

原子层沉积 TiN/Al₂O₃ 多层纳米涂层的制备及层结构对性能的影响

田程浩^{1,2} 唐思文^{1,2*} 张文静^{1,2} 种鑫鹏^{1,2}

1. 湖南科技大学机械设备健康维护湖南省重点实验室, 湖南 湘潭 411201

2. 湖南科技大学机电工程学院, 湖南 湘潭 411201

[摘要] 针对微铣削加工中存在的尺寸效应问题, 本研究设计并构建了四种具有不同层状结构的 TiN/Al₂O₃ 多层纳米涂层体系, 首次采用原子层沉积技术 (ALD) 完成了该系列涂层的制备。通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 和掠入射 X 射线衍射 (GIXRD) 等方法对纳米涂层的化学成分进行了详细表征。利用摩擦磨损实验机和洛氏硬度计等设备对纳米涂层的性能进行检测, 研究了不同层结构对摩擦磨损性能的影响。结果表明: 成功制备了纳米尺度的多层结构涂层, 基体表面未观察到明显滴状气泡和破损, 且涂层表现出优异的结合力。在摩擦磨损性能测试中, 耐磨性最好的层结构相较于无涂层基体摩擦系数降低了约 23.53%。原子层沉积制备的多层纳米涂层能够提升刀具的力学性能, 通过合理的结构设计, 可以进一步优化材料的性能表现。

[关键词] 原子层沉积; 多层纳米涂层; 摩擦性能; 层结构

DOI: 10.33142/ect.v3i5.16474

中图分类号: TB43

文献标识码: A

Preparation of TiN/Al₂O₃ Multilayer Nanocoatings Deposited by Atomic Layer and Effect of Layer Structure on Properties

TIAN Chenghao^{1,2}, TANG Siwen^{1,2}, ZHANG Wenjing^{1,2}, CHONG Xinpeng^{1,2}

1. Hunan Provincial Key Laboratory of Mechanical Equipment Health Maintenance, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan, 411201, China

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan, Hunan, 411201, China

Abstract: Aiming at the size effect problem existing in micro-milling processing, in this study, four TiN/Al₂O₃ multilayer nano-coating systems with different layered structures were designed and constructed. For the first time, atomic layer deposition (ALD) technology was adopted to complete the preparation of this series of coatings. The chemical composition of the nano-coatings was characterized via X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and grazing-incidence X-ray diffraction (GIXRD). The influence of different layer structures on the properties of the nano-coatings was evaluated using a tribometer and Vickers hardness tester. Results indicate that the nanoscale multilayer coatings were successfully prepared, with no observable bubble droplets or damage on the substrate surface, demonstrating excellent adhesion. In friction and wear performance tests, the friction coefficient of the coating with the best wear resistance decreased by approximately 23.53% relative to the uncoated substrate. Atomic layer deposition-prepared multilayer nano-coatings can enhance the mechanical properties of tools, and material performance can be further optimized through rational structural design.

Keywords: atomic layer deposition (ALD); nano-multilayered coating; tribological properties; layer structure

引言

微铣削技术因其能够加工具有微尺寸特征、复杂几何形状、多样化材料以及较高尺寸精度和表面质量的微零件, 已成为一种具有广阔应用前景的微加工方法^[1]。受限于目前的制造工艺, 硬质合金微铣刀较小的切削刃钝圆半径会使刀具寿命较低。通过在刀具表面施加涂层, 可以有效减缓刀具磨损, 延缓尺寸效应的发生, 从而提高刀具的使用寿命^[2]。

众多研究表明, 多层涂层相比于单层涂层更能提高涂层的韧性和延展性, 降低涂层内的残余应力^[3]。当多层涂层的调制周期达到纳米级别的时候, 其硬度、韧性等力学性能提升很大^[4]。Usman 等人^[5]研究了 1 微米总厚度下不同层厚的多层纳米 DLC 涂层的力学性能, 结果表明, 当层厚度减小时, 硬度、弹性模量和残余应力会增加但涂层的粘附力下降。Gao 等人^[6]研究表明, Al₂O₃ 层厚为 0.5~

4.5nm 的多层 TiAlN/Al₂O₃ 涂层的硬度超过了 36Gpa。

传统涂层技术由于其制备过程中易产生针孔、液滴等缺陷, 难以满足精密微切削加工的要求^[7]。相比之下, 原子层沉积技术因其能够制备均匀薄膜并适用于高纵横比结构的特性, 被广泛应用于微加工领域中^[8]。本研究采用原子层沉积技术制备 Al₂O₃/TiN 多层纳米涂层, 通过摩擦磨损、结合力等实验, 对不同层结构多层纳米涂层的性能进行研究, 为纳米 Al₂O₃/TiN 多层涂层在刀具领域的应用提供了理论支持和实验依据。

1 实验方法

1.1 纳米多层涂层的设计

多层纳米涂层的设计如表 1 所示, 其中 W 代表外层厚内层薄涂层, N 代表内层厚外层薄涂层, A 代表 Al₂O₃ 涂层, T 代表 TiN 涂层。

表 1 纳米多层涂层的设计

Name	Material	Thickness ratio	Cycle period
WT/A	TiN/Al ₂ O ₃	T1/A1:T2/A2:...:T6/A6=10:15:...:35	270
WA/T	Al ₂ O ₃ /TiN	A1/T1:A2/T2:...:A6/T6=10:15:...:35	270
NT/A	TiN/Al ₂ O ₃	T1/A1:T2/A2:...:T6/A6=35:30:...:10	270
NA/T	Al ₂ O ₃ /TiN	A1/T1:A2/T2:...:A6/T6=35:30:...:10	270

1.2 纳米多层涂层的制备

基底采用商用 WC-8%wtCo 硬质合金刀具, 尺寸为 16×16×4.5mm。在原子层沉积前, 将样品用无水乙醇超声波清洗 10min 去除表面的油污和附着物, 将清洗后的样品置于去离子水中超声波 10min, 去除表面的无水乙醇, 最后用氮气吹干。

用原子层沉积设备对清洗后的样品在 200° C 下沉积多层 Al₂O₃/TiN 纳米涂层。分别采用 T-ALD 和 PE-ALD 沉积氧化铝和氮化钛, 可以得到设计的 TiN/Al₂O₃ 多层纳米涂层。

1.3 纳米多层涂层的性能检测

采用美国 Thermo Scientific K-Alpha x 射线光电子能谱仪 (XPS), 单色 Al K α 源 (1486.6eV) 做为 x 射线的光源, 用氩离子溅射薄膜 10nm 后获得薄膜深度剖面的图谱。得到的原始数据统一按照 C 1s 的标准峰 284.8eV 作为结合能参考的标准进行校核。采用日本 Rigaku Smartlab 掠入射 XRD (GIXRD) 进行薄膜表面晶体结构的分析, 掠入射角度和扫描速率分别是 1.5° 和 6° /min。采用洛氏硬度计对涂层进行结合力测试, 加载力和加载时间分别是 60N 和 5s。采用高速往复摩擦磨损试验机 (HRS-2M, 兰州中科凯

华科技开发有限公司) 来测试不同涂层之间的摩擦系数, 设置参数为: 5N 加载力、6mm 行程和铜球。用扫描电子显微镜 (SEM, Tescan Mira4) 观察摩擦磨损后样品表面的划痕, 并用能量色散光谱仪 (EDS, Oxford Instruments Xplore30. Aztec one) 检测划痕周围的元素分布。

2 结果与讨论

2.1 纳米涂层成分表征

图 1 为氮化钛样品的 XPS 拟合数据。Ti2p_{3/2} 结合能 455.79 eV、457.03 eV 和 458.60 eV, Ti2p_{1/2} 结合能 460.51 eV、463.00 eV 和 464.54 eV, 分别对应 Ti-N、Ti-N-O 和 Ti-O 键^[9]。其中, Ti-O 键的 Ti2p_{1/2} 结合能偏移 5.94 eV, 源于样品暴露空气后氧化^[10]。N1s 的 396.8 eV、397.6 eV 和 402.8 eV 峰, 分别对应 Ti-N、Ti-N-O 及化学吸附态 N^[9, 10]。O1s 的 530.7 eV 和 531.4 eV 峰, 分别归属 Ti-O 和 Ti-N-O 键^[9, 11]。这证实了 TiN 薄膜的制备和表面氧化行为。

图 2 是氧化铝样品表面的 XPS 拟合数据。从图 2(a) 全谱图可以看出, 涂层仅包含 Al、O 和 C 元素, 未检测到其他杂质的存在。Al2p 的结合能 74.7eV, O1s 峰的结合能 531.55eV, 这对应氧化铝中的 Al-O 键, 未观察到其它化学键存在^[12-13], 这证实了氧化铝涂层成功制备。

2.2 结合力

图 3 是不同层结构多层纳米涂层的结合力图片。根据 VDI 3198 压痕实验标准^[14]可知, 不同层结构的多层纳米涂层的结合力全部符合 HF1 级标准 (存在裂纹且周围未出现涂层剥落), 这说明不同层结构多层纳米涂层的结合力效果优异。

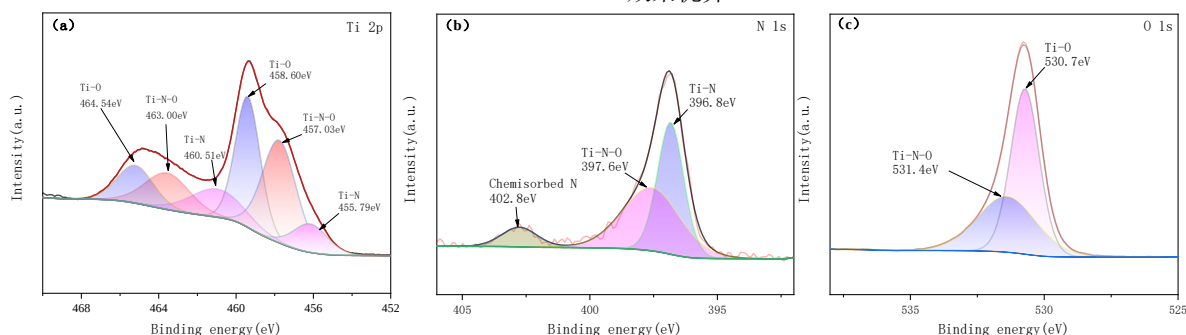


图 1 溅射深度为 10nm 处氮化钛的 XPS

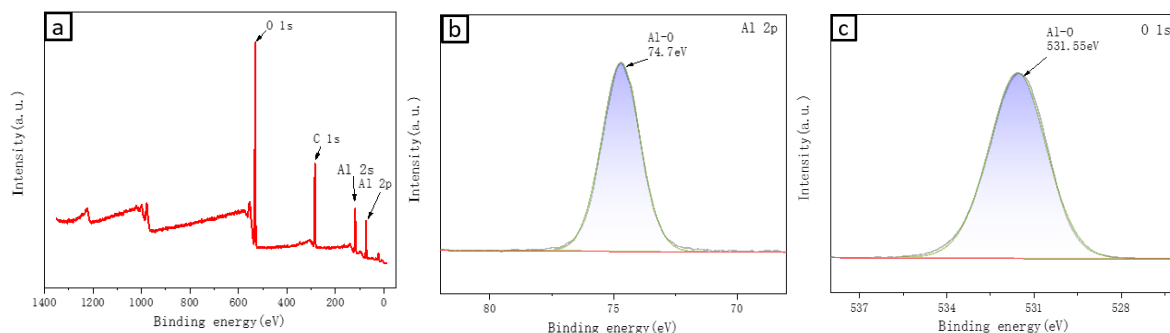


图 2 氧化铝表面的 XPS

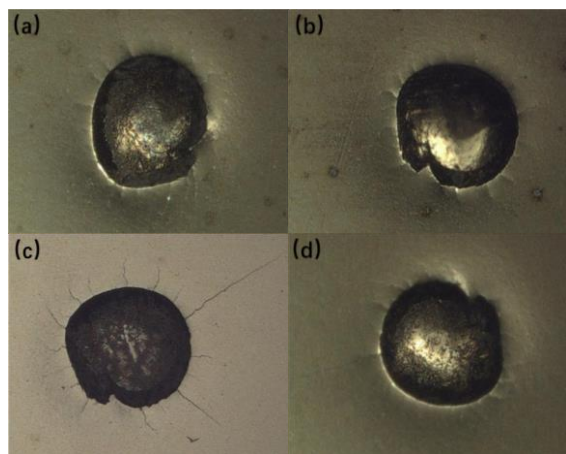


图3 不同层结构涂层的结合力

2.3 摩擦磨损

图4(a)是不同涂层在相同加载力下的摩擦磨损数据图。从图中可以看出,在多种层结构的多层纳米涂层中,NT/A型涂层表现出最优异的摩擦磨损性能。具体而言,N型涂层的摩擦磨损系数曲线整体优于W型涂层,而T/A型涂层的摩擦磨损系数曲线则显著优于A/T型涂层。图4(b)是不同涂层在相同加载力下的平均摩擦系数数据。其中,NT/A、WT/A、WA/T、NA/T型和无涂层的平均摩擦系数分别为0.78、1.19、1.33、1.57和1.02。这些结果表明,涂层的层结构设计对其摩擦磨损性能具有重要影响。

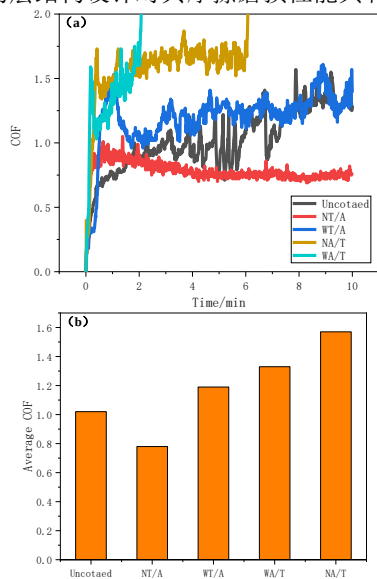


图4 样品的摩擦系数曲线和平均摩擦系数

图5是样品在摩擦磨损实验后磨痕区域的SEM图像和EDS分析结果。在图5(a)中可以看到,划痕底部存在TiN的富集区域,表明在涂层破裂后,形成的氮化钛颗粒参与摩擦副运动,并在摩擦表面形成一层保护性阻挡层,有效抑制了Cu球的黏结磨损和扩散作用。这一发现与Musschoot等人^[15]研究结果一致,其研究表明TiN在阻止铜的扩散方面具有显著效果。相比之下,氧化铝在划痕区域明显被Cu带走。

这是由于氧化铝在大气中与铜摩擦时,铜在氧化过程中发生了黏结磨损,这与Hiratsuka等人^[16]的研究一致。

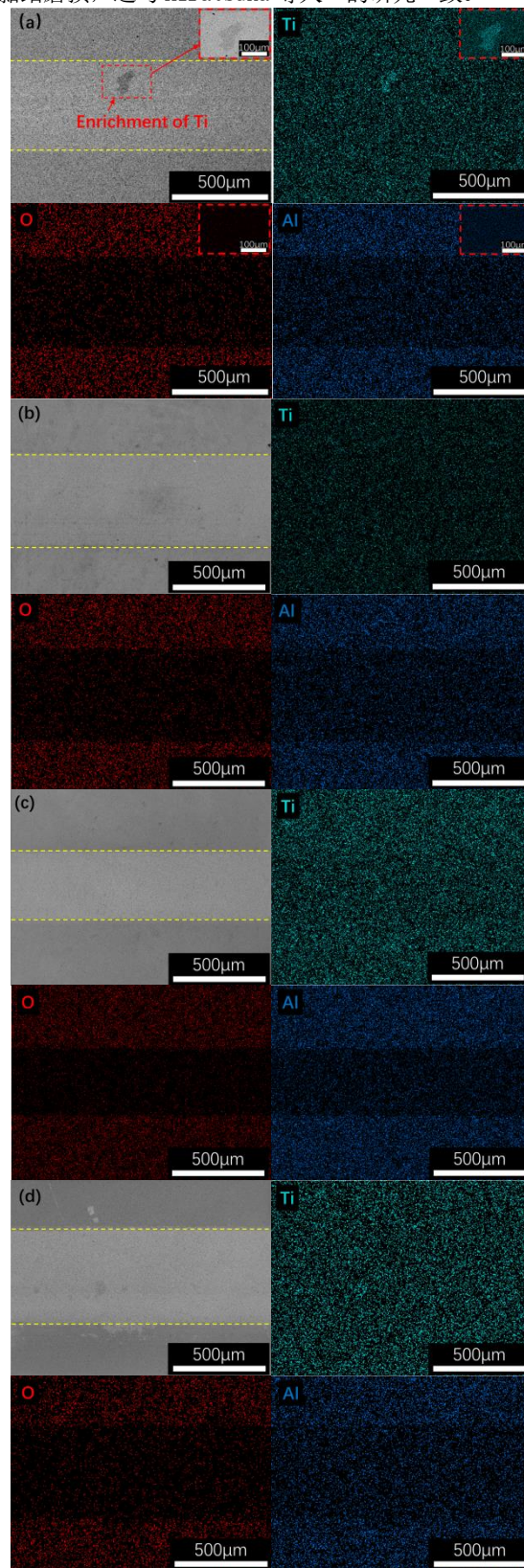


图5 样品的SEM和EDS照片

在摩擦磨损过程中, 多层纳米涂层的表层材料会被“切除”, 随后剩余的多层纳米涂层结构参与铜球与基体之间的摩擦磨损, 并逐渐形成稳定的摩擦层。对于 N 型结构, 其外层薄的层结构, 在初始磨损阶段被完全去除, 随后内层涂层参与磨损并形成稳定的摩擦层。对于 W 型结构, 其最外层为较厚的层结构, 在初始磨损阶段因剧烈摩擦而率先被破坏, 而内层较薄的层结构在稳定磨损阶段难以形成稳定的摩擦膜, 因此 W 型结构涂层的摩擦系数曲线波动大于 N 型结构涂层。

3 结论

本研究设计并构建了四种具有不同层结构的多层纳米涂层体系, 首次采用原子层沉积技术 (ALD) 成功制备了氮化钛/氧化铝多层纳米涂层, 并通过摩擦磨损实验首次测得其关键性能数据。基于上述实验数据, 可得出如下结论:

(1) 采用 T-ALD 和 PE-ALD 的方法, 在 YG8 硬质合金刀片上分别成功制备了氧化铝和氮化钛涂层, 并进一步设计并制备了具有优异结合力的 TiN/ Al_2O_3 多层纳米结构涂层。

(2) NT/A 型结构的多层纳米涂层表现出最优异的耐磨性, 其平均摩擦系数是 0.78, 相较于无涂层基体提升了 23.53%。

基金项目: 湖南省教育厅重点项目 (22A0346)。

【参考文献】

- [1]Liu J, Jiang X, Zhu D. Electrochemical machining of multiple slots with low-frequency tool vibrations[J]. *Procedia CIRP*, 2016(42):799-803.
- [2]张勇斌, 严广和, 李建原, 等. 金刚石涂层微铣刀的铣削加工实验[J]. *中国机械工程*, 2020, 31(15):1772-1777.
- [3]B. Bouaouina, A. Besnard, S. E. Abaidia, F. Haid, Residual stress, mechanical and microstructure properties of multilayer $\text{Mo}_2\text{N}/\text{CrN}$ coating produced by RF magnetron discharge[J]. *App. Sur. Sci*, 2017(395):117-121.
- [4]Taous Doria Atmani, Mohammed-Said Bouamerene, Mohammed Gaceb, Corinne Nouveau, Hamid Aknouche. Improvement of the tribological behavior of TiN/CrN multilayer coatings by modulation wavelength variation[J]. *Tribology International*, 2024(192):109226.
- [5]Muhammad Usman, Zhifeng Zhou, Abdul Wasy Zia, Kwok Yan Li. Designing hydrogen-free diamond like multilayer carbon coatings for superior mechanical and tribological performance[J]. *Tribology International*, 2024(192):109211.
- [6]C. K. Gao, J. Y. Yan, L. Dong, D. J. Li. Influence of Al_2O_3 layer thickness on high-temperature stability of TiAlN/ Al_2O_3 multilayers[J]. *Applied Surface Science*, 2013(285):287-292.
- [7]ANDERS A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching[J]. *Thin Solid films*, 2010, 518(15):4087-4090.
- [8]卞凯, 唐思文, 王睿, 等. 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 多层涂层的低温制备及其性能 [J]. *中国表面工程*, 2022, 35(3):246-253.
- [9]Chenhui Wang, Wenjing Lu, Qinzhi Lai, Pengcheng Xu, Huamin Zhang, and Xianfeng Li. A TiN Nanorod Array 3D Hierarchical Composite Electrode for Ultrahigh-Power-Density Bromine-Based Flow Batteries[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(46):1904690.
- [10]SuWan Plaipichit, Surawut Wicharn, Sirirat Champasee, Thitiporn Kaewyou, Puttita Padthaisong, Chamnan Promjantuk, Watchara Chao-moo, Tossaporn Lertvanithphol, Viyapol Patthanasettakul, Mati Horprathum, Hideki Nakajima, Saksorn Limwicheam. Preparation of TiN nanorods for SERS substrate by controlling pulse frequency of high power impulse magnetron sputtering[J]. *Optik*, 2022(271):170081.
- [11]Alireza M. Kia, Jan Speulmanns, Sascha Bönhardt, Jennifer Emara, Kati Kühnel, Nora Haufe, Wenke Weinreich. Spectroscopic analysis of ultra-thin TiN as a diffusion barrier for lithium-ion batteries by ToF-SIMS, XPS, and EELS[J]. *Applied Surface Science*, 2021(564):150457.
- [12]Y. L. Yan, M. A. Helfand, C. R. Clayton. Evaluation of the effect of surface roughness on thin film thickness measurements using variable angle XPS[J]. *Applied Surface Science*, 1989, 37(4):395-405.
- [13]Zuo-Jun Jiao, Chi Yu, Xue-Mei Wang, Yong-Feng Zhou, Lian Guo, Yang Xia, Bo-Cheng Zhang, Rong-Chang Zheng. Corrosion resistance enhanced by an atomic layer deposited Al_2O_3 /micro-arc oxidation coating on magnesium alloy AZ31[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(3):5541-5551.
- [14]N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003(143):481-485.

[15]J. Musschoot, Q. Xie, D. Deduytsche, S. Van den Berghe, R. L. Van Meirhaeghe, C. Detavernier. Atomic layer deposition of titanium nitride from TDMAT precursor[J]. Microelectronic Engineering, 2009, 86(1): 72-77.

[16]K. Hiratsuka, A. Enomoto, T. Sasada, Friction

and wear of Al_2O_3 , ZrO_2 and SiO_2 rubbed against pure metals[J]. Wear, 1992, 153(2): 361-373.

作者简介：田程浩（2001—），男，硕士研究生，湖南省湘潭市，主要研究刀具及涂层制备与切削加工；通信作者：唐思文（1980—），男，博士，教授，湖南省湘潭市，博士生导师，主要研究方向为切削刀具与加工技术。