nanobeam Diffraction Analysis of a Compositionally Graded CrN_x Thin Film[J]. Thin Solid Films, 2013, 542: 1—4.
- [13] OH U, JE J H. Effects of Strain Energy on the Preferred Orientation of TiN Thin Films[J]. Journal of Applied Physics, 1993, 74(3): 1692—1696.
- [14] PELLEG J, ZEVIN L, LUNGO S. Reactive-sputter-deposited TiN Films on Glass Substrates[J]. Thin Solid Films, 1991, 197(1): 117—128.
- [15] ZHANG S, BUI X L, FU Y. Bias-graded Deposition of Diamond-like Carbon for Tribological Applications[J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(4): 867—871.
- [16] ZHANG S, SUN D, FU Y, et al. Toughening of Hard Nanostructural Thin Films: a Critical Review[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 198(1): 2—8.
- [17] MILMAN Y V, GALANOV B, CHUGUNOVA S. Plasticity Characteristic Obtained through Hardness Measurement[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1993, 41(9): 2523—2532.
- [18] ZHANG S, SUN D, FU Y. Toughness Measurement of Thin Films: a Critical Review[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 198(1): 74—84.