DOI: 10.3901/JME.2019.16.077

Ti₂AlN 薄膜的制备及性能表征*

刘可心¹ 王 蕾² 刘佳磊³ 金松哲³

(1. 东北电力大学工程训练教学中心 吉林 132012;

2. 长春理工大学光电信息学院机电工程分院 长春 130012;

3. 长春工业大学先进结构材料省部共建教育部重点实验室 长春 130012)

摘要: 三元氮化物 Ti₂AlN 因其优良的性能而广泛被科研工作者所关注, 但对 Ti₂AlN 薄膜材料的制备及性能研究较少。采用多弧离子镀技术和真空退火工艺制备 Ti₂AlN 薄膜, 同时对薄膜的耐腐蚀性和高温抗氧化性进行测试及机理分析。试验结果及分析表明: 在优化制备工艺下可以制备出耐腐蚀性和抗高温氧化性较好的 Ti₂AlN 薄膜, 与 TiN 薄膜进行耐腐蚀性能对比, 发现 Ti₂AlN 薄膜具有更加优良的耐腐蚀性能; 与 TiN 薄膜抗高温氧化温度极限值 550 °C 相比, Ti₂AlN 薄膜在 800 °C 高温时仍具有明显的抗氧化性能, Ti₂AlN 薄膜在高温时表面生成具有致密连续性的 Al₂O₃ 氧化物, 使其具有优于 TiN 薄膜的抗氧化性能, 当超过 800 °C 时, 基体和氧化层之间产生较大应力差而导致氧化层的脱落和剥离。采用多弧离子镀技术和真空退火工艺可制备出耐腐蚀性和高温抗氧化性优良的 Ti₂AlN 薄膜, 可为 Ti₂AlN 薄膜的研究提供理论支撑。

关键词: Ti₂AlN 薄膜; 正交试验; 多弧离子镀; 抗高温氧化性能

中图分类号: TG174; TG148

Preparation and Characterization of Ti₂AlN Films

LIU Kexin¹ WANG Lei² LIU Jialei³ JIN Songzhe³

(1. School of Engineering Training Center, Northeast Dianli University, Jilin 132012;

2. College of Optical and Electrical Information, Changchun University of Science and Technology,
Changchun 130012;

3. Advanced Structural Materials of Ministry of Education Key Laboratory,
Changchun University of Technology, Changchun 130012)

Abstract: Ti₂AlN has been focused by many researchers for its excellent properties, however, the research on fabrication and properties of the Ti₂AlN film is little. Multi-arc ion plating and subsequent vacuum annealing are used to prepare the Ti₂AlN film, and the corrosion resistance and high temperature oxidation resistance of the film are tested and analyzed. The results show that the Ti₂AlN film which possessed better corrosion resistance and high temperature oxidation resistance compared with TiN film can be obtained under the optimized process. The anti-oxidation limit of Ti₂AlN film is 800 °C compared with 500 °C of TiN film, the continuous and dense Al₂O₃ formed on the surface of Ti₂AlN film is the main reason for higher anti-oxidation property. The larger thermal stress between the substrate and the oxide layer when the temperature exceeded 800 °C accelerate the stripping of the oxide layer. Ti₂AlN film with excellent corrosion resistance and high temperature oxidation resistance could be fabricated by multi-arc ion plating and vacuum annealing process, which can provide the theoretical support for the study of Ti₂AlN film.

Key words: Ti₂AlN films; orthogonal test; multi-arc ion plating; high temperature oxidation resistance

0 前言

硬质陶瓷薄膜材料 TiN 由金属键、共价键、离子键和它们的混合键键合而成, 因而具有优异的性能, 如导热性好、硬度高、化学稳定性好等, 广泛

应用于电子业、机械业及材料成型模具行业等领域中^[1-4]。但由于 TiN 薄膜属于典型柱状晶结构^[5], 腐蚀介质则易通过柱状晶空隙而引起基体腐蚀, TiN 薄膜抗氧化温度较低, 这些都限制了 TiN 薄膜的进一步应用。薄膜成分的合金化及构成形式的梯度化等复合形式可以提高硬质膜的综合性能和使用寿命^[6-10], 如 JIANG 等^[11]采用双辉光放电等离子技术在 Ti₆Al₄V 基片上制备了高硬度的纳米 Ti(N,B)和非

* 吉林省科技支撑计划重大科技攻关招标资助项目(201302024004GX)。
20180906 收到初稿, 20190416 收到修改稿

晶态 TiB_2BN 涂层,从而提高了基体材料的使用空间;SHAO 等^[12]采用阴极过滤多弧离子镀在 NiTi 基片制备了耐腐蚀性优良的 TiN/Ti 涂层,从而增加了 888 的耐腐蚀性,还有 Ti-Al-N 和 CrN/TiN 等三元复合薄膜及多层膜,力学性能和高温抗氧化性能都得到提升^[13-15]。 Ti_2AlN 属于 Ti-Al-N 体系中的一种重要三元层状化合物,它因具有良好的抗热震性、耐磨性、高导电导热性和良好的可加工性而引起科研工作者的广泛关注。

近年来,国内外关于 Ti_2AlN 材料的相关报道不断增加。BARSOUM 等^[16]采用热等静压法将 Ti 和 AlN 粉末在温度 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$,热等静压 48 h 的工艺下合成了 Ti_2AlN 块体。JORDAN 等^[17]将 Ti 和 AlN 粉末放入模具中在温度 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$,保温 4 h 的工艺下通过振动致密化反应成功制备 Ti_2AlN 块体。除此之外,在已有相关文献报道^[18-21]中,关于 Ti_2AlN 的制备方法还包括热压烧结法、活性阴极电弧蒸发法、反应溅射法和磁控溅射法等制备方法。但对 Ti_2AlN 薄膜材料的制备及性能研究较少。多弧离子镀技术是在固体的阴极靶材上直接蒸发金属,蒸发物是从阴极弧光辉点放出的阴极物质的离子,从而在基材表面沉积成为薄膜的方法,它具有入射粒子能量高、离化率高和蒸镀速率快等特点,且可通过在基体施加偏压进一步提高沉积离子能量。基于此,本文拟采用多弧离子镀和热处理方法在 $06\text{Cr}19\text{Ni}10$ 奥氏体不锈钢上制备 Ti_2AlN 薄膜,并对薄膜的耐腐蚀性和高温抗氧化性进行分析。

1 材料与方法

1.1 样品制备

基体材料为 $06\text{Cr}19\text{Ni}10$ 奥氏体不锈钢板,基片尺寸为 $20\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 2\text{ mm}$,沉积薄膜前对基片采用粗细砂纸(350#~1000#)逐级进行机械研磨、用金刚石喷雾抛光剂抛光,然后用酒精进行超声波清洗 $10\sim 15\text{ min}$,使基体材料薄膜平整洁净。试验使用沈阳真空镀膜设备有限公司生产的多弧离子沉积设备,靶材选用 $\text{Ti}:\text{Al}$ 为 $1:1$ 的合金靶(纯度为 99.99%)。将基片放入多弧离子镀设备沉积室中的样品架上,样品竖直放置与中心转轴平行,沉积室温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$,真空抽至 $6\times 10^{-3}\text{ mPa}$,随后通入 Ar 气,施加负偏压为 400 V 、占空比为 90%的脉冲偏压对基片表面进行弧光清洗 5 min 。在进行镀制薄膜时,选取负偏压为 $200\sim 400\text{ V}$,氮气通量 $20\sim 60\text{ sccm}$,占空比 70%~80%,靶电流 $70\sim 80\text{ A}$,试验的工作气体为 Ar 气和 N 气,纯度均为 99.99%,每组试验沉积时间为 40 min ,进行薄膜的镀制。随后

采用 SK-1600 系列真空气氛管式电炉对试样进行退火处理,退火温度 $700\text{ }^\circ\text{C}$,退火时间 120 min 。

1.2 结果参数优选的正交试验设计

为了缩小随机误差的影响,提高试验效率,并能有效分析试验结果,本文采用正交试验法,综合分析负偏压、氮气通量、占空比和靶电流对薄膜硬度、膜结合力和摩擦因数的影响规律,从而确定优化工艺。选取偏压、氮气通量、占空比和靶电流作为考察薄膜性能的因素,每个因素选取 3 个水平,数据分析过程中,采用极差分析法。

1.3 结构表征及性能测试

试验采用美国仪器集团产 UNMT-1 材料表面微纳力学测试系统(Multi-specimen test system)对薄膜结合力和摩擦因数进行检测。采用上海纳腾仪器有限公司产 Nanoindenter G200 型纳米压痕仪检测薄膜硬度,压痕深度最大为 500 nm ,饱载时间 2 s ,加载速度为 $4\times 10^{-1}/\text{s}$ 。采用恒电位法在荷兰产 IVIUM 电化学工作站并通过 IVIUMSOFT 软件对薄膜的交流阻抗以及极化曲线进行检测,在 3.5% NaCl 溶液中室温下进行,采用典型三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为超纯金属 Pt 片,工作电极为被测试样,有效面积为 1 cm^2 ,扫描速率为 1 mV/s ;采用上海欧波同仪器有限公司产 SUPRA40 场发射扫描电镜(FISEM)观察 Ti_2AlN 薄膜表面形貌;采用兴光电炉有限公司产 KSF1700 型箱式电阻炉对薄膜的抗高温氧化性能进行检测,用美国 EDAX 公司 FOCAL2 能量谱仪对氧化后的试样进行成分检测;用日本理学 D/MAX 2000/PC 型 X 射线衍射仪对氧化后的试样进行物相检测。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果

采用正交试验表进行 9 组试验,薄膜的硬度、膜结合力和摩擦因数检测结果如表 1 所示。

表 1 正交试验的数据及结果

薄膜	负偏压/ V	靶电流/ A	氮气通量/ sccm	占空比 (%)	硬度/ GPa	膜结合力/ N	摩擦 因数
1	200	70	20	70	15.6	36.3	0.37
2	200	75	40	80	16.4	37.9	0.33
3	200	80	60	90	16.8	38.6	0.38
4	300	80	20	80	17.4	38.2	0.38
5	300	70	40	90	16.1	39.1	0.32
6	300	75	60	70	16.6	36.5	0.36
7	400	75	20	90	17.3	39.4	0.35
8	400	80	40	70	17.8	37.7	0.34
9	400	70	60	80	16.3	38.4	0.35

表 2 为正交试验的极差分析, 分析了负偏压、氮气通量、占空比和靶电流四因素对薄膜硬度、膜结合力和摩擦因数的影响, K_i 为各因素每组试验检测结果之和, $K_i/3$ 各因素试验结果的平均值, 极差 R 为最大 K 平均值与最小 K 平均值之差。可以看出, 选择适当的镀膜参数可镀制出综合性能较好的薄膜。从表 2 中可以看出, 随着负偏压的增大, 硬度逐渐提升, 膜结合力也在加强而且摩擦因数有所降低。这些都与大颗粒有关, 大颗粒的存在严重影响 Ti-Al-N 薄膜的综合

性能, 而大颗粒的存在也是多弧离子镀技术难以克服的一大难点。随着负偏压的增大, 大颗粒具有一定的初始动能, 随着负偏压增大, 大颗粒的初始动能逐渐无法克服大颗粒基体排斥力而最终无法沉积到薄膜表面; 大颗粒较小时, 大颗粒的初始动能克服了基体排斥力, 最终会沉积到薄膜表面, 当基体排斥力与大颗粒初始动能接近时, 大颗粒粘附在表面但是结合力不强最终形成凹坑。所以负偏压越大, 薄膜综合性能越好, 选择 400 V 负偏压作为优化工艺。

表 2 正交试验极差分析表

	硬度/GPa				膜结合力/N				摩擦因数			
	负偏压	靶电流	氮气通量	占空比	负偏压	靶电流	氮气通量	占空比	负偏压	靶电流	氮气通量	占空比
K1	48.78	47.94	50.27	50.03	112.8	113.8	113.9	110.5	1.083	1.032	1.101	1.070
K2	50.19	50.29	50.33	50.08	113.8	113.8	114.7	114.5	1.057	1.048	0.985	1.056
K3	51.37	52.11	49.74	50.23	115.5	114.5	113.5	117.1	1.036	1.096	1.090	1.050
K1/3	16.26	15.98	16.75	16.67	37.6	37.93	37.97	36.83	0.361	0.344	0.367	0.357
K2/3	16.73	16.76	16.77	16.69	37.93	37.93	38.23	38.17	0.352	0.349	0.328	0.352
K3/3	17.12	17.37	16.58	16.74	38.5	38.17	37.83	39.03	0.345	0.365	0.363	0.350
R	0.86	1.39	0.19	0.07	0.9	0.24	0.4	2.2	0.016	0.021	0.039	0.007

随着靶电流增大, 薄膜硬度及膜结合力都有所提高, 只有摩擦因数稍微增高。膜层的结构和成分是影响硬度高低的主要因素, 而靶电流的大小将直接影响薄膜的结构与成分, 靶电流增大时会导致形成的液滴增多, 薄膜中 Al 的含量升高, 起到固溶强化作用, 而且使得薄膜的晶格常数降低, 膜层变得紧凑, 显微硬度增加。靶电流增大时, 沉积速率以及靶材的蒸发速率都加快, 等离子体数量也会因此增多, 离子浓度增大, 薄膜表面的原子密度也增大, 孔隙减小, 使结合力增大。但是靶电流增大时, 随着电流密度增大, 靶材的蒸发速率提高, 沉积速率加快, 基体温度升高, 等离子体数量的增多, 产生的液滴也就越多, 一方面会使薄膜表面产生大熔滴, 另一方面, 离子产生更强反溅射作用, 粗糙度上升, 摩擦因数因此升高。综合考虑各方面性能, 靶电流适中有利于薄膜的综合性能, 所以选择靶电流 75 A。

随着氮气通量的增加, 薄膜摩擦因数先减少后增加, 薄膜的硬度和膜结合力均先增大后变小, 这主要是因为氮气通量少时 Ti, Al 与 N₂ 反应不完全, 而当氮气通量较大时, 反应较为完全, 但当氮气通量进一步增大时, 反溅射作用加强, 薄膜质量反而下降, 与此同时膜层中氮含量增多, 因此金属原子含量相对降低, 内应力随之上升, 薄膜畸变也明显增大, 因而 Ti-Al-N 薄膜的膜结合力、硬度、摩擦因数都变差, 所以优化试验必须考虑这两方面因素, 所以最优化试验选取的是适中的氮气通量, 所以氮气通量选择 40 sccm。

随着占空比增加, 膜层硬度增加, 膜结合力增大并且摩擦因数降低, 处于“空”阶段时, 离子不能获得能量, 不能获得加速, 只能自由的落在基体表面, 使得薄膜结合力非常弱, 处于“占”阶段时, 使离子受偏压作用, 占空比高, 占阶段的时间长, 离子受到偏压作用时间长, 离子受到偏压作用飞向基体, 轰击基体表面, 并将从电场中获得的能量传递给基体, 基体温度也因此升高, 缺陷也将减少, 薄膜的沉积速率也会因此提升, 薄膜结合力强, 所以占空比取 90%作为优化工艺参数。最后得到的优化工艺为负偏压 400 V, 靶电流 75 A, 氮气通量 40 sccm, 占空比 90%, 此时 Ti-Al-N 薄膜的硬度为 17.695 GPa, 膜结合力为 39.8 N, 摩擦因数为 0.321。

研究发现, 负偏压对大颗粒能否沉积到基体表面起着决定性的作用。通过正交试验极差分析发现负偏压对 Ti-Al-N 薄膜的力学性能也有较大影响, 为研究负偏压对 Ti-Al-N 薄膜的表面形貌及性能的影响, 在氮气通量 40 sccm, 靶电流 75 A, 占空比 90%, 负偏压(200 V, 300 V, 400 V, 500 V)工艺下进行对比试验。图 1 为负偏压对沉积态 Ti-Al-N 薄膜表面形貌的影响, 观察发现, 当负偏压为 200 V 时, Ti-Al-N 薄膜表面较为粗糙, 存在较多的大颗粒且粒度较大。随着负偏压增至 300 V 时, 沉积在 Ti-Al-N 薄膜表面的大颗粒数量和尺寸都有所减少, 但是表面粗糙度依然很高。当负偏压为 400 V 时, 沉积在 Ti-Al-N 薄膜表面的大颗粒数量和尺寸明显减少, 晶粒明显得到细化, 表面也变得较为平滑,

可以看出此时负偏压数值较为合理。随着负偏压继续增至 500 V 时, 薄膜表面的大颗粒不但没有细化和减少, 反而增多并且变大。当负偏压较低或较高时, Ti-Al-N 薄膜表面都很粗糙, 分析原因: 大颗粒在产生时具有一定的初始动能, 当负偏压较小时, 绝大多数大颗粒的初始动能要强于基体对其排斥

力, 从而大颗粒很容易沉积到基体表面; 而负偏压较大时, 基体排斥力要大于绝大部分大颗粒的初始动能, 因此, 绝大部分大颗粒难以沉积, 但由于负偏压过大致使离子产生反溅射作用, 最终 Ti-Al-N 薄膜表面的颗粒数目和粒度都较高, 使得薄膜表面较为粗糙。

图 1 负偏压对沉积态 Ti-Al-N 薄膜表面形貌的影响

2.2 Ti₂AlN 薄膜的耐腐蚀性能分析

耐腐蚀性能是衡量薄膜材料好坏性能指标之一, TiN 薄膜因其较好的使用性能而受到市场青睐, 为讨论 Ti₂AlN 的耐腐蚀性能, 采用优化工艺制备 Ti-Al-N 薄膜, 经 700 °C 退火处理制备 Ti₂AlN 薄膜, 将两种薄膜进行交流阻抗以及极化曲线的测试对比。图 2 为两种薄膜在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。纵坐标为电流密度, 横坐标为电极电位, 随着电位的升高, TiN 薄膜的电流密度逐渐减少, 当电位升至其自腐蚀电位 $E_k = -1.2$ V 时进入阳极氧化, 并且电流密度随着电位的继续升高而增大, TiN 薄膜在溶液中基本一直处于活性溶解状态, 钝化阶段不明显。Ti₂AlN 薄膜的自腐蚀电位 $E_k = -1$ V, 略高于 TiN 薄膜。其中, 自腐蚀电位可作为腐蚀溶液对材料腐蚀难易程度的一个指标, 而电流密度则可作为腐蚀溶液对材料腐蚀速率的一个指标。腐蚀电位低说明材料较容易被腐蚀, 腐蚀电流对数值小, 说明材料的腐蚀速率慢, 抗腐蚀能力强。观察发现, Ti₂AlN 薄膜的腐蚀电位高, 而且电流密度低, 这说

明 Ti₂AlN 薄膜较难被腐蚀且速率较慢, 而 TiN 薄膜较容易被腐蚀, 而且腐蚀速率快。

图 2 3.5%NaCl 溶液下 Ti₂AlN 和 TiN 薄膜的极化曲线

图 3 为 Ti₂AlN 薄膜和 TiN 薄膜的交流阻抗测试曲线, 其中曲线半径的大小可以反映出抗腐蚀能力的大小, 则 Ti₂AlN 薄膜抗腐蚀能力要强于 TiN 薄膜。分析原因: 由于 TiN 薄膜属于典型柱状晶结构^[4], 腐蚀介质则易通过柱状晶空隙而引起基体腐蚀, 所

以 TiN 薄膜的抗腐蚀能力较低; 另外, 由于多弧离子镀自身的缺陷原因, 在薄膜制备工艺后期, 使得一些大颗粒金属进入薄膜之中, 主要为金属 Al , 其多以单质形式存在, 由于单质 Al 化学活性较高, Al 与空气接触时很容易形成致密的氧化层, 附着在 Ti_2AlN 薄膜表面, 会使得 Ti_2AlN 薄膜产生钝化, 这也会提高 Ti_2AlN 薄膜的耐腐蚀性。

图3 Ti_2AlN 薄膜和 TiN 薄膜的交流阻抗曲线

2.3 Ti_2AlN 薄膜的高温抗氧化性能分析

为分析 Ti_2AlN 薄膜的高温抗氧化性能, 选择同规格尺寸 TiN 薄膜进行对比氧化试验, 通过改变氧化温度, 进一步分析 Ti_2AlN 薄膜的抗高温氧化性能, 具体工艺为: 保温时间 120 min, 氧化温度 (500 °C、600 °C、700 °C、800 °C、900 °C); 空冷, 观察 Ti_2AlN 薄膜氧化后的表面形貌, 计算 TiN 和 Ti_2AlN 薄膜的单位面积增重, 分析其抗高温氧化性能。图4为 Ti_2AlN 薄膜抗高温氧化试验的XRD衍射图谱, 观察图谱发现, 当氧化温度为500 °C时, 衍射峰没有出现氧化物峰, 说明薄膜尚未氧化; 当氧化温度600~700 °C时, 薄膜中出现少量 Al_2O_3 和 TiO_2 氧化物的衍射峰, 此时薄膜开始氧化; 当氧化温度800 °C时, Ti_2AlN 衍射峰峰值较小, 说明薄膜部分已经氧化; 当氧化温度加热至900 °C时, 此时图谱中 Ti_2AlN 衍射峰基本消失, 被氧化物 Al_2O_3 、 TiO_2 和 Fe_2O_3 的衍射峰所代替, 说明 Ti_2AlN 薄膜被完全氧化, 出现 Fe_2O_3 衍射峰是由于基体在高温下发生氧化所致。

图5为 TiN 和 Ti_2AlN 薄膜氧化增重量与温度关系曲线。观察发现, 两种薄膜都随着氧化温度的升高单位面积增重而增加, 说明薄膜随着氧化温度的升高而氧化明显, 对于每个固定氧化温度, Ti_2AlN 薄膜的氧化增重数值明显低于 TiN 薄膜, 说明 Ti_2AlN 的抗高温氧化性能要高于 TiN 薄膜。其中, TiN 薄膜在550 °C时涂层开始氧化, 随着氧化温度升高而明显加剧, 当温度高于650 °C到达680 °C

时, TiN 薄膜完全氧化, 并发生严重剥落现象^[22]。当基体表面薄膜脱落之后, 基体被氧化, 生成基体铁氧化物, 故 TiN 薄膜氧化增重曲线在700 °C后增重明显。

图4 Ti_2AlN 薄膜高温氧化XRD图谱

图5 TiN 和 Ti_2AlN 薄膜氧化增重量与温度关系(120 min)

图6为 Ti_2AlN 薄膜经过不同高温氧化所得组织形貌图。观察发现, 当氧化温度为500 °C时, 薄膜组织表面只存在一些颗粒, 观察对应图4的XRD发现, 此时 Ti_2AlN 薄膜表面并未发生氧化。随着氧化温度升至700~800 °C时, 薄膜表面出现少许较大颗粒, 观察XRD发现, 此颗粒为 Al_2O_3 和 TiO_2 氧化物, 且随着氧化温度增加而变多。当氧化温度为900 °C时, 薄膜表面的大颗粒已经开始膨胀并覆盖表面, 氧化物的衍射峰强度更强, 说明此时薄膜几乎全部被氧化。

为进一步分析 Ti_2AlN 薄膜在900 °C时的氧化失效行为, 在薄膜表面选取三处不同微区进行能谱成分分析, 如图7所示, 观察区域1能谱分析结果, 其中不含N元素, O元素和Ti元素较多, 结合图3分析可知, 此处为 TiO_2 氧化物; 区域2微区中, O、Al和Ti元素占主要, Ti含量多于Al含量, 分析此处为 TiO_2 和 Al_2O_3 混合氧化薄膜; 区域3微区中, 分析结果和区域2类似, O、Al和Ti元素占主要, 分析此处为 TiO_2 和 Al_2O_3 混合氧化薄膜, Ti含量多于Al含量, 则 TiO_2 含量多于 Al_2O_3 。通过三处微区

能谱分析结果发现, Ti、Al 偏离氧化物关系的原子比, 是因为能谱分析测量 O 的精度不够, 分析氧含

量不够准确所致, 另外, N 元素含量较低, 表明 Ti_2AlN 薄膜基本氧化失效。

图 6 不同温度下 Ti_2AlN 薄膜的高温氧化形貌

图 7 900 °C 下薄膜表面氧化物的能谱分析

2.4 Ti_2AlN 薄膜抗氧化机理探讨

对 Ti_2AlN 薄膜和 TiN 薄膜进行高温氧化试验发现, Ti_2AlN 薄膜的抗高温氧化性能要明显优于 TiN

薄膜。在对 TiN 薄膜进行氧化试验中发现, 当氧化温度 550 °C 时, 薄膜表面已经开始氧化, 开始 O 原子与 Ti 原子接触形成 TiO_2 氧化物, 由于 TiO_2 中 O

原子空位缺陷较多,则外界 O 原子可容易通过 TiO_2 进入 TiN 薄膜内部继续进行氧化,随着氧化物逐渐增多,在氧化层和氮化层所形成的内应力也逐渐变大,当内应力超过极限值时,氧化层开始开裂,如此反复下去, TiN 薄膜最终被全部氧化。

结合图 4、6 发现,对于 Ti_2AlN 薄膜氧化过程可分两个阶段:首先,氧化温度低于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Ti 原子和 Al 原子向薄膜外表面扩散,从热力学角度来讲, Al 原子扩散速度相对较快,即薄膜出现外部富 Al 而内部贫 Ti 的现象,空气中的 O 原子向薄膜内部扩散,与 Ti 原子和 Al 原子接触在高温的条件下形成 TiO_2 与 Al_2O_3 氧化物,而此时 Al_2O_3 氧化物相对较多。 TiO_2 没有抗氧化能力, O 原子通过 TiO_2 中的原子空位与氮化物接触继续氧化,而 Al_2O_3 属于共价键陶瓷,具有较高的致密性和连续性,可有效防止 O 原子通过 Al_2O_3 氧化层进入 Ti_2AlN 薄膜而发生进一步氧化,由于 Al_2O_3 数量多于 TiO_2 ,则 Al_2O_3 相可以有效阻止氧化进一步进行,从而提高了 Ti_2AlN 薄膜抗氧化温度。其次,当氧化温度升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, O 原子在 Al_2O_3 中扩散速度也加快,扩散至氧化层与薄膜交界处形成新的氧化物,由于大量的氧化物生成,薄膜内部结构的变化,氧化物单胞的体密度降低,则氧化层产生极大的体积膨胀,并在表面氧化层中形成压应力,使得氧化层致密组织了氧化进一步加剧。但由于 Ti_2AlN 薄膜与基体的热膨胀系数相差较大,高温产生较大热应力,当氧化温度升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,拉应力便会超过压应力,致使薄膜开裂脱落。

3 结论

(1) 采用多弧离子镀和真空退火制备了性能良好的 Ti_2AlN 薄膜。通过正交试验的极差分析得出优化制备 Ti-Al-N 薄膜工艺,薄膜硬度达到 17.695 GPa ,膜结合力 39.8 N ,摩擦因数 0.32 。

(2) 与 TiN 薄膜相比, Ti_2AlN 薄膜体现出较好的耐腐性能。采用多弧离子镀制备过程后期,部分单质 Al 以大颗粒形态进入薄膜之中,由于单质 Al 化学活性较高, Al 与空气接触时很容易形成致密的氧化层,附着在 Ti_2AlN 薄膜表面,会使得 Ti_2AlN 薄膜产生钝化,从而提高 Ti_2AlN 薄膜的耐腐性能。

(3) Ti_2AlN 薄膜表现出较好的抗高温氧化性。在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 高温时仍具有明显的抗氧化性能, Ti_2AlN 薄膜在高温时表面生成具有致密连续性的 Al_2O_3 氧化物;当温度超过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时,基体和氧化层的之间产生较大应力差而导致氧化层的脱落和剥离。

(4) 研究结果对 Ti_2AlN 薄膜的制备和耐腐蚀性和高温抗氧化性具有极强的指导意义和参考价值。在后续的工作中,仍需从理论角度深入的进行薄膜设计,提升 Ti_2AlN 薄膜的抗氧化温度,同时进行 Ti_2AlN 薄膜的其他方面性能研究,提高其使用空间,为其他研究 Ti_2AlN 薄膜的科研工作者提供理论与试验支撑。

参 考 文 献

- [1] NAGHIBI S A, RAEISSI K, FATHI M. Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti/TiN PVD coating on 316L stain-less steel substrate in Ringer's solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 148(3): 614-623.
- [2] DUCK A, GAMER N, GESATZKE W, et al. Ti/TiN multilayer coatings: deposition technique, characterization and mechanical properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 142-144(1): 579-584.
- [3] MA S L, XU J, JIE W Q, et al. Characterization of microstructure and hardness of PCVD deposited $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ hard Coatings[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(6): 669-672.
- [4] 邱龙时, 乔关林, 马飞, 等. TiN 薄膜的残余应力调控及力学性能研究[J]. 机械工程学报, 2017, 53(24): 42-48.
QIU Longshi, QIAO Guanlin, MA Fei, et al. Study on residual stress modulation and mechanical properties of titanium nitride coatings [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2017, 53(24): 42-48.
- [5] ZHOU D P, HUI P, ZHU L, et al. Microstructure, hardness and corrosion behavior of Ti/TiN multilayer coatings produced by plasma activated EB-PVD[J]. Surface & Coatings Technology, 2014, 258: 102-107.
- [6] ZHAO S L, ZHANG J, CHEN W H, et al. High temperature oxidation resistance of Ti-Al-Zr-Cr-N composite films on cemented carbide substrates[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(2): 341-345.
- [7] 施云芬, 张世龙, 王嘉浩, 等. 牺牲阳极防腐材料的研究进展[J]. 东北电力大学学报, 2017, 37(4): 80-85.
SHI Yunfen, ZHANG Shilong, WANG Jiahao, et al. The research progress of sacrificial anode materials[J]. Journal of Northeast Dianli University, 2017, 37(4): 80-85.
- [8] 徐志明, 白文玉, 刘坐东, 等. Ni-P 改性表面铁细菌污垢和腐蚀特性实验研究[J]. 东北电力大学学报, 2016, 36(2): 57-61.
XU Zhiming, BAI Wenyu, LIU Zuodong, et al. Iron bacteria fouling and corrosion properties effect on modified surface of elec-troless Ni-P coating[J]. Journal of Northeast Dianli University, 2016, 36(2): 57-61.

- [9] 雍青松, 王海斗, 徐滨士, 等. 类金刚石薄膜摩擦机理及其摩擦学性能影响因素的研究现状[J]. 机械工程学报, 2016, 52(11): 95-107.
YONG Qingsong, WANG Haidou, XU Binshi, et al. Research status of the tribological property of diamond-like carbon films[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2016, 52(11): 95-107.
- [10] 张改梅, 王灿, 宋晓利, 等. 纳米多孔氧化硅薄膜的表征及其基于 UAFM 弹性性能的检测[J]. 机械工程学报, 2018, 54(12): 109-114.
ZHANG Gaimei, WANG Can, SONG Xiaoli, et al. Characterization and measurement of elastic modulus based on ultrasonic atomic force microscopy for nano-porous silicon oxide film [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2018, 54(12): 109-114.
- [11] XU J, LI Z Y, XIE Z H, et al. Uniting superhardness and damage-tolerance in a nanosandwich-structured Ti-B-N coating[J]. Scripta Materialia, 2014, 74(74): 88-91.
- [12] SHAO A L, CHENG Y, ZHOU Y, et al. Electrochemistry properties of multilayer TiN/Ti coatings on NiTi alloy for cardiac occluder application[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 228: S257-S261.
- [13] REN X Y, PENG Z J, HU Y B, et al. Abrasive wear behavior of TiCN cermets under water-based slurries with different abrasives[J]. Tribology International, 2013, 66(7): 35-43.
- [14] ZHAO S L, ZHANG J, LIU C Multicomponent(Ti, Al, Zr, Cr)N films deposited on cemented carbide by multi-arc ion plating technology[J]. Heat Treatment of Metals, 2009, 34(9): 15-20.
- [15] FU Z Q, WANG C B, LI J L, et al. Influence of substrate bias voltage on (Ti, Cr)N films fabricated by vacuum cathodic arc deposition[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(1): 316-319.
- [16] BARSOUM M W, EL-RAGHY T, ALI M. Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $\text{Ti}_2\text{AlC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(7): 1857-1865.
- [17] JORDAN J L, THADHANI N N. Effect of shock-activation on post-shock reaction synthesis of ternary ceramics[J]. Shock Compression of Condensed Matter, 2007, 27(5): 1097-1100.
- [18] LOW I M, PANG W K, KENNEDY S J, et al. High-temperature thermal stability of Ti_2AlN and Ti_4AlN_3 : A comparative diffraction study[J]. Journal of The European Ceramic Society, 2011, 31(1): 159-166.
- [19] WANG Q M, GARKAS W, RENTERIA A F, et al. Oxidation behavior of Ti_2AlN films composed mainly of nanolaminated MAX phase[J]. J. Nanoscience and Nanotechnology, 2011, 11: 1-8.
- [20] JOELSSON T, HORLING A, BIRCH J, et al. Single-crystal Ti_2AlN thin films [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(11): 111913-3.
- [21] KOLLER C M, HOLLERWEGER R, SABITZER C, et al. Thermal stability and oxidation resistance of arc evaporated TiAlN , T_aAlN , TiAlT_aN , and $\text{TiAlN/T}_a\text{AlN}$ coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 259: 599-607.
- [22] 陈燕鸣, 万强, 蔡耀, 等. 多弧离子镀制备 TiN 涂层的高温氧化行为分析 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2015, 34(4): 68-71.
CHEN Yanming, WANG Qiang, CAI Yao, et al. Investigation on high temperature oxidation behavior of TiN coating by multi-arc ion plating[J]. Journal of South-Central University for Nationalities(Nat. Sci. Edition), 2015, 34(4): 68-71.

作者简介: 刘可心, 男, 1984 年出生, 工学硕士, 实验师。主要研究方向为涂层材料、三元导电陶瓷。

E-mail: liukexin19841004@126.com。

金松哲(通信作者), 男, 1965 年出生, 工学博士, 教授。主要研究方向为高性能复合材料。

E-mail: szjin@126.com。