

溅射技术对 TiN 涂层结构和力学性能的影响

谷佳宾¹, 李建勇¹, 李刘合², 金杰^{1*}, 张海鹏^{3,4}

(1. 北京交通大学 a. 机械与电子控制工程学院 b. 载运工具先进制造与测控技术教育部重点实验室 北京 100044; 2. 北京航空航天大学 机械工程及自动化学院, 北京 100191; 3. 洛阳轴承研究所有限公司, 河南 洛阳 471039; 4. 河南省高性能轴承技术重点实验室, 河南 洛阳 471039)

摘要: **目的** 沉积条件对 TiN 涂层的组织结构和力学性能有着至关重要的影响, 而溅射技术又决定了涂层的沉积条件, 探究不同溅射技术对 TiN 涂层的微观组织结构和性能的影响, 提高 TiN 涂层的力学性能和高温摩擦磨损性能。**方法** 采用不同的溅射技术 (dcMS、HiPMS、Hybrid) 在 M2 高速钢表面沉积 TiN 涂层, 利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、 $\sin^2\psi$ 法、纳米压痕仪、洛氏压痕法、划痕法和 CSM 球盘式摩擦试验机分别测试了 TiN 涂层的组织结构特征、沉积速率、残余应力、纳米硬度、膜基结合力和高温摩擦磨损性能。**结果** 不同溅射技术制备的 TiN 涂层均为柱状晶结构和 TiN (111) 择优取向。HiPMS-TiN 涂层具有最高的纳米硬度 (29.7 GPa) 和最低的膜基结合力 (HF2), 而 Hybrid-TiN 涂层呈现出最小的残余应力、高沉积速率和高膜基结合力, 其膜基结合力达到 HF1 级, 临界载荷 (L_{c2}) 达到 82.5 N。不同溅射技术制备的 TiN 涂层的摩擦因数均随着温度的升高而降低, 在 500 °C 时, TiN 涂层的摩擦因数约为 0.53。TiN 涂层的磨损率随着温度的升高而升高, 在不同温度下, Hybrid-TiN 涂层均呈现出最低的磨损率。**结论** 溅射技术对 TiN 涂层的组织结构和力学性能有着重要影响, Hybrid-TiN 涂层呈现出最优的综合力学性能和高温摩擦磨损性能。

关键词: 磁控溅射; Hybrid; TiN 涂层; 微观组织结构; 力学性能; 高温摩擦磨损性能

中图分类号: TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)09-0160-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.09.012

Effect of Sputtering Technology on Microstructure and Mechanical Properties of TiN Coatings

GU Jia-bin¹, LI Jian-yong¹, LI Liu-he², JIN Jie^{1*}, ZHANG Hai-peng^{3,4}

(1. a. College of Mechanical, Electronic and Control Engineering, b. Key Laboratory of Vehicle Advanced Manufacturing, Measuring and Control Technology, Ministry of Education, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 2. College of Mechanical Engineering and Automation, Beihang University, Beijing 100191, China; 3. Luoyang Bearing Research Institute Co., Ltd., Henan Luoyang 471039, China; 4. Henan Key Laboratory of High Performance Bearing Technology, Henan Luoyang 471039, China)

收稿日期: 2022-09-02; 修订日期: 2022-10-28

Received: 2022-09-02; Revised: 2022-10-28

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (2023JBMC018, 2019RC017)

Fund: Fundamental Research Funds for the Central Universities (2023JBMC018, 2019RC017)

引文格式: 谷佳宾, 李建勇, 李刘合, 等. 溅射技术对 TiN 涂层结构和力学性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 160-169.

GU Jia-bin, LI Jian-yong, LI Liu-he, et al. Effect of Sputtering Technology on Microstructure and Mechanical Properties of TiN Coatings[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 160-169.

ABSTRACT: The microstructure properties of TiN coating are mainly affected by the deposition conditions, which in turn are affected by the sputtering technology. The proper use of the sputtering technology allows to control the state of ion bombardment during coating growth and tailors the crystal structure, thereby improving the properties of TiN coating. Therefore, TiN coatings were deposited on the M2 high-speed steel by different sputtering technologies (dcMS, HiPMS, and Hybrid) in this work. The effects of different sputtering technologies on the microstructure, mechanical properties, and high temperature wear properties of TiN coatings were investigated.

Before coating preparation, the $\phi 40$ mm \times 5 mm M2 high speed steel substrate was mechanically polished. The polished substrate was ultrasonically cleaned in ethanol, acetone, and isopropanol sequentially to remove residues on the surface. To improve the adhesion strength between coating and substrate, the M2 high speed steel substrate was etched by applying an intermediate frequency pulse bias (-650 V) with a frequency of 250 kHz, and a 200 nm Ti buffer layer was prepared by dcMS technology. Then, TiN coatings were prepared by different sputtering technologies such as dcMS, HiPIMS, and Hybrid, respectively, in which the average power of Ti targets was always 4.5 kW. During coating deposition, a negative DC bias of -100 V was applied to the substrate. The workpiece holder always maintained the mode of revolution and rotation.

The cross-sectional morphology and thickness of the coatings were measured by scanning electron microscopy (SEM, Zeiss Supra 55). The composition of the coatings was analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS). The phase and crystalline structure of the coatings were characterized by X-ray diffraction (XRD, D/Max 2500). The residual stress of the coatings was analyzed by the $\sin^2\psi$ method. The nanohardness of the coatings was measured by a nanoindenter (Nano-Indenter G200, Agilent). The adhesion of the coatings was evaluated through Rockwell C indentation test and scratch test. The high temperature wear properties of the coatings were tested on a ball-on-disk friction tester (CSM-Instruments, Peseux), and the test temperature was set at 25 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$, and 500 $^{\circ}\text{C}$, respectively. After the high temperature wear test, the cross-sectional profile of the wear tracks was analyzed by a surface profilometer (Infinite Focus Alicona, Austria), and the wear rates of the coatings were calculated.

The TiN coatings prepared by different sputtering technologies all exhibit columnar crystal structures and a preferred orientation at TiN (111). The HiPIMS-TiN coatings have high density, residual stress, and nanohardness. The highest hardness of HiPIMS-TiN coatings reaches 29.7 GPa. The dcMS-TiN coatings show high adhesion with a critical load L_{c3} of 100 N. The Hybrid-TiN coatings exhibit the lowest residual stress, high deposition rate, and high adhesion. The adhesion of the Hybrid-TiN coating reaches HF1 level, and the critical load L_{c2} is about 82.5 N. The friction coefficient of TiN coatings prepared by different sputtering technologies decreases with increasing temperature. At 500 $^{\circ}\text{C}$, the friction coefficient of TiN coatings is about 0.53. However, the wear rate increases with increasing temperature. At different temperatures, the Hybrid-TiN coatings show the lowest wear rate. Sputtering technology plays a more significant role in improving the microstructure and mechanical properties of TiN coatings. Hybrid-TiN coatings exhibit the optimum comprehensive mechanical properties and high temperature wear properties.

KEY WORDS: magnetron sputtering; Hybrid; TiN coating; microstructure; mechanical properties; high temperature wear property

高功率脉冲磁控溅射 (HiPIMS) 是物理气相沉积中的一种新型磁控溅射技术^[1-3]。HiPIMS 放电的电流密度可达 3~4 A/cm², 峰值功率密度为 0.5~10 kW/cm², 基于高功率密度则等离子体密度也较高, 阴极靶周围的电子密度可达 10¹⁹ 个/m³, 相对于常规直流磁控溅射技术 (dcMS) 提高了 2 个数量级, 促使溅射材料的离化率大幅提高, 最高可达 90%^[4-5]。采用 HiPIMS 技术制备涂层时, 通过对离子的数量、方向及能量进行优化, 可显著提高涂层的致密度和光洁度^[6-7], 控制涂层的择优取向和微观组织结构^[8-9], 进而提高涂层的力学性能^[6-7,10]和电气性能^[11-12]。同时,

HiPIMS 技术的高离化特点也有利于提高涂层在复杂工件上沉积的均匀性^[13-14]、降低高质量涂层的沉积温度^[8,15]。

基于离子回吸效应^[16-17], HiPIMS 技术的沉积速率通常低于其他磁控溅射技术的沉积速率^[18-20], 这一直是限制 HiPIMS 技术商业应用的主要因素^[18]。例如, Helmersson 等^[21]研究发现, 在相同的平均功率下, 采用 HiPIMS 技术制备 Cr、Al、Ta、Zr 薄膜的沉积速率分别仅为 dcMS 技术的 29%、35%、22%、15%。Davis 等^[22]研究发现, 采用 HiPIMS 技术制备的 TiO₂ 薄膜的沉积速率比 dcMS 技术的低 4~7 倍。同时, 基

于高离化和薄膜生长过程中的高能离子轰击作用,薄膜易产生晶格缺陷,导致薄膜的残余压应力增大^[23]。Hovsepian 等^[20]采用 HiPIMS 技术沉积的 TiN 涂层(厚度约为 1 μm)的残余压应力高达-11.67 GPa。Machunze 等^[24]采用 HiPIMS 技术制备的 TiN 薄膜(厚度< 150 nm)的残余压应力高达-4~-5 GPa。

针对 HiPIMS 技术沉积速率低且所制备涂层的残余应力较大等问题,近些年新开发的 Hybrid (dcMS/HiPIMS)技术完美结合了 dcMS 和 HiPIMS 技术的优点,该技术既具备 dcMS 的高沉积速率和小残余应力的优点,同时还具备 HiPIMS 的高致密度和高硬度的优点^[25-27]。Greczynski 等^[25,28]采用 Hybrid 技术制备出硬度高且残余应力小的 TiAlN 涂层,并探究了离子辐照对涂层残余应力的影响。Hovsepian 等^[20]采用 Hybrid 技术制备了 TiN 涂层,并通过调整 HiPIMS 源的数量来控制等离子体的电离度,进而实现对涂层的微观组织结构、择优取向及残余应力的调控,将涂层的残余压应力控制在-0.22~-11.67 GPa 之间。Bobzin 等^[26]对比了 dcMS、HiPIMS 和 Hybrid 技术的等离子体放电特性,并采用 3 种不同的溅射技术制备了(Cr, Al)N 涂层,探究了不同溅射技术对(Cr, Al)N 涂层组织结构和力学性能的影响,发现采用 Hybrid 技术制备的涂层具有硬度高、沉积速率高和表面粗糙度低等特点。Tillmann 等^[27,29]采用 dcMS、HiPIMS 和 Hybrid 技术制备了 TiAlN 和 TiAlCN 涂层,并对比了不同溅射技术对 TiAlN 涂层微观组织结构性能的影响。研究发现,Hybrid 技术可以显著提高涂层的沉积速率,降低涂层的残余压应力。科研工作者对 Hybrid 技术的等离子体放电特性进行了大量研究,探究了不同溅射技术对多种涂层组织结构和力学性能的影响,但是较少对比研究不同溅射技术(dcMS、HiPIMS、Hybrid)对 TiN 涂层的微观组织结构、力学性能及高温摩擦性能的影响。

TiN 作为第 1 代硬质涂层,是目前应用最广泛的陶瓷涂层材料^[30-31],它具有硬度高、耐磨损、耐腐蚀、摩擦因数低、电阻率低、无毒等优异的综合性能,已在航空航天、汽车工业、机械加工、医疗器械、模具等领域得到广泛应用^[32-35]。为了进一步提升 TiN 涂层的力学性能,这里将采用不同溅射技术(dcMS、HiPIMS 和 Hybrid)制备 TiN 涂层,并探究不同的溅射技术对 TiN 涂层的微观组织结构、力学性能及高温摩擦磨损性能的影响。

1 实验

1.1 涂层制备

采用工业涂层沉积系统 CC800/9 (CemeCon AG) 制备 TiN 涂层,沉积系统安装了 6 个矩形 Ti 金属靶(99.9%, 550 mm×88 mm),如图 1 所示。阴极靶 3

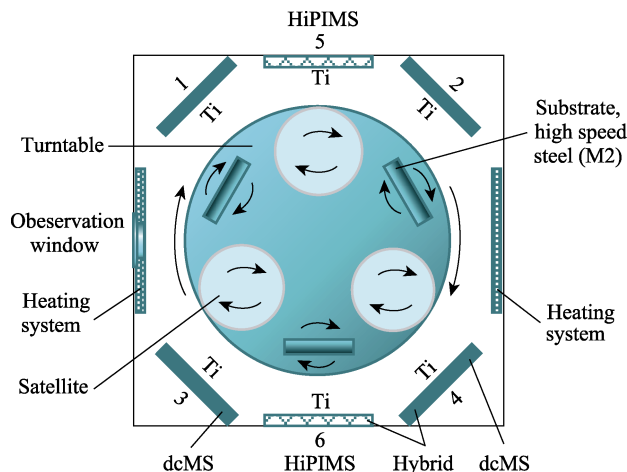


图 1 不同溅射技术沉积 TiN 涂层的设备示意图
Fig.1 Schematic diagram of the equipment for depositing TiN coatings by different sputtering technologies

和 4 在 dcMS 模式下运行,阴极靶 5 和 6 在 HiPIMS 模式下工作。在 Hybrid 模式中,分别使用 dcMS 模式的阴极靶 4 和 HiPIMS 模式的阴极靶 6。基体材料为 $\phi 40\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的 M2 高速钢。

在沉积涂层前,对 M2 高速钢基体进行机械抛光处理,达到镜面效果,基体的硬度为(60.4±0.2)HRC。将抛光后的基材依次在乙醇、丙酮和异丙醇中超声清洗,时间为 45 min,然后在保护气氛下烘干,以去除基材表面的残留物。将烘干后的基材固定在工件架上,抽真空至本底真空度小于 1 mPa,将腔体温度加热至 400 $^{\circ}\text{C}$,通入 Ar,使总气压恒定在 350 mPa。采用频率为 250 kHz 的中频脉冲偏压(-650 V)来辉光清洗基体,辉光清洗时间为 30 min。在制备 TiN 涂层前,先采用 dcMS 技术制备一层厚度为 200 nm 的 Ti 缓冲层,以提高涂层的结合强度。随后,分别采用 dcMS、HiPIMS、Hybrid 3 种溅射技术制备 TiN 涂层,其中 Ti 靶的平均功率均为 4.5 kW。采用 HiPIMS 模式时,将脉冲频率设置为 1 000 Hz,脉冲宽度设置为 100 μs 。在 TiN 涂层沉积过程中,通入 Ar 和 Kr 的流量分别设置为 180、120 sccm (sccm 表示在标准大气压、25 $^{\circ}\text{C}$ 下 1 mL/min 的流量),通过负反馈系统调整氮气流量,将工作气体的总气压控制在恒定的 350 mPa,氮气流量的变化范围为 75~95 sccm。沉积涂层过程中,在基材上施加-100 V 的直流负偏压,使工件架始终保持公转加自转模式,公转速度为 1 r/min,自转速度是公转速度的 2 倍。为了使制备的 TiN 涂层厚度都约为 3 μm ,采用不同溅射技术沉积 TiN 涂层的时间均不同。具体工艺参数如表 1 所示。

1.2 性能测试及组织观察

采用扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss Supra 55) 测试涂层的断面形貌和厚度。采用射线能谱分析仪 (EDS) 对涂层的成分进行分析。采用 X 射线衍射仪

表 1 dcMS、HiPIMS 和 Hybrid 技术沉积 TiN 涂层的工艺参数

Tab.1 Process parameters of TiN coatings deposited by dcMS, HiPIMS and Hybrid technologies

Process parameter	Deposition Technique		
	dcMS	HiPIMS	Hybrid
Argon flow/sccm	180	180	180
Krypton flow/sccm	120	120	120
Nitrogen flow/sccm	75-95	75-95	75-95
Temperature/℃	400	400	400
HiPIMS frequency/Hz		1 000	1 000
HiPIMS pulse width/μs		100	100
Bias voltage/V	100	100	100
Cathode target 3 power/kW	4.5		
Cathode target 4 power/kW	4.5		4.5
Cathode target 5 power/kW		4.5	
Cathode target 6 power/kW		4.5	4.5
Deposition time/s	24 100	47 900	36 900

(XRD) 分析涂层的相组成, XRD 的型号为 D/max 2500, X 射线源的靶材为 Cu ($\lambda=0.154\ 2\ \text{nm}$)。实验的基本参数设置: 扫描角度为 $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 扫描速度为 $1\ (^{\circ})/\text{min}$, 工作电压为 $40\ \text{V}$, 工作电流为 $40\ \text{mA}$ 。采用 $\sin^2\psi$ 法测试涂层的残余应力^[36], 样品的倾斜角 ψ 在 $-49^{\circ}\sim 49^{\circ}$ 内以 7° 的步长变化, 样品的旋转角度分别设定为 0° 和 180° 。根据 GB/T 25898—2010, 采用纳米压痕仪 (Nano Indenter G200) 测试涂层的纳米硬度, 测试方法为连续刚度法。为了减小基体对涂层硬度的影响, 压头的压入深度不超过涂层厚度的 10%, 每个样品选取有参考意义的测量点不低于 5 个, 硬度和弹性模量取其平均值。采用洛氏压痕法和划痕法测试涂层的结合强度。根据 VDI 3198 准则^[37], 使用 GNEHM-150 型洛氏硬度计, 载荷为 $1\ 471.5\ \text{N}$ 。通过扫描电镜观察压痕形貌, 以评价涂层的结合强度等级, 根据压痕处的裂纹和涂层的分层数量, 将洛氏压痕分为 HF1—6 等 6 个结合力等级。划痕测试依据 ASTM C1624 进行, 采用半径为 $200\ \mu\text{m}$ 的金刚石压头, 划痕长度为 $10\ \text{mm}$, 以 $10\ \text{mm}/\text{min}$ 的线速度将法

向力从 $0\ \text{N}$ 线性增加到 $100\ \text{N}$ 。涂层的高温摩擦磨损性能由球盘式摩擦试验机 (CSM-Instruments, Peseux) 测定, 载荷为 $2\ \text{N}$, 将直径为 $6\ \text{mm}$ 的 Al_2O_3 陶瓷球作为对磨球。摩擦方式为无润滑的干摩擦, 试验温度分别为 25 、 300 、 $500\ ^{\circ}\text{C}$, 滑动速度为 $0.1\ \text{m}/\text{s}$, 旋转半径为 $10\ \text{mm}$, 总滑行距离为 $157\ \text{m}$ 。在高温摩擦磨损测试后, 通过表面轮廓仪 (Infinite Focus Alicona, Austria) 随机测试磨痕上 6 处的横截面轮廓, 并计算磨痕面积的平均值, 通过积分计算得到涂层的磨损体积, 最后利用磨损体积、滑行距离和载荷计算涂层的磨损率。

2 结果及分析

2.1 溅射技术对 TiN 涂层的微观组织结构的影响

采用不同溅射技术制备的 TiN 涂层的断面形貌如图 2 所示, 在 dcMS、HiPIMS、Hybrid 模式下沉积的 TiN 涂层的厚度分别为 2.9 、 3.0 、 $3.1\ \mu\text{m}$ 。采用 dcMS 技术沉积的 TiN 涂层的断面形貌如图 2a 所示, 可以发现涂层为典型的柱状晶结构, 柱状晶的结构贯穿整个涂层, 其涂层相对于另外 2 个模式下沉积的 TiN 涂层更疏松, 且晶粒更粗大, 说明在涂层生长过程中, 晶粒的生长较独立, 晶粒间的相互扩散或迁移较少。采用 HiPIMS 技术沉积的 TiN 涂层的断面形貌如图 2b 所示, 可以发现涂层表现为柱状晶形貌, 但不太明显, 存在的柱状晶结构并未贯穿整个涂层, 呈现出柱状晶被打断的形貌, 晶粒之间的接触紧密, 涂层的致密度得到提升。这种现象可能是由于 HiPIMS 技术的离化率较高, 在施加相同偏压时 ($-100\ \text{V}$), 离子的轰击作用增强, 导致涂层在生长过程中原子的迁移率升高, 晶粒间的扩散较充分, 出现了重新形核结晶现象。采用 Hybrid 技术沉积的 TiN 涂层的断面形貌如图 2c 所示, 可以发现涂层呈现柱状晶结构, 且晶粒贯穿整个涂层, 相对于 dcMS 技术制备的 TiN 涂层, 其涂层的致密度更高。出现上述现象的原因是在 Hybrid 模式和 HiPIMS 模式中, HiPIMS 源的加入使金属离子通量得到大幅提升, 在偏压作用下, 离子轰击作

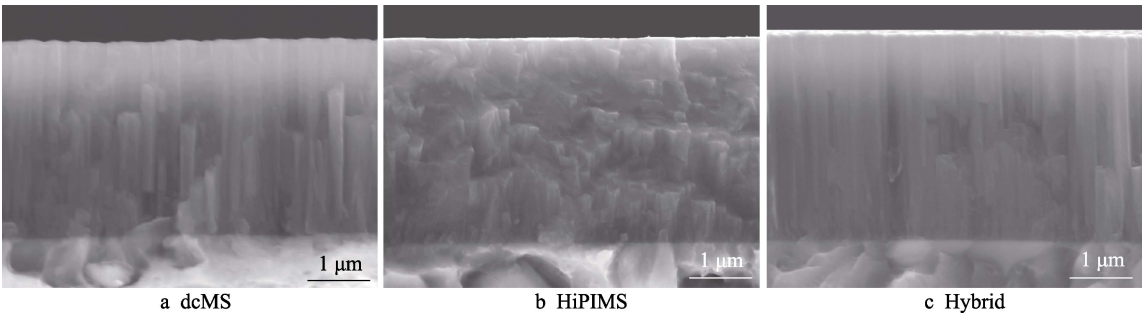


图 2 不同溅射技术制备的 TiN 涂层的断面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphologies of TiN coatings prepared by different sputtering technologies

用增强,涂层表面原子的迁移率得到提高,最终使涂层的致密度提高^[20],先前的研究也发现了类似的致密度提高现象^[20,26-27]。在平均功率相同时,采用 HiPIMS 技术的峰值功率密度最高,采用 dcMS 技术的峰值功率密度最低,使得采用 HiPIMS 技术制备的涂层最致密,而采用 dcMS 技术制备的涂层最疏松。采用不同溅射技术制备的 TiN 涂层均为金黄色, TiN 涂层的颜色与涂层的元素含量有着密切关系^[38]。采用 EDS 对涂层的元素含量进行了分析,发现不同溅射技术对 TiN 涂层的元素含量无明显影响, dcMS-TiN 涂层中 Ti 元素的原子数分数为 $(47.5 \pm 0.4)\%$, N 元素的原子数分数为 $(52.5 \pm 0.4)\%$, HiPIMS-TiN 涂层中 Ti 元素的原子数分数为 $(48.0 \pm 0.5)\%$, N 元素的原子数分数为 $(52 \pm 0.5)\%$, Hybrid-TiN 涂层中 Ti 元素的原子数分数为 $(47.1 \pm 0.6)\%$, N 元素的原子数分数为 $(52.9 \pm 0.6)\%$ 。TiN 涂层中 Ti 元素与 N 元素的含量较接近,这也是不同溅射技术制备的 TiN 涂层均为金黄色的原因。不同溅射技术沉积的 TiN 涂层的沉积速率如图 3 所示。在 dcMS 模式下制备 TiN 涂层的沉积速率最高,为 429.6 nm/h,在 HiPIMS 模式下制备 TiN 涂层的沉积速率最低,为 210.7 nm/h,而在 Hybrid 模式下的沉积速率介于前两者之间,为 299.5 nm/h。这说明 Hybrid 模式显著提高了 HiPIMS 模式的沉积速率。在 HiPIMS 模式下沉积速率较低的原因,一方面是 HiPIMS 阴极靶前的鞘层区域具有强轴向电场,导致低能量离子在强轴向电场的作用下被回吸到阴极靶表面;另一方面是气体原子的稀释效应^[17]。

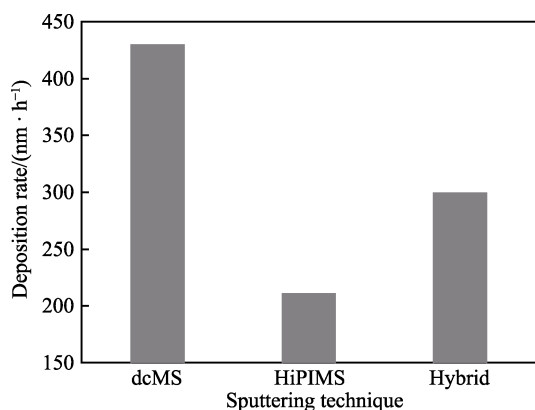


图 3 不同溅射技术制备的 TiN 涂层的沉积速率
Fig.3 Deposition rates of TiN coatings prepared by different sputtering technologies

采用不同溅射技术制备的 TiN 涂层的 X 射线衍射图谱如图 4 所示,标定了 TiN 和基材的衍射峰位。可以发现,采用不同溅射技术沉积的 TiN 涂层都表现为多晶结构,呈现 TiN (111)、TiN (200)、TiN (222) 的取向,且均表现出强烈的 TiN (111)择优取向。虽然不同溅射技术沉积的 TiN 涂层都表现出 TiN (111)的择优取向,但衍射强度发生了显著变化,为了更准确

地分析涂层的晶向变化趋势,对 TiN (111)衍射峰的织构系数 (T_c) 进行了计算。首先对 X 射线的衍射图谱进行归一化处理,之后再分别计算(111)、(200)、(220)和(222)峰的积分面积,最后用(111)峰的积分面积除以所有 TiN 峰的积分面积^[39-40]。通过计算可知,采用 dcMS 技术制备 TiN (111)的织构系数为 0.84,HiPIMS 的为 0.86,而 Hybrid 的仅为 0.71。在涂层的生长过程中,最佳取向取决于表面能与应变能竞争中产生的最低整体能量^[41]。在具有 fcc-NaCl 晶胞结构中,(200)晶向具有最小的表面能,而(111)晶向具有最小的应变能^[42]。通常在具有较大压应力的涂层中易形成(111)织构,这是因为(111)织构的形成遵循最小应变能模式^[18]。采用 HiPIMS 具有最高的(111)织构系数的原因是,在 HiPIMS 模式下等离子体具有高的等离子体密度和离子通量,相对于另外 2 种溅射模式,在相同的基体偏压下,涂层在生长过程中受到的轰击作用更强烈,涂层中积累的应变能与离子轰击成正比^[43],采用 HiPIMS 制备的涂层内积累的应变能最大,(111)晶向具有最小的应变能,所以遵循涂层整体最小能量原则,采用 HiPIMS 技术沉积的涂层表现出强的(111)择优取向。此外可以发现,在 HiPIMS 模式下, TiN 的衍射峰位相对于另外 2 种模式,向左发生了偏移。这是由于涂层在沉积过程中的轰击作用不仅影响应变能,也会对涂层的残余应力产生重要影响, TiN 的衍射峰向左偏移可能是涂层的残余压应力增大所致。

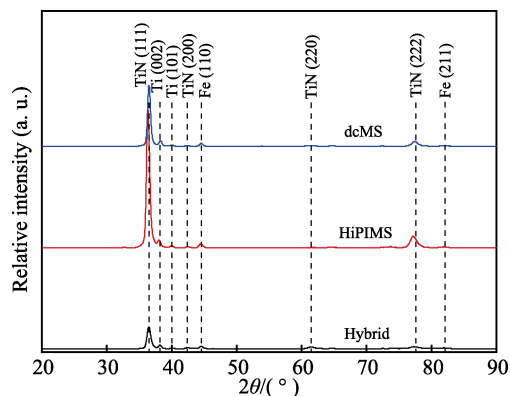


图 4 不同溅射技术制备的 TiN 涂层的 X 射线衍射图谱
Fig.4 XRD patterns of TiN coatings prepared by different sputtering technologies

2.2 溅射技术对 TiN 涂层力学性能的影响

为了分析 TiN 涂层的残余应力,采用 $\sin^2\psi$ 方法评估了 TiN 涂层的残余应力, TiN 涂层的残余应力测试结果如图 5 所示。可以发现,在 dcMS、HiPIMS、Hybrid 模式下沉积的 TiN 涂层的残余应力均为压应力,分别为 (-5.2 ± 0.3) 、 (-6.9 ± 0.5) 、 (-4.8 ± 0.2) GPa。在 HiPIMS 模式下沉积的 TiN 涂层具有最大的残余压应力,而在 Hybrid 模式下沉积的 TiN 涂层具有最小的残余压应力。在 HiPIMS 模式下,涂层具有最大的残

余压应力与 HiPIMS 放电过程中的电离率有关^[44], 强的离子轰击导致晶格畸变, 将会促使涂层内部的微应变水平升高, 特别是大量高价态的 Ti^{2+} 离子的轰击作用^[45]。Bobzin 等^[26]也发现, 在 HiPIMS 放电过程中, Me^{2+}/Me^{+} (二价金属离子/一价金属离子) 的离子数量比是 dcMS 模式的 20 倍, 这将大幅增加 HiPIMS 在放电过程中的离子轰击程度, 使得 HiPIMS 模式的残余压应力最大。Ghailane 等^[46]也研究发现, 在 HiPIMS 模式下沉积电的 TiN 涂层具有比 dcMS 更高的残余压应力。dcMS-TiN 涂层同样具有较大的残余压应力, 这是由于当施加的基体偏压超过某特定值 (约 50 eV^[47]) 时, 氮化物涂层受到高能惰性气体离子的轰击作用, 在晶格中引入多余的惰性气体原子, 额外的原子使得晶格体积膨胀, 导致晶格畸变, 形成了晶格缺陷, 从而使涂层的残余应力增大^[23,48]。Luo 等^[18]和 Tillmann 等^[27]发现, 在 Hybrid 模式下制备的 TiN 和 TiAlN 涂层的残余压应力都低于在 HiPIMS 模式下制备的 TiN 和 TiAlN 涂层。在 Hybrid 模式下沉积电的残余压应力减小的机理尚不完全清楚。推测可能是由于在 Hybrid 模式下高价态金属离子的数量降低, 导致离子轰击作用减弱, 使得涂层的残余压应力减小^[25-26]。

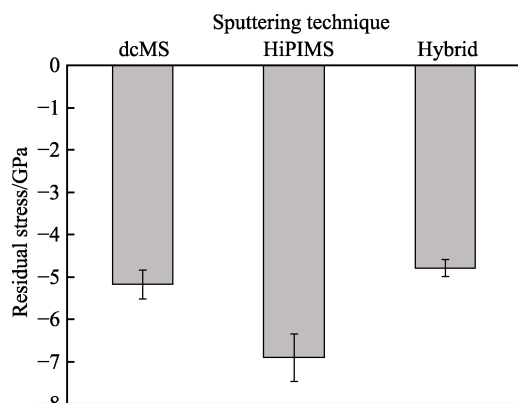


图 5 不同溅射技术制备 TiN 涂层的残余应力
Fig.5 Residual stress of TiN coatings prepared by different sputtering technologies

采用不同溅射技术制备的 TiN 涂层的硬度和弹性模量如图 6 所示。可以发现, dcMS-TiN 涂层具有最低的硬度和弹性模量, 分别为 (23 ± 0.8) GPa 和 (339.3 ± 8.4) GPa; HiPIMS-TiN 涂层具有最高的硬度和弹性模量, 分别为 (29.7 ± 1.1) GPa 和 (398 ± 13.5) GPa; Hybrid-TiN 涂层的硬度和弹性模量分别为 (23.5 ± 0.9) GPa 和 (377.5 ± 10.7) GPa。HiPIMS 涂层的硬度高可能是由于在 HiPIMS 放电过程中峰值功率密度最高, 导致其具有高的等离子体密度、电离率、高价金属离子通量及离子能量, 这使得涂层在沉积过程中的离子轰击作用增强, 晶格畸变增强, 涂层的微应变水平升高^[25], 残余压应力增大 (图 5), 从而提高了 HiPIMS-TiN 涂层的硬度。HiPIMS-TiN 涂层硬度高的另一个原因可能是 HiPIMS-TiN 涂层具有致密的组织结构 (图 2b)。

Hybrid-TiN 涂层的硬度略高于 dcMS-TiN 涂层, 这可能是因它具有较小的晶粒尺寸和更致密的晶体结构。Hybrid-TiN 涂层的硬度仅略高于 dcMS-TiN 涂层, 这可能是因 Hybrid-TiN 涂层具有最小的残余压应力 (图 5), 导致其硬度未显著提高。

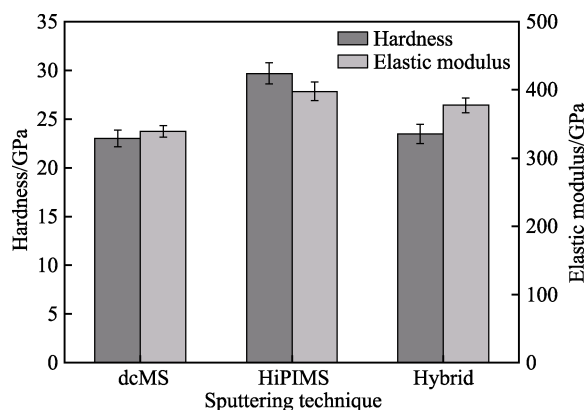


图 6 不同溅射技术制备的 TiN 涂层的硬度和弹性模量
Fig.6 Hardness and elastic modulus of TiN coatings prepared by different sputtering technologies

采用不同溅射技术制备的 TiN 涂层的临界载荷和划痕形貌如图 7—8 所示。其中, 将 L_{c2} 定义为与膜层裂纹相关的膜层结合失效/划痕边缘膜层首次出现部分剥落时的临界载荷; 将 L_{c3} 定义为划痕内部膜层首次出现月牙状剥落时的临界载荷, 且剥落程度为贯穿划痕^[49-50]。可以发现, dcMS-TiN 涂层具有最高的临界载荷, L_{c2} 、 L_{c3} 分别为 (81.5 ± 0.2) 、100 N; HiPIMS-TiN 涂层的临界载荷 L_{c2} 、 L_{c3} 分别为 (72.9 ± 3.5) 、 (87.0 ± 0.3) N; Hybrid-TiN 涂层的临界载荷 L_{c2} 和 L_{c3} 分别为 (82.5 ± 3.5) 、 (96.6 ± 0.6) N。实际上, dcMS-TiN 涂层的 L_{c3} 并非只有 100 N, 通过多次测量发现, dcMS-TiN 的 L_{c3} 均超过了划痕仪的最大量程, 且通过划痕形貌也可发现, 在载荷为 100 N 时, TiN 涂层与基体结合完好, 如图 8 所示。采用不同溅射技术沉积的 TiN 涂层, 在临界载荷 L_{c2} 处都具有类似的破坏机制 (恢复性剥落^[51]), 在划痕边缘一侧或者两侧的膜层出现了部分剥落现象, 这是由压头划过涂层发生弹性恢复与基材发生塑性变形不匹配所致。在临界载荷 L_{c3} 处, HiPIMS-TiN 涂层在划痕内部出现大面积剥落现象, 且贯穿整个划痕, 属于典型的黏附失效。Hybrid-TiN 涂层出现了类似月牙状的剥落现象。采用不同溅射技术制备的 TiN 涂层的临界载荷表现出差异的原因可能是残余应力在涂层与基材之间的黏附性不同。先前的研究发现, 随着残余压应力的增加, 膜基结合力将会降低, 压缩剥落机制成为涂层剥落的主要破坏机制^[51-52]。然而, Skordaris 等^[53]研究发现, 在膜层中存在一定的残余压应力 ($-2 \sim -5$ GPa), 有利于改善膜层的内聚力, 抑制膜层中裂纹的扩展。当残余压应力超过某临界值时, 涂层易发生屈曲现象, 涂层与基体之间会出现分层, 甚至从基体表面剥

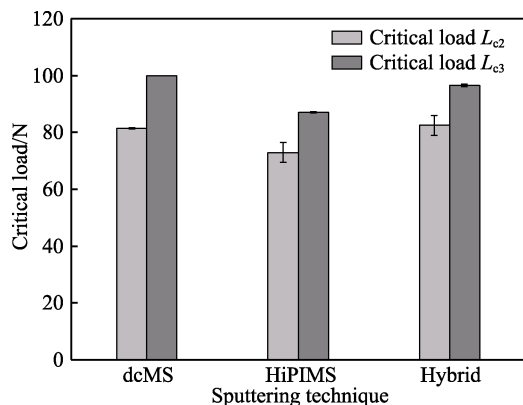


图 7 不同溅射技术制备的 TiN 涂层的临界载荷 L_{c2} 和 L_{c3}
Fig.7 Critical loads L_{c2} and L_{c3} of TiN coatings prepared by different sputtering technologies

落, 导致涂层的结合力下降^[54-55]。HiPIMS-TiN 涂层的残余应力过高, 可能是其膜基结合力下降的原因之一。dcMS-TiN 和 Hybrid-TiN 具有相对较低的残余应力, 使得膜层获得了优异的膜基结合力。在 Rockwell C 测试中也观察到类似趋势, 如图 9 所示。将 Rockwell C 压痕的放大显微照片用于分析涂层的破坏机制。dcMS-TiN 和 Hybrid-TiN 涂层都具有较高的结合力, 达到了 HF1 级, 在压痕周围未出现涂层分层和脱落现象, 只观察到径向裂纹。这是由于在加载过程中, 基体材料的弹塑性变形促使其周围形成了拉应力区域, 导致裂纹萌生和扩展, 这种破坏机制属于内聚力破坏机制。HiPIMS-TiN 涂层同样具有较好的结合力, 但是在压痕周围既出现了径向裂纹, 也出现了少量涂

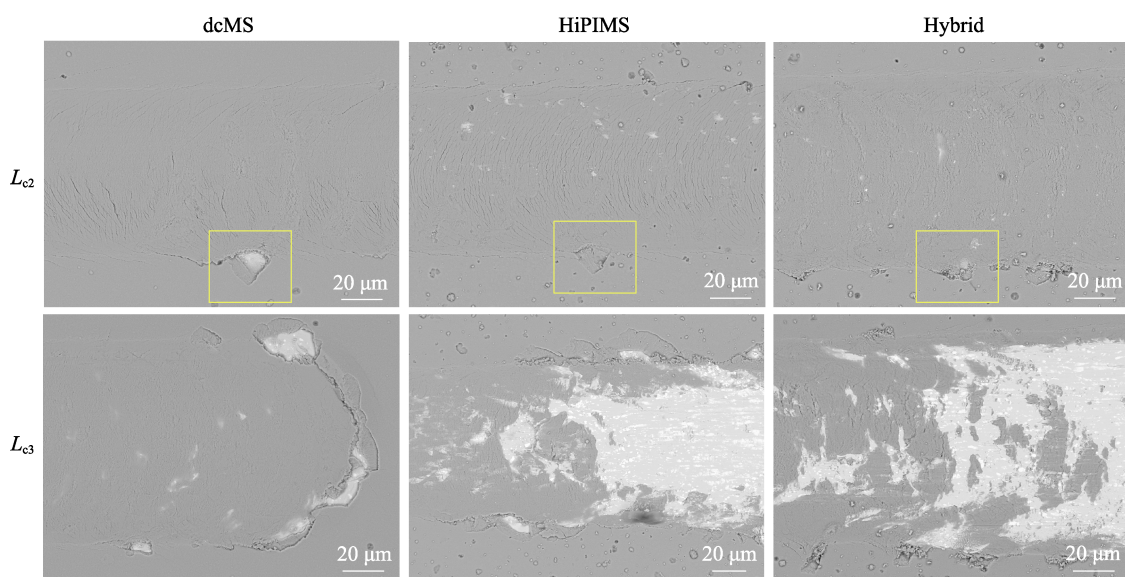


图 8 不同溅射技术制备的 TiN 涂层的划痕形貌
Fig.8 Scratch morphologies of TiN coatings prepared by different sputtering technologies

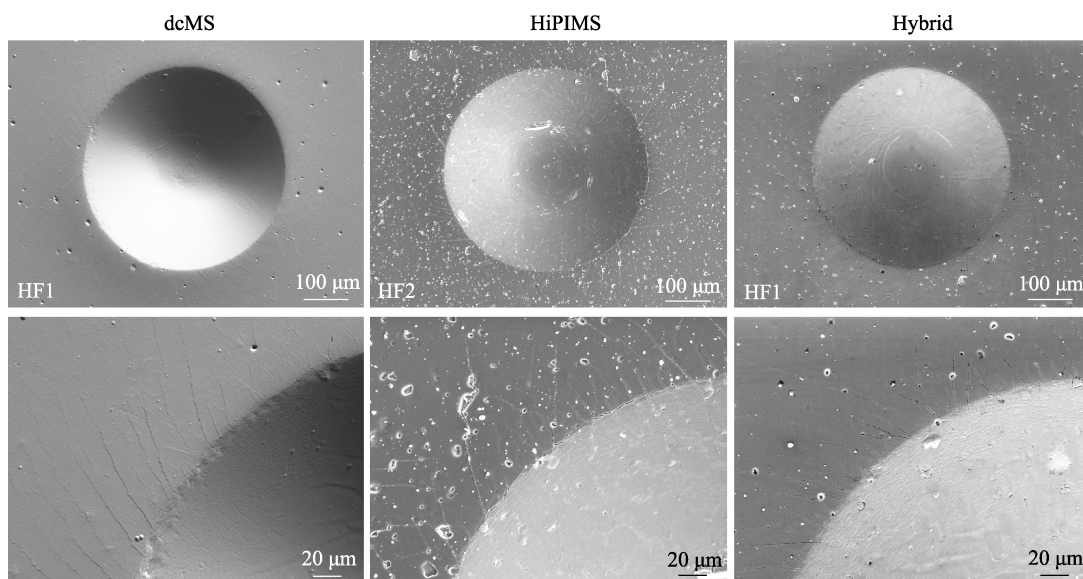


图 9 不同溅射技术制备的 TiN 涂层的压痕形貌
Fig.9 Indentation morphologies of TiN coatings prepared by different sputtering technologies

层脱落现象,这是内聚力失效和黏附力失效的综合结果,其结合力达到 HF2 级。涂层的硬度也是影响涂层结合力的重要因素,硬度过高可能导致涂层与基体之间出现应变失配,从而降低涂层的结合力^[56]。由此可见,dcMS-TiN 与 Hybrid-TiN 涂层的失效机理相似可归因于它们具有相近的残余应力和硬度。HiPIMS-TiN 涂层的结合力稍差,一方面可能是因它具有过高的残余应力,另一方面可能是因它具有高硬度,导致涂层与基体之间出现应变失配。

2.3 溅射技术对 TiN 涂层摩擦性能的影响

采用不同溅射技术制备的 TiN 涂层在不同温度下的摩擦因数如图 10 所示。可以发现,随着温度的升高,TiN 涂层的摩擦因数逐渐降低。在室温下,TiN 涂层的摩擦因数约为 0.95。在 300 °C 下,TiN 涂层的摩擦因数约为 0.67。在 500 °C 下,TiN 涂层的摩擦因数达到最低值,约为 0.53。摩擦因数随温度的升高而降低的原因可能是,在高温磨损过程中涂层表面发生了氧化,形成了具有润滑作用的 TiO_x ^[57-58],在先前的 TiN 涂层高温摩擦行为研究中(200 °C 和 300 °C)发现了 TiN 涂层的氧化现象^[58-59]。涂层的软化也可能是其高温摩擦因数降低的原因之一^[60-61]。在不同温度下,溅射技术对 TiN 涂层摩擦因数的影响不明显,这可能是因溅射技术并未改变涂层的材料体系和元素含量。

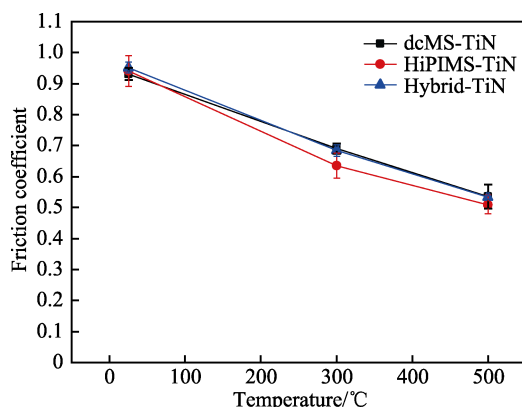


图 10 不同溅射技术制备的 TiN 涂层在不同温度下的摩擦因数

Fig.10 Friction coefficients of TiN coatings prepared by different sputtering technologies at different temperature

采用不同溅射技术制备的 TiN 涂层在不同温度下的磨损率如图 11 所示。可以发现,TiN 涂层的磨损率随着温度的升高而升高,这一方面是由于涂层的硬度随着温度的升高而降低,导致涂层的磨损率不断升高^[60-61];另一方面,TiN 涂层在高温条件下的氧化行为导致涂层内部出现多孔的疏松结构^[62],影响了涂层的磨损机理,使得涂层呈现出更高的磨损率^[62-64]。dcMS-TiN 涂层在不同温度下都具有最高的磨损率,这可能是由于 dcMS-TiN 涂层具有明显的柱状晶结构,且柱状晶之间弱的结合可能导致涂层在磨损过程中易

发生开裂和剥落现象,进而使 dcMS-TiN 涂层呈现出最高的磨损率。Hybrid-TiN 涂层在不同温度下都具有最低的磨损率,在室温下为 $7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。这可能是在 Hybrid-TiN 涂层的硬度高、膜基结合力高及致密的微观结构的共同影响下,涂层的耐磨性能得到显著提升。

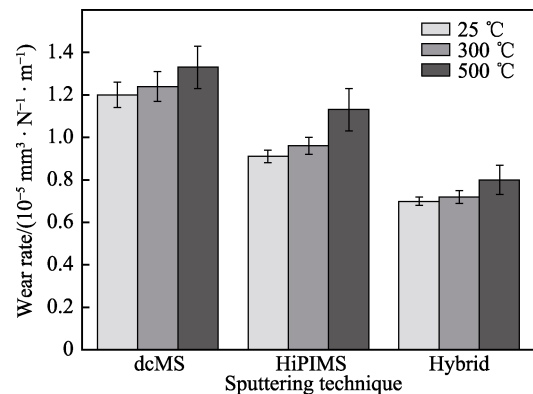


图 11 不同溅射技术制备的 TiN 涂层在不同温度下的磨损率

Fig.11 Wear rates of TiN coatings prepared by different sputtering technologies at different temperature

3 结论

1) 采用不同溅射技术制备的 TiN 涂层均呈现出柱状晶结构,且具有强的 TiN-(111)择优取向。

2) 采用 HiPIMS 制备的 TiN 涂层呈现出高致密度、高残余应力 ($-6.9 \text{ GPa} \pm 0.5 \text{ GPa}$) 和高纳米硬度 ($29.7 \text{ GPa} \pm 1.1 \text{ GPa}$),但具有较差的膜基结合力 (HF2)。相较于 HiPIMS 技术,采用 Hybrid 技术可降低涂层的残余应力,提高涂层的沉积速率和膜基结合力 (HF1)。采用 dcMS 制备的 TiN 涂层表现出最高的膜基结合力,其临界载荷 L_{c3} 大于 100 N。

3) TiN 涂层的摩擦因数随着温度的升高而降低,在 500 °C 时,TiN 涂层的摩擦因数约为 0.53。TiN 涂层的磨损率随着温度的升高而升高,在不同温度下,dcMS-TiN 涂层都具有最高的磨损率。Hybrid-TiN 涂层具有最低的磨损率,在室温下最低磨损率为 $7 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。溅射技术对 TiN 涂层的微观组织结构和力学性能有着重要影响,采用 Hybrid 溅射技术制备的 TiN 涂层呈现出最优的综合力学性能和高温摩擦磨损性能。

参考文献:

- [1] LUNDIN D, SARAKINOS K. An Introduction to Thin Film Processing Using High-Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. Journal of Materials Research, 2012, 27(5): 780-792.

- [2] SARA KINOS K, ALAMI J, KONSTANTINIDIS S. High Power Pulsed Magnetron Sputtering: A Review on Scientific and Engineering State of the Art[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(11): 1661-1684.
- [3] KOUZNETSOV V, MACÁK K, SCHNEIDER J M, et al. A Novel Pulsed Magnetron Sputter Technique Utilizing very High Target Power Densities[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 122(2/3): 290-293.
- [4] GUDMUNDSSON J T, BRENNING N, LUNDIN D, et al. High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharge[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2012, 30(3): 030801.
- [5] BOHLMARK J, ALAMI J, CHRISTOU C, et al. Ionization of Sputtered Metals in High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2005, 23(1): 18-22.
- [6] SAMUELSSON M, LUNDIN D, JENSEN J, et al. On the Film Density Using High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(2): 591-596.
- [7] LATTEMANN M, HELMERSSON U, GREENE J E. Fully Dense, Non-Faceted 111-Textured High Power Impulse Magnetron Sputtering TiN Films Grown in the Absence of Substrate Heating and Bias[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(21): 5978-5980.
- [8] AIJAZ A, JI Yu-xia, MONTERO J, et al. Low-Temperature Synthesis of Thermochromic Vanadium Dioxide Thin Films by Reactive High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 149: 137-144.
- [9] CEMIN F, TSUKAMOTO M, KERAUDY J, et al. Low-Energy Ion Irradiation in HiPIMS to Enable Anatase TiO₂ Selective Growth[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2018, 51(23): 235301.
- [10] MA Quan-sheng, LI Liu-he, XU Ye, et al. Effect of Bias Voltage on TiAlSiN Nanocomposite Coatings Deposited by HiPIMS[J]. Applied Surface Science, 2017, 392: 826-833.
- [11] CEMIN F, LUNDIN D, CAMMILLERI D, et al. Low Electrical Resistivity in Thin and Ultrathin Copper Layers Grown by High Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2016, 34(5): 051506.
- [12] JABLONKA L, RIEKEHR L, ZHANG Z, et al. Highly Conductive Ultrathin Co Films by High-Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. Applied Physics Letters, 2018, 112(4): 043103.
- [13] ALAMI J, PERSSON P O Å, MUSIC D, et al. Ion-Assisted Physical Vapor Deposition for Enhanced Film Properties on Nonflat Surfaces[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2005, 23(2): 278-280.
- [14] SHIMIZU T, KOMIYA H, WATANABE T, et al. HIPIMS Deposition of TiAlN Films on Inner Wall of Micro-Dies and Its Applicability in Micro-Sheet Metal Forming[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 250: 44-51.
- [15] WALLIN E, SELINDER T I, ELFWING M, et al. Synthesis of A-Al₂O₃ Thin Films Using Reactive High-Power Impulse Magnetron Sputtering[J]. EPL (Europhysics Letters), 2008, 82(3): 36002.
- [16] CHRISTIE D J. Target Material Pathways Model for High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2005, 23(2): 330-335.
- [17] BRENNING N, HUO C, LUNDIN D, et al. Understanding Deposition Rate Loss in High Power Impulse Magnetron Sputtering: I. Ionization-Driven Electric Fields[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2012, 21(2): 025005.
- [18] LUO Q, YANG S, COOKE K E. Hybrid HIPIMS and DC Magnetron Sputtering Deposition of TiN Coatings: Deposition Rate, Structure and Tribological Properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 236: 13-21.
- [19] EMMERLICH J, MRÁZ S, SNYDERS R, et al. The Physical Reason for the Apparently Low Deposition Rate during High-Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. Vacuum, 2008, 82(8): 867-870.
- [20] HOVSEPIAN P E, SUGUMARAN A A, PURANDARE Y, et al. Effect of the Degree of High Power Impulse Magnetron Sputtering Utilisation on the Structure and Properties of TiN Films[J]. Thin Solid Films, 2014, 562: 132-139.
- [21] HELMERSSON U, LATTEMANN M, ALAMI J, et al. High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharges and Thin Film Growth: A Brief Review[C]// Proceedings of 48th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coater. Denver CO, 2005: 458-464.
- [22] DAVIS J, SPROUL W, CHRISTIE D, et al. High Power Pulse Reactive Sputtering of TiO₂[C]// Proceedings of 47th Annual Technical Conference Proceedings of the Society of Vacuum Coaters Dallas, TX, 2004: 215-218.
- [23] CEMIN F, ABADIAS G, MINEA T, et al. Tuning High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharge and Substrate Bias Conditions to Reduce the Intrinsic Stress of TiN Thin Films[J]. Thin Solid Films, 2019, 688: 137335.
- [24] MACHUNZE R, EHIASARIAN A P, TICHELAR F D, et al. Stress and Texture in HIPIMS TiN Thin Films[J]. Thin Solid Films, 2009, 518(5): 1561-1565.
- [25] GRECZYNSKI G, LU J, JOHANSSON M P, et al. Role of Tiⁿ⁺ and Alⁿ⁺ Ion Irradiation (n=1, 2) during Ti_{1-x}Al_xN Alloy Film Growth in a Hybrid HIPIMS/Magnetron Mode[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(19/20): 4202-4211.
- [26] BOBZIN K, BRÖGELMANN T, KRUPPE N C, et al. Influence of DCMS and HPPMS in a DCMS/HPPMS Hybrid Process on Plasma and Coating Properties[J]. Thin Solid Films, 2016, 620: 188-196.
- [27] TILLMANN W, GRISALES D, STANGIER D, et al. Influence of the Etching Processes on the Adhesion of TiAlN Coatings Deposited by DCMS, HiPIMS and Hybrid Techniques on Heat Treated AISI H11[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 378: 125075.

- [28] GRECZYNSKI G, LU J, JENSEN J, et al. A Review of Metal-Ion-Flux-Controlled Growth of Metastable TiAlN by HIPIMS/DCMS Co-Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 257: 15-25.
- [29] TILLMANN W, GRISALES D, MARIN TOVAR C, et al. Tribological Behaviour of Low Carbon-Containing TiAlCN Coatings Deposited by Hybrid (dcMS/HiPIMS) Technique[J]. *Tribology International*, 2020, 151: 106528.
- [30] CHIM Y C, DING X Z, ZENG X T, et al. Oxidation Resistance of TiN, CRN, TiAlN and CrAlN Coatings Deposited by Lateral Rotating Cathode Arc[J]. *Thin Solid Films*, 2009, 517(17): 4845-4849.
- [31] 陈东, 曾志辉, 丁鹏. 钛基/TiN 涂层接触应力有限元分析[J]. *表面技术*, 2014, 43(6): 59-63.
CHEN Dong, ZENG Zhi-hui, DING Peng. Finite Element Analysis of the Contact Stress of TiN Coating/Ti Alloy Substrate[J]. *Surface Technology*, 2014, 43(6): 59-63.
- [32] 谢启, 付志强, 岳文, 等. N₂ 流量对等离子体增强磁控溅射 TiN 涂层的影响[J]. *表面技术*, 2017, 46(6): 161-167.
XIE Qi, FU Zhi-qiang, YUE Wen, et al. Effect of N₂ Flow Rate on TiN Coatings Deposited by Plasma Enhanced Magnetron Sputtering[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(6): 161-167.
- [33] 唐鑫, 马东林, 陈畅子, 等. 高功率脉冲磁控溅射制备的 TiN 薄膜应力释放及其结合稳定性研究[J]. *表面技术*, 2019, 48(9): 245-251.
TANG Xin, MA Dong-lin, CHEN Chang-zi, et al. Stress Release and Adhesion Stability of TiN Films Deposited by High Power Pulsed Magnetron Sputtering[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(9): 245-251.
- [34] 贺贞, 孙德恩, 黄佳木. 偏压对离子源辅助 HiPIMS 制备纳米 TiN 薄膜力学性能和耐蚀性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(1): 63-71.
HE Zhen, SUN De-en, HUANG Jia-mu. Effects of Bias Voltage on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of TiN Nanostructure Films Prepared by Ion Source Assisted HiPIMS[J]. *China Surface Engineering*, 2019, 32(1): 63-71.
- [35] 夏铭, 王泽华, 柏芳, 等. 反应等离子喷涂 TiN 涂层的研究进展[J]. *表面技术*, 2015, 44(8): 1-8.
XIA Ming, WANG Ze-hua, BAI Fang, et al. Research Progress of Reactive Plasma Sprayed TiN Coating[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(8): 1-8.
- [36] BIRKHOLZ M, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2006: 239-250.
- [37] VIDAKIS N, ANTONIADIS A, BILALIS N. The VDI 3198 Indentation Test Evaluation of a Reliable Qualitative Control for Layered Compounds[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 143/144: 481-485.
- [38] SCHILLER S, BEISTER G, SIEBER W. Reactive High Rate D.C. Sputtering: Deposition Rate, Stoichiometry and Features of TiO_x and TiN_x Films with Respect to the Target Mode[J]. *Thin Solid Films*, 1984, 111(3): 259-268.
- [39] CAGLAR M, ILICAN S, CAGLAR Y, et al. Electrical Conductivity and Optical Properties of ZnO Nanostructure Thin Film[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(8): 4491-4496.
- [40] LOSBICHLER P, MITTERER C. Non-Reactively Sputtered TiN and TiB₂ Films: Influence of Activation Energy on Film Growth[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 97(1/2/3): 567-573.
- [41] MORI T, FUKUDA S, TAKEMURA Y. Improvement of Mechanical Properties of Ti/TiN Multilayer Film Deposited by Sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 140(2): 122-127.
- [42] PELLEG J, ZEVI L Z, LUNGO S, et al. Reactive-Sputter-Deposited TiN Films on Glass Substrates[J]. *Thin Solid Films*, 1991, 197(1/2): 117-128.
- [43] OH U C, 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.
- [44] AIT AISSA K, ACHOUR A, CAMUS J, et al. Comparison of the Structural Properties and Residual Stress of AlN Films Deposited by Dc Magnetron Sputtering and High Power Impulse Magnetron Sputtering at Different Working Pressures[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 550: 264-267.
- [45] GRECZYNSKI G, LU J, JOHANSSON M, et al. Selection of Metal Ion Irradiation for Controlling Ti_{1-x}Al_xN Alloy Growth via Hybrid HIPIMS/Magnetron Co-Sputtering[J]. *Vacuum*, 2012, 86(8): 1036-1040.
- [46] GHAILANE A, LARHLIMI H, TAMRAOUI Y, et al. The Effect of Magnetic Field Configuration on Structural and Mechanical Properties of TiN Coatings Deposited by HiPIMS and DCMS[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 404: 126572.
- [47] PATSALAS P, GRAVALIDIS C, LOGOTHETIDIS S. Surface Kinetics and Subplantation Phenomena Affecting the Texture, Morphology, Stress, and Growth Evolution of Titanium Nitride Films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 96(11): 6234-6246.
- [48] GRECZYNSKI G, MRÁZ S, SCHNEIDER J M, et al. Metal-Ion Subplantation: A Game Changer for Controlling Nanostructure and Phase Formation during Film Growth by Physical Vapor Deposition[J]. *Journal of Applied Physics*, 2020, 127(18): 180901.
- [49] RANDALL N X, FAVARO G, FRANKEL C H. The Effect of Intrinsic Parameters on the Critical Load as Measured with the Scratch Test Method[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 137(2/3): 146-151.
- [50] 林亮亮. Al 含量对 Ti_{1-x}Al_xN 涂层组织结构、力学性能和切削性能的影响[J]. *表面技术*, 2019, 48(4): 175-181.
LIN Liang-liang. Effect of Aluminum Content on Microstructure, Mechanical Properties and Milling Performance of Ti_{1-x}Al_xN Coatings[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(4): 175-181.
- [51] BULL S J. Failure Modes in Scratch Adhesion Testing[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1991, 50(1): 25-32.
- [52] OETTEL H, WIEDEMANN R. Residual Stresses in PVD Hard Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 76/77: 265-273.