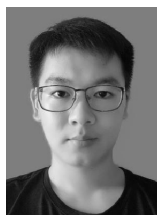


文章编号:1673-9981(2019)04-0257-06

# 基体偏压对高功率脉冲磁控溅射 AlCrN 涂层结构及其性能的影响\*

唐 鹏<sup>1,2</sup>, 王启民<sup>2</sup>, 林松盛<sup>1</sup>, 代明江<sup>1</sup>

1. 广东省新材料研究所, 现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广东 广州 510650; 2. 广东工业大学 机电工程学院, 广东 广州 510006



**摘 要:**为了获得性能更加优异的刀具涂层, 采用高功率脉冲磁控溅射技术(HiPIMS)在 Ar/N<sub>2</sub> 混合气氛下制备了 AlCrN 涂层, 研究了不同基体偏压对于涂层的结构和力学性能的影响. XRD 图谱表明: AlCrN 涂层中存在立方 CrN(200), CrN(220)和六方 AlN(110)的衍射峰, 其中 CrN(220)的衍射峰在偏压大于等于-60 V 时才会出现, 六方 AlN(110)的衍射峰在偏压大于等于-100 V 时才会出现; Al 元素加入会使所有 CrN 的衍射峰都向更低的角度偏移. 随着基体偏压的升高, 涂层表面的大颗粒数量和尺寸都呈现逐渐减小趋势. AlCrN 涂层的硬度及弹性模量随着偏压的上升先增加后减小, 在偏压为-150 V 时均达最大值 32.5±2.0 GPa 和 490±111.0 GPa. 随着基体偏压增加, 涂层的临界载荷先上升后减小, 在偏压为-100 V 时有最大值约 40 N.

**关键词:** AlCrN 涂层; 高功率脉冲磁控溅射; 基体偏压; 力学性能

**中图分类号:** TG174

**文献标识码:** A

应用物理气相沉积(PVD)技术在刀具表面涂覆过渡金属氮化物涂层来提高其表面性能和使用寿命已经在工业实践上有着广泛的应用<sup>[1-4]</sup>. 传统的 CrN 涂层因硬度高和摩擦性能优异等优点而备受关注<sup>[5-6]</sup>. 在金属高速干式切削加工中, 切削中心温度通常可达到 700~900 °C<sup>[7-9]</sup>, 且随着切削速度的不断增大, 局部温度甚至可达 1000 °C 以上. 由于 CrN 涂层在温度为 600~750 °C 的环境下就会开始发生氧化<sup>[10-11]</sup>, 因此, 在高温的环境下 CrN 涂层刀具已无法满足使用要求. 研究表明, 于 CrN 涂层中加入适量的 Al 元素得到的 AlCrN 涂层在 900 °C 的环境下才会开始发生氧化<sup>[12]</sup>, 并且, 由于固溶强化的作用 AlCrN 涂层的硬度相对于 CrN 也有着一定程度的增加<sup>[13]</sup>. 由于传统的电弧离子镀技术制备的

涂层表面存在大颗粒和大内应力, 传统的磁控溅射技术制备的涂层与基体的结合力差. 这些缺陷都制约着 AlCrN 涂层在工业上规模化的应用. 然而, 高功率脉冲磁控溅射(HiPIMS)技术<sup>[14]</sup>是一种新型的高离化率物理气相沉积技术, 它利用较高的脉冲峰值功率(超出传统磁控溅 2~3 个数量级)和较低的脉冲占空比(0.5~10%)来实现靶材的高离化率(>50%). HiPIMS 技术在理论上能同时解决电弧离子镀涂层大颗粒、大内应力与传统磁控溅射制备涂层膜-基结合力低等缺点.

本文通过应用 HiPIMS 技术在不同基体偏压下制备一系列的 AlCrN 涂层, 利用 SEM, XRD, EDS 和大载荷划痕仪、纳米压痕仪等分析测试方法来研究基体偏压对涂层成分、结构和力学性能的影响.

收稿日期: 2019-08-23

\* 基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0300400); 广东省科技项目计划(2017A07071027, 2014B070705007); 广东省科学院科技提升项目(2017GDASCX-0202, 2017GDASCX-0111); 广东省科学院平台项目(2019GDASYL-0402004)

作者简介: 唐鹏(1993-), 男, 湖南永州人, 硕士, 主要从事真空镀膜研究相关工作.

通讯作者: 王启民(1977-), 男, 河南人, 教授, 博士, 从事气相沉积技术和刀具涂层等方面的研究.

## 1 试验部分

### 1.1 试样制备

在硬质合金(WC-6Co,含6 wt%的Co)和硅片(100)基体上采用HIPIMS技术沉积AlCrN涂层,基体需放入丙酮和酒精中经超声波分别清洗10 min后再吹干.在沉积工艺中,沉积Cr和CrN层用Cr电弧圆饼靶材(直径100 mm,厚度20 mm,纯度99.99 at. %),AlCrN层沉积用Al<sub>60</sub>Cr<sub>30</sub>圆柱溅射靶材(直径70 mm,高度594 mm,纯度99.5 at. %).在涂层沉积前到达本底真空 $5 \times 10^{-3}$  Pa后,所有使用的靶材都要预先运行5 min以去除靶表面的杂质.镀膜先通入流量为300 mL/min的Ar,在-800 V的基体偏压下,对基体进行10 min的Ar<sup>+</sup>轰击.然后,用电弧离子镀技术在基体表面植入一层Cr金属层,调整基体与涂层间热膨胀系数,使用-800 V的基体偏压、100 A左右Cr靶电流、Ar流量不变,再用电弧离子镀技术沉积一层CrN过渡层,保持Cr靶电流不变,基体偏压降为-100 V,气压1.2 Pa, N<sub>2</sub>流量为300 mL/min,用HIPIMS技术沉积AlCrN涂层,在N<sub>2</sub>和Ar的混合气氛下开启AlCr合金靶.沉积AlCrN涂层时,基体置于AlCr合金靶正前方自转,靶基距25 cm,具体的沉积参数见表1.

表1 AlCrN涂层沉积工艺参数

Table 1 The deposition parameters for AlCrN coatings

项目	参数
AlCr靶材电源参数(HIPIMS)	平均功率3 kW,电压750 V,频率300 Hz,脉宽100 $\mu$ s
沉积气压/Pa	0.55
Ar/N <sub>2</sub> 流量/(mL·min <sup>-1</sup> )	50/20
沉积温度/°C	400
基体偏压/V	-30, -60, -100, -150
沉积时间/min	90

### 1.2 表征分析

表征涂层的形貌和元素组成采用带有能谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM, FEI, Nano 430),最大放大倍数30万倍,加速电压20 kV,电子束流范围为 $(0.3 \sim 2.2) \times 10^{-8}$  A.涂层的相结构由X射线衍射(XRD, D8 Advance, Bruker)来检测, X射线

发射源CuK $\alpha$ 光源, X射线波长为0.154 nm,扫描速度0.02°/s,扫描步长0.01°,扫描范围20~70°.涂层的硬度和杨氏模量通过纳米压痕仪(CSM, TTX-NHT)测得,测试时压头的最大压入深度控制在涂层总厚度的10%左右,载荷10 mN,加、卸载时间各30 s.涂层与基体的结合强度通过使用划痕仪(CSM, Revetest scratch tester)来检测,测试参数如下:1~100 N的渐进载荷,划痕长度5 mm,针尖移动速度10 mm/min.

## 2 试验结果及分析

### 2.1 涂层的成分及结构

表2为AlCrNi涂层元素组成.由表2可知,随着基体偏压的增加,涂层中各元素的含量均未发生较大的变化,其中Al元素的含量在30.30%~32.52%之间波动, Cr元素含量在23.59%~24.60%之间变化, N元素含量基本保持在36.10%~38.59%之间.由表2还可知, N/(Al+Cr)的值逐渐变大,说明N元素在涂层中的占比逐渐增加.

表2 AlCrN涂层元素组成

Table 2 Chemical compositions of the AlCrN coatings

涂层编号	基体偏压/V	涂层元素组成 $\omega/\%$			$\omega(N)/\omega(Al+Cr)$
		Al	Cr	N	
a	-30	32.52	24.43	36.10	0.63
b	-60	30.95	23.91	38.36	0.70
c	-100	30.30	24.60	38.52	0.70
d	-150	31.08	23.59	38.59	0.71

图1为AlCrN涂层在不同基体偏压下的XRD图谱.从图1可见,AlCrN涂层存在立方CrN(200)和CrN(220)及六方AlN(110)的衍射峰,其中CrN(220)在偏压大于等于-100 V时才会出现,而六方AlN(110)的衍射峰在偏压大于等于-60 V时才会出现,并在偏压为-100 V时衍射峰强度最大,继续增加偏压则衍射峰强度变小. AlCrN涂层与CrN(JCPDS No. 76-2494)对比发现,衍射峰都向更低的角度偏移,这是因为Al的原子半径大于Cr的原子半径,Al取代Cr在CrN中的位置时晶格发生畸变导致的.

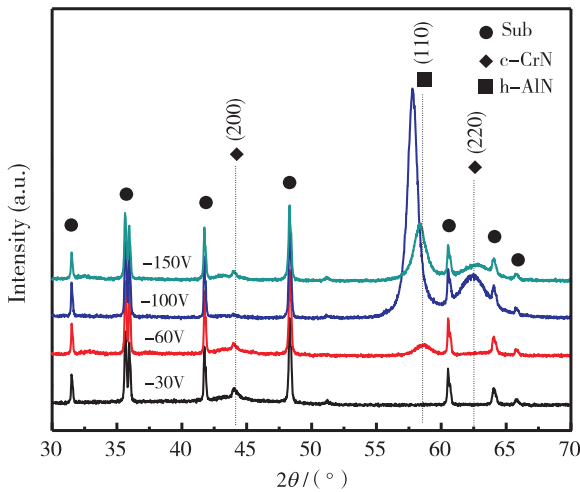


图 1 不同基体偏压下 AlCrN 涂层 XRD 图

Fig. 1 The X-ray diffraction patterns of the AlCrN coatings deposited on different bias voltage

## 2.2 涂层的形貌

图 2 及图 3 分别为 AlCrN 涂层在不同基体偏压下表面和截面的形貌图。从图 2 可见,随着基体偏压的增加涂层表面的大颗粒的尺寸和数量会逐步减小。在基体偏压大于  $-60\text{ V}$  时,涂层能得到较好的表面质量。从图 3 可见:涂层结构致密并与基体结合紧密,且涂层为柱状晶生长结构;CrN 过渡层的厚度约为  $500\text{ nm}$ ,而随着基体偏压的增加,涂层的总厚度逐步下降,由  $4.98\text{ }\mu\text{m}$  降至了  $3.63\text{ }\mu\text{m}$ 。这是因为偏压增加使得粒子到达基体时能量更大,从而导致涂层变得更加致密,涂层厚度变小。

## 2.3 AlCrN 涂层的力学性能

图 4 为不同基体偏压下 AlCrN 涂层的硬度和弹性模量图。从图 4 可见,涂层的硬度及弹性模量随着基体偏压的增加而逐步上升,在基体偏压为  $-150\text{ V}$  时有着最大值,分别为  $32.5 \pm 2.0\text{ GPa}$  和  $490 \pm$

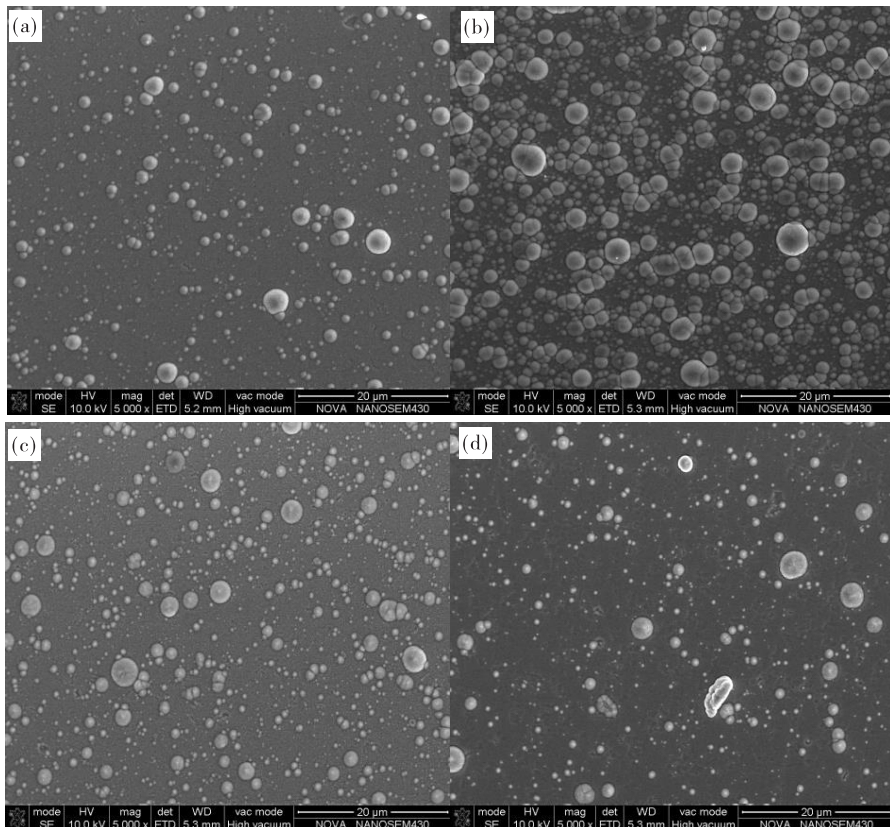


图 2 不同基体偏压下 AlCrN 涂层的表面 SEM 图

(a)  $-30\text{ V}$ ; (b)  $-60\text{ V}$ ; (c)  $-100\text{ V}$ ; (d)  $-150\text{ V}$

Fig. 2 Surface SEM micrographs of the AlCrN coatings deposited on different bias voltage

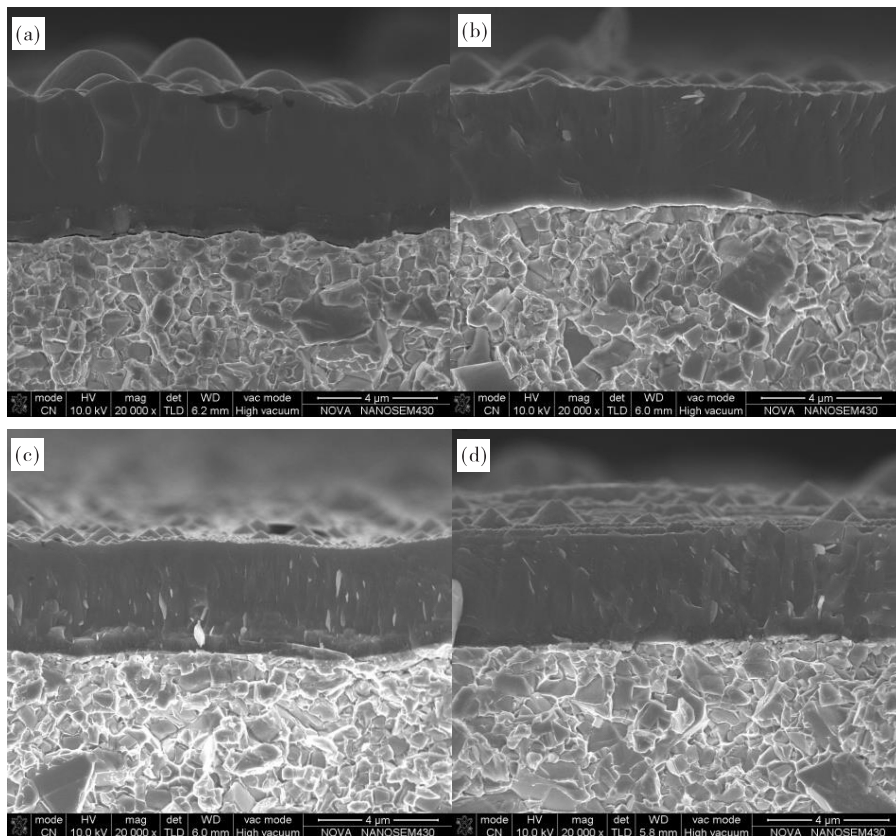


图3 不同基体偏压下 AlCrN 涂层的截面 SEM 图  
(a) -30 V; (b) -60 V; (c) -100 V; (d) -150 V

Fig. 3 Cross-sectional SEM micrographs of the AlCrN coatings deposited on different bias voltage

111.0 GPa. 涂层硬度的增加可能是偏压升高使得粒子达到基体时的能量更强,从而使得粒子的迁移及扩散能力增强,形核数目增加,晶粒减小,进而致使涂层结构更加致密,硬度增加。

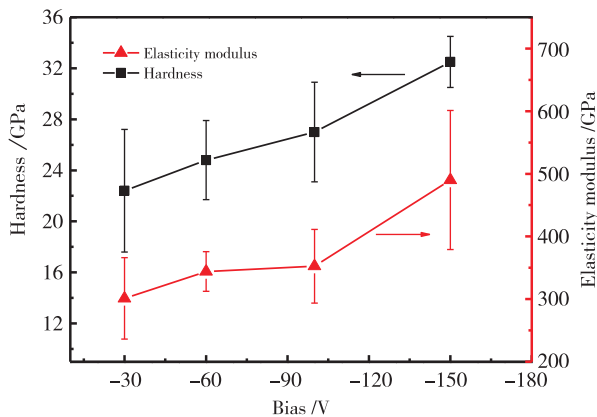


图4 不同基体偏压下 AlCrN 涂层的硬度和弹性模量图  
Fig. 4 The hardness and the AlCrN elasticity modulus of coatings deposited on different bias voltage

划痕形貌使用光学显微镜来进行观测, Lc 是用来评价涂层与基体结合强度的主要参数. 图 5 为不同基体偏压下 AlCrN 涂层的划痕形貌图, 涂层被划

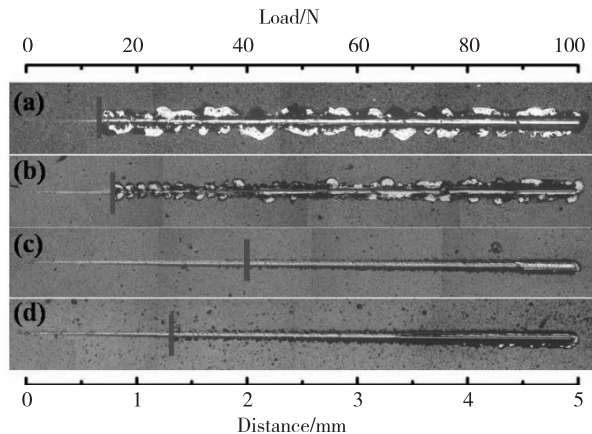


图5 不同基体偏压下 AlCrN 涂层的划痕形貌图  
(a) -30 V; (b) -60 V; (c) -100 V; (d) -150 V

Fig. 5 The optical images of the scratch tracks of the AlCrN coatings deposited on different bias voltage

破时的临界载荷  $L_c$  在图中标出. 从图 5 可见,随着涂层基体偏压的增加,涂层的临界载荷先增加后减小. 当基体偏压小于  $-60$  V 时,涂层的临界载荷均为  $15$  N 左右. 然而,随着基体偏压增加至  $-100$  V 时,涂层的临界载荷数值增大至  $40$  N 左右. 但是,涂层的临界载荷随着偏压的继续升高会逐渐变小,涂层临界载荷变大的原因,是随着偏压的增大到达基体表面的粒子能量更大,从而获得了更好的迁移和扩散能力,涂层原子附着在基体上时能与基体原子产生强键结合. 然而,随着偏压的继续增加,离子获得过高的能量会使沉积的涂层内应力增加,从而导致临界载荷开始降低.

### 3 结 论

应用 HIPIMS 技术制备 AlCrN 涂层,通过改变基体偏压获得一系列的 AlCrN 涂层,研究基体偏压对涂层结构和性能的影响.

(1) XRD 分析结果表明, Al 元素的加入使得 CrN 的衍射峰都向更低的角度偏移.

(2) 随着基体偏压的增加, AlCrN 涂层的表面大颗粒数量和尺寸会逐步减小,基体偏压大于  $-60$  V 时,涂层有着较好的表面质量.

(3) 在基体偏压为  $-150$  V 时, AlCrN 涂层硬度和弹性模量均有着最大的值分别为  $32.5 \pm 2.0$  GPa 和  $490 \pm 111.0$  GPa.

(4) 在基体偏压为  $-100$  V 时, AlCrN 涂层有最大的临界载荷值约为  $40$  N, 涂层与基体的结合强度最大.

#### 参考文献:

[1] LU L, WANG Q M, CHEN B Z, et al. Microstructure and cutting performance of CrTiAlN coating for high-speed dry milling[J]. Transactions of Nonferrous Metals society of China, 2014, 24(6): 1800-1806.

[2] FUKUOKA N, AZURE H, SUZUKI T, et al. Synthesis and oxidation resistance of TiAlSi and multilayer TiAlSiN/CrAlN coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204: 902-906.

[3] ÁVILA R F, MANCOSU R D, MACHADO A R, et al.

Comparative analysis of wear on PVD TiN and  $(Ti_{1-x}Al_x)N$  coatings in machining process[J]. Wear, 2013, 302(1-2): 1192-1200.

[4] 童洪辉. 物理气相沉积硬质涂层技术进展[J]. 金属热处理, 2008, 33(1): 91-93.

[5] KIM D H, ZHANG T F, J. H. SHIN, et al. Microstructure and mechanical properties of Cr-Ni-N coatings deposited by HiPIMS[J]. Surface Engineering, 2016, 32(4): 314-320.

[6] 贾丛丛, 李沛, 葛芳芳, 等. 偏压对 Cr-Si-N 涂层的结构与性能的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2016, 36(4): 418-424.

[7] ABUKHSHIM N A, MATIVENGA P T, SHEIKH M A. Heat generation and temperature prediction in metal cutting: A review and implications for high speed machining[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2006, 46 (7): 782-800.

[8] MBRELLO D U, SAOUBI R M, OUTEIRO J C, et al. The influence of Johnson-Cook material constants on finite element simulation of machining of AISI 316L steel [J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2007, 47 (3-4): 462-470.

[9] WU Z T, QI Z B, ZHANG D F, et al. Evaluating the influence of adding Nb on microstructure, hardness and oxidation resistance of CrN coating [J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 289: 45-51.

[10] MILOŠEV I, STREHBLOW H H, NAVINŠEK B, et al. Electrochemical and thermal oxidation of TiN coatings studied by XPS [J]. Surface and Interface Analysis, 1995, 23(7 - 8): 529-539.

[11] MILOŠEV I, STREHBLOW H H, NAVINŠEK B, et al. Comparison of TiN, ZrN and CrN hardnitride coatings: Electrochemical and thermal oxidation [J]. Thin Solid Films, 1997, 303(1-2): 246-254.

[12] 赵广彬, 曹晓英, 栾道成, 等. CrN 薄膜的制备及其抗氧化性的研究[J]. 工具技术, 2011, 45 (2): 46-49.

[13] 常伟, 牟仁德, 商晓宇, 等. 基体负偏压对 CrAlN 涂层组织和性能的影响[J]. 机械工程材料, 2012, 36 (7): 32-37.

[14] 王启民, 张小波. 高功率脉冲磁控溅射技术沉积硬质涂层研究进展[J]. 广东工业大学学报, 2013, 30(4): 1-13.

# Influence of substrate bias on the structure and properties of AlCrN coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering

TANG Peng<sup>1, 2</sup>, WANG Qiming<sup>2</sup>, LIN Songsheng<sup>1</sup>, DAI Mingjiang<sup>1</sup>

1. Guangdong Institution of New Materials, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650 China; 2. School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

**Abstract:** In order to obtain excellent tool coatings, AlCrN coatings were prepared by high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) in an Ar/N<sub>2</sub> mixed atmosphere, and the effects of different substrate bias on the structure and mechanical properties of the coatings were studied. XRD pattern indicates that there are diffraction peaks of cubic CrN (200) (220) and hexagonal AlN (110) in AlCrN, where CrN (220) only appears when the bias is greater than or equal to  $-60$  V, and the diffraction peak of hexagonal AlN (110) only appears when the bias is greater than or equal to  $-100$  V. Moreover, the addition of Al element will shift all the diffraction peaks of CrN to a lower angle. With the increase of substrate bias, the number and size of large particles on the coating surface gradually decreased. The hardness and elastic modulus of the AlCrN coating first increase and then decrease with the increase of the bias voltage. When the bias was  $-150$  V, the maximum values were  $32.5 \pm 2.0$  Gpa and  $490 \pm 111.0$  Gpa. With the increase of substrate bias, the critical load of the coating increases first and then decreases, and the maximum value is about 40 N when the bias is  $-100$  V.

**Key words:** AlCrN coating; high power impulse magnetron sputtering; substrate bias; mechanical properties

## • 本刊开设特约文章专栏 •

为了尽快反映科技动态,宣传科研及学科带头人,本编辑部决定增设特约文章专栏。特约文章由国家重大科研项目和基金项目的负责人、学科带头人撰写,报道内容主要包括先进材料、功能材料、金属材料、复合材料、陶瓷材料等材料类的科研成果、理论探讨、专题性或综合性的动态评述等,来稿应具有创新性、科学性。论文篇幅 8000 字左右。特约文章优先发表,欢迎各位专家、学者踊跃投稿。

联系电话:020-61086285

投稿邮箱:clyjyyy@gdinm.com 或 gdys6108@163.net