

亚稳相图研究及其在特种陶瓷涂层中的应用进展

黄焯琰^{1,2}, 徐凯¹, 吴波², 李朋¹, 常可可¹, 黄峰¹, 黄庆¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 先进能源材料工程实验室, 宁波 315201; 2. 福州大学材料科学与工程学院, 多尺度材料计算实验室, 福州 350100)

摘要: 相图, 又称相平衡图, 是“材料设计的索骥图”, 而涂层的制备过程中(如物理气相沉积, Physical Vapor Deposition, 简称 PVD), 系统一般远离平衡态, 获得的相为亚稳相, 相图计算 CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams)方法的应用遇到了挑战。本文概述了模拟涂层材料亚稳相图的研究历程, 重点介绍了近期建立的临界表面扩散亚稳相图模型, 即通过耦合 CALPHAD、第一性原理计算和高通量磁控溅射镀膜实验的方法对涂层材料的亚稳相进行表面扩散模拟, 相关计算仅需要一个高通量镀膜实验作为基础数据, 获得的亚稳相图也得到了实验验证。由此, 可以建立相关材料体系的稳定和亚稳相图数据库, 通过组分-制备工艺-组织结构和性能的关系, 指导陶瓷涂层材料的设计, 助推研发时间和成本“双减半”目标的实现。

关键词: 亚稳相图; 模型; 表面扩散; 应用; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Review on Metastable Phase Diagrams: Application Roles in Specialty Ceramic Coatings

HUANG Ye-Yan^{1,2}, XU Kai¹, WU Bo², LI Peng¹, CHANG Ke-Ke¹, HUANG Feng¹, HUANG Qing¹

(1. Engineering Laboratory of Advanced Energy Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. Multiscale Computational Materials Facility, College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350100, China)

Abstract: Phase diagrams, also known as equilibrium phase diagrams, serve as a road map for materials design. However, preparation process of coatings (such as Physical Vapor Deposition, PVD) is generally far from equilibrium and results in metastable phases. Thus, the CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) approach faces a challenge in calculating the metastable phase diagrams for PVD coating materials. Here we summarized the development of the modeling methodology for the metastable phase diagrams, where the model with critical surface diffusion distance established in recent years were highlighted. The CALPHAD approach, first-principles calculations coupled with high-throughput magnetron sputtering experiments were used to model the atomic surface diffusion, while only one key combinatorial experiment was performed to obtain the basic data for the computation, and the calculated metastable phase diagrams were confirmed by further experiments. Therefore, the database of the stable and metastable phase diagrams can be established, which will be used to guide the design of the ceramic coating materials by the relationship of composition, processing, microstructure, and performance. This model can also help to achieve the goal to shorten the time and reduce the costs of materials research and development.

收稿日期: 2019-06-03; 收到修改稿日期: 2019-07-22

基金项目: 国家自然科学基金(51701232); 中国科学院率先行动“百人计划”(2017-118)

National Natural Science Foundation of China (51701232); Hundred Talents Program of Taking the Lead of the Chinese Academy of Sciences (2017-118)

作者简介: 黄焯琰(1995-), 女, 博士研究生. E-mail: huangyeyan@nimte.ac.cn

HUANG Ye-Yan(1995-), female, PhD candidate. E-mail: huangyeyan@nimte.ac.cn

通讯作者: 常可可, 研究员. E-mail: changkeke@nimte.ac.cn

CHANG Ke-Ke, professor. E-mail: changkeke@nimte.ac.cn

Key words: metastable phase formation diagram; model; surface diffusion; application; review

涂层材料广泛应用于机械制造、生物医学、光电器件及核电工程等领域。例如, TiAlN 涂层由于具有高硬度、低摩擦系数等性能而被用于切削刀具领域^[1-6]; 非晶合金涂层由于具有良好的生物相容性及优越的机械性能而被用于生物移植材料^[7-9]和手术刀具^[10-12]; 透明导电薄膜由于具有优良的光学和电学性能而被用于太阳能电池和显示器电极^[13-22]; FeCrAl 涂层由于具有高温抗氧化以及耐腐蚀的特性而被用作核包壳材料^[23-30]。常见的涂层制备方法有化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)、溶胶-凝胶、喷涂、电镀, 其中, PVD 方法不涉及化学反应, 对沉积材料和基底材料限制较少, 被广泛应用于制备陶瓷或合金涂层。

TiAlN 涂层是一种用 PVD 方法制备的典型材料, 常见的有磁控溅射^[31-32]和阴极电弧蒸发^[33]。在磁控溅射镀膜过程中, 系统远离平衡态, 涂层材料由于快速沉积和急速冷却, 会形成亚稳态的相结构。在材料学领域, 相图(又称为相平衡图)直观地反映了材料的成分、温度和相结构的关系, 被称为“材料设计的索骥图”。在 TiAlN 基涂层材料的研发中, Al 在 fcc 相中的最大固溶度至关重要, 而稳态相图(如图 1(a)所示, Al 在 fcc-TiN 中的固溶度几乎为 0, Ti 在 hcp-AlN 中的固溶度也同样可以忽略不计)不能直接应用于这类材料的研究。以 TiAlN 涂层为例, 如何定量描述非平衡态的亚稳相, 成为相关领域研究的重点和难点之一。早期的研究主要集中于实验, 如 1986 年, Münz^[34]尝试在 TiN 涂层中加入不同含量的 Al 用以提高 TiAlN 涂层的抗氧化性, 发现 fcc 单相结构涂层的性能随着 Al 含量的增加而增强, 而第二相 hcp 结构的出现会导致涂层性能急剧下降。随后, 许多研究者^[35-41]测定了 Al 在 fcc 结构的 $Ti_{1-x}Al_xN$ 中的最大固溶度(x_{max}), Hans 等^[42]近期整理了前人的实验结果, 如图 1(b)所示, x_{max} 的范围在 0.40~0.67。

许多研究者通过相图计算 CALPHAD 方法, 研究 Al 在 fcc- $Ti_{1-x}Al_xN$ 中的固溶度, 如图 1(b)所示。1990 年, Spencer 和 Stolten 等^[43-44]率先通过吉布斯自由能曲线估测出了 x_{max} 的范围为 0.70~0.72; 1998 年, Chen 和 Sundman^[45]在 Zeng 和 Schmid-Fetzer^[46]热力学计算结果的基础之上, 估测的 x_{max} 范围为 0.6~0.7; 2001 年, Spencer 等^[47]在吉布斯自由能中引入了稳态-亚稳态结构转变能, 评估的 x_{max} 值为 0.71。

基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算也被广泛应用于 TiAlN 涂层的研究, 如图 1(b)所示。2003

年, Hugosson 等^[48]通过计算 fcc 相和 hcp 相的能量曲线, 估测 x_{max} 值为 0.6; 2006 年, Mayrhofer 等^[49]考虑了 Al 在 fcc 晶格上的几种典型分布情况, 计算出 x_{max} 的范围为 0.64~0.74; 2010 年, Holec 等^[50]计算出了压力下的 x_{max} 的范围为 0.70~0.79; 2015 年, Euchner 和 Mayrhofer^[51]考虑了金属和非金属亚晶格上的空位, 计算出 x_{max} 的范围为 0.65~0.72; 2017 年, Hans 等^[42]基于微晶尺寸效应计算出 x_{max} 的范围为 0.50~0.75。

以上的计算结果, 无论是 CALPHAD 方法还是 DFT 理论研究, 都只考虑了 fcc 和 hcp 相的能量因素, 可以将他们归纳为热力学研究的范畴^[42](如图 1(b)所示“Thermodynamics”)。综上, CALPHAD 获得的 x_{max} 范围为 0.60~0.72, 占实验所测范围的 24%; DFT 计算的 x_{max} 范围为 0.50~0.79, 占实验所测范围的 58%。同时, 相关的理论预测始终没有包含实验值的最低边界^[52]。因此, 仅考虑热力学的理论计算无法覆盖实验全部的 x_{max} 的范围。

近期, Sangiovanni 等^[53-55]从动力学的角度引入了表面扩散吸附能来模拟稳态 TiN 的生长, Alling 等^[56]在研究原子沿着 TiAlN(001)面扩散时考虑了构型无序对表面扩散的影响。相关的动力学模拟有助于理解涂层材料的生成过程。为了全面地描述 TiAlN 涂层材料制备过程中亚稳相的形成机理, 需要将动力学和热力学有机结合起来。2015~2016 年, Chang 等^[57-58]在 Cantor 和 Cahn^[59]的理论基础之上发展了用于预测亚稳相图的新模型, 这一新模型结合了热力学和动力学计算, 通过一个组合式磁控溅射镀膜实验辅以高通量表征, 耦合 CALPHAD 和第一性原理计算提供的关键数据, 对涂层材料的亚稳相进行表面扩散模拟并通过实验验证了该模型的可靠性, 结果表明, Chang 等^[57-58]的模型比 Saunders 和 Miodowni^[60]的方法更直接有效。这种新的模型结合了热力学和动力学计算, 通过一个组合式磁控溅射镀膜实验辅以高通量表征, 耦合 CALPHAD 和第一性原理计算提供的关键数据, 对涂层材料的亚稳相进行表面扩散模拟, 成功地构建了简单二元合金体系 Cu-W 和 Cu-V 的亚稳相图, 相关结果被实验数据证实。2018 年, Liu 等^[61]借助于 Chang 等^[57-58]提出的模型预测出了 Al 在 $Ti_{1-x}Al_xN$ 中的最大溶解度范围为 0.42~0.68, 如图 1(b)所示, 与实验值^[35-41, 62-66]十分吻合。本文将围绕亚稳相图模型的发展历程, 重点介绍近期建立的临界表面扩散模型及其在特种涂层领域的应用, 并对模型未来的发展方向进行展望。

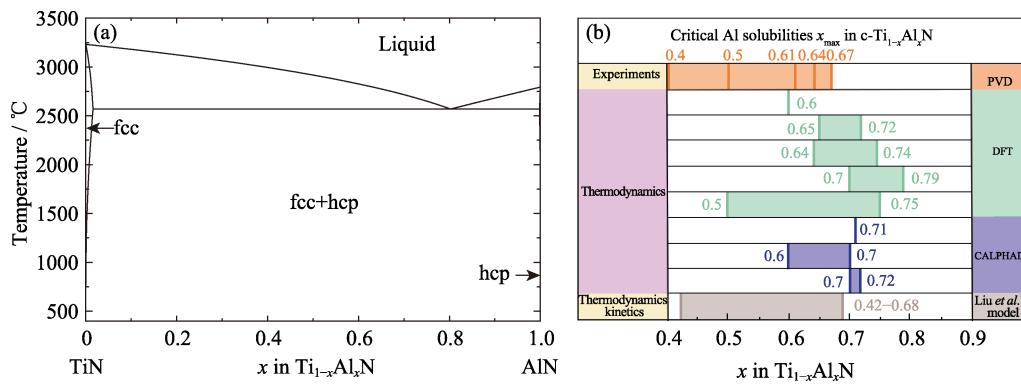


图 1 TiAlN 体系的相图

(a) 稳态 TiN-AlN 伪二元相图^[61], Al 在 fcc 相中的固溶度可以忽略不计;

(b) 不同计算方法获得 fcc-Ti_{1-x}Al_xN 涂层中 Al 的固溶度(x_{max})与实验值^[35-37, 40-41, 49-52, 61-66]的对比

Fig. 1 The phase diagram of TiAlN

(a) The stable TiN-AlN pseudo binary phase diagram^[61], among which the Al solubilities of fcc phase is negligible;

(b) The critical Al solubilities (x_{max}) in Ti_{1-x}Al_xN by different calculation methods compared with the experimental data^[35-37, 40-41, 49-52, 61-66]

1 亚稳相图模型的构建

通过磁控溅射方法制备薄膜时, 处于气态的溅射原子快速到达基体表面急速冷却, 同时受到热力学和动力学的控制, 材料的相结构取决于溅射原子(如图 2 所示)沉积在基底后的扩散行为^[67-68]。溅射原子存在表面扩散和体扩散两种扩散形式, 由于制备温度一般远低于薄膜材料本身的熔点^[67-68], 体扩散的影响可以忽略。根据动力学相关理论可知, 如果溅射原子表面扩散的距离足够长, 就可以形成稳定的相, 反之原子的扩散距离非常短, 则会形成亚稳相。因此, 表面扩散距离对于涂层的相结构至关重要。

1.1 Einstein 扩散模型

Einstein 首先提出了原子的表面扩散距离公式^[69], 如式(1)所示:

$$X = \sqrt{2D_s t} = \sqrt{2vt} \times a \times \exp\left(\frac{-Q_s}{2kT}\right) \quad (1)$$

其中, X 表示扩散距离, D_s 表示表面扩散系数, t 表示扩散时间, v 为表面原子的振动频率(通常看作一个常数, 约为 10^{13} s^{-1}), Q_s 表示扩散激活能,

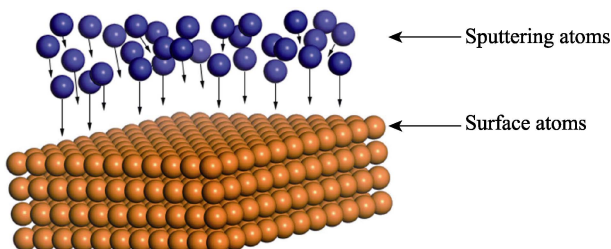


图 2 磁控溅射方法制备薄膜的原子模型示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the atomic models in the thin films prepared by magnetron sputtering

k 为玻尔兹曼常数, T 是温度。

1.2 Cantor 和 Cahn 扩散模型

Cantor 和 Cahn^[59]认为在磁控溅射镀膜过程中, 原子扩散时间受到相邻原子的限制, 在式(1)的基础之上, Cantor 和 Cahn^[59]结合 Al-Cu、Al-Ni 和 Al-Fe 的 PVD 实验总结出了式(2):

$$X = \sqrt{2v \frac{a}{r_D} \times a \times \exp\left(-\frac{Q_s}{2kT}\right)} \quad (2)$$

其中, a 为单个原子的跳跃间距, 在特定的体系中可以视为一个常数, r_D 表示沉积速率, 因此扩散时间可以表示为 $\frac{a}{r_D}$ 。式(2)表示的扩散距离与沉积速率和基底温度有关。

当提升基底温度或者是降低沉积速率时, 扩散距离会增加, 此时更加容易形成稳定相。当扩散距离到达某一个临界值时, 将会生成第二相, 此时的温度为临界温度。实验结果如图 3(a~c)所示, 分别给出了 Al-Cu、Al-Ni 和 Al-Fe 体系的稳态相图^[70-72]以及室温下沉积涂层获得的相结构^[59]。涂层在富 Al 区域均获得了 fcc 单相, 即 fcc 中存在 Cu、Ni 和 Fe 的亚稳固溶度, 而在稳态相图中, 这些元素在 fcc-Al 中的固溶度几乎为 0, 这是由于基底温度低, 三个材料体系的表面扩散不充分导致的, 其他成分区域的亚稳相也得到了合理的解释^[59]。因此, Cantor 和 Cahn 的模型可以定性描述涂层材料体系亚稳相的形成。

1.3 Saunders 和 Miodownik 扩散模型

Saunders 和 Miodownik^[60]认为气相沉积形成的相结构与沉积在基底最底层的原子的分解扩散有关。他们认为, Cantor 和 Cahn^[59]的实验温度较低, 所以不用考虑体扩散的影响; 当温度上升时, 体扩散

会使原子从原先的沉积层迁移到表面再次扩散, 此时扩散距离的公式可以在式(1)的基础上修改, 如式(3)所示:

$$X = \sqrt{2v \left(\frac{a}{r_D} + \frac{D_B}{r_D^2} \right)} \times a \times \exp\left(\frac{-Q_s}{2RT}\right) \times \sqrt{\frac{G_T}{RT}} \quad (3)$$

其中, D_B 表示体扩散系数, G_T 表示最先形成的单相的吉布斯自由能积分表达式。Saunders 和 Miodownik^[60]详细研究了 Cu-11.5at%Sn 和 Cu-19.5at%Sn 两个成分的 PVD 涂层材料, 如图 4(a~b), 结合式(3)可知, 当温度较低时, 扩散距离很小, 此时会形成非平衡态的单相。而同样成分下的材料在稳态相图(见图 4(c))中为两相结构。当沉积温度升高时, 扩散距离逐渐变大, 此时会形成平衡和非平衡态的双相区; 当温度足够高的时候, 扩散距离超过临界扩散距离, 此时完全形成平衡相, 如图 4(a~b)。由此可见, 在热力学的基础上, 通过研究表面扩散动力学, 可以很好地探究 PVD 涂层材料的亚稳相形成机理。

1.4 临界表面扩散模型

Chang 等^[57-58]在前人的基础之上提出了一个新的模型用以描述溅射薄膜的亚稳相形成图。对于常

见的涂层材料体系(Saunders 和 Miodownik^[60]研究的 Cu-Sn 低熔点材料是特例), 溅射温度一般远低于它们的熔点^[67-68], 因此亚稳相的形成主要由表面扩散控制, 体扩散的因素可以忽略。例如, Chang 等^[57-58]研究了 Cu-W 体系的扩散激活能, 发现在 600 °C 下, 体扩散距离约为表面扩散距离的千分之一。因此, 他们认为表面扩散距离对于相的形成至关重要, 式(4)表明当温度达到一个临界值 T_c 时, 会形成新相, 此时对应着一个临界扩散距离 X_c , 当体系成分 i 改变时, 临界扩散距离和临界扩散温度会随之改变, 可由式(5)表示, 此时 a_i 为对应成分下的单个原子跳跃间距, Q_{s_i} 表示对应成分下的扩散激活能。每一个成分都对应着一个临界温度, 因此临界扩散距离决定亚稳相的形成:

$$X_c = \sqrt{2v \frac{a}{r_D}} \times a \times \exp\left(-\frac{Q_s}{2kT_c}\right) \quad (4)$$

$$X_{ci} = \sqrt{2v \frac{a_i}{r_D}} \times a_i \times \exp\left(-\frac{Q_{s_i}}{2kT_{ci}}\right) \quad (5)$$

为了求解临界扩散距离 X_c 的值, 引入亚稳固溶度 Z 来建立模型, 如式(6)所示, 其中 z_{max} 为亚稳

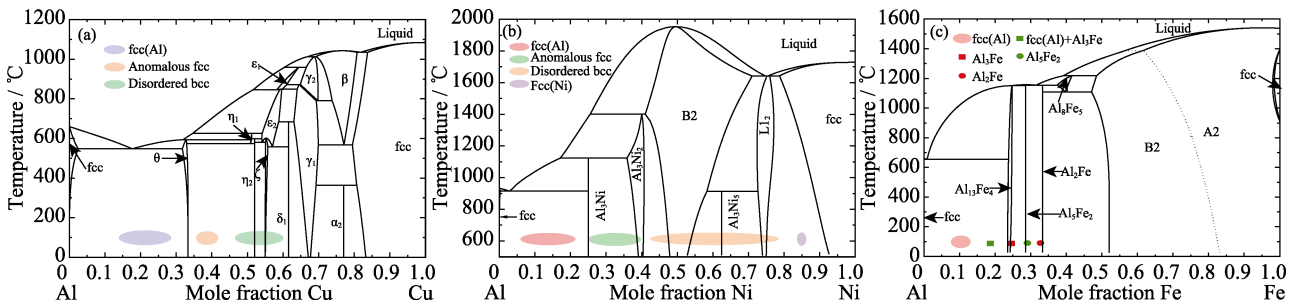


图 3 室温沉积涂层获得的相结构与平衡相图的对比

(a) Al-Cu^[59,71], (b) Al-Ni^[59,72]; (c) Al-Fe^[59,70]

Fig. 3 Structure of the coatings deposited at room temperature compared with the phase diagrams of (a) Al-Cu^[59,71], (b) Al-Ni^[59,72] and (c) Al-Fe^[59,70]

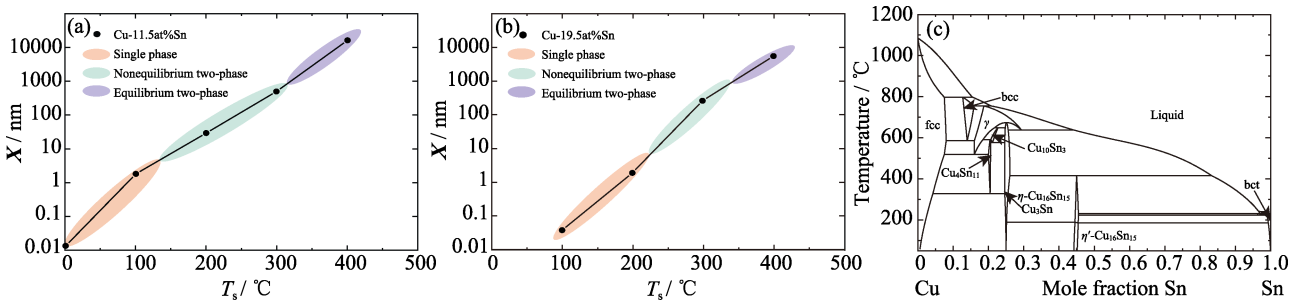


图 4 Saunders 和 Miodownik^[60]根据扩散公式得到的扩散距离与温度的关系(a) Cu-11.5at% Sn 和

(b) Cu-19.5at% Sn 及(c) Cu-Sn 体系的稳态相图^[73]

Fig. 4 (a) Diffusion distance versus temperature of Cu-11.5at% Sn obtained by Saunders and Miodownik^[60] based on diffusion equation; (b) Diffusion distance versus temperature of Cu-19.5at% Sn^[60] obtained by Saunders and Miodownik based on diffusion equation; (c) Phase diagram of the Cu-Sn system^[73]

相的最大固溶度, 可以通过第一性原理计算或者相图计算得到; z_{\min} 为稳态相固溶度, 可以由相图计算得到。式(6)可以转变为式(7), Chang 等^[57-58]结合实验值得到参数 B 值约为 2, 可以视为常数。

$$z = z_{\min} + \frac{z_{\max} - z_{\min}}{1 + \left(\frac{X_c}{A}\right)^B} \quad (6)$$

$$X_C = A \times \sqrt[B]{\frac{z_{\max} - z}{z - z_{\min}}} \quad (7)$$

当亚稳固溶度 $z = \frac{z_{\max} + z_{\min}}{2}$ 时, 参数 A 表示半临界扩散距离 $X_{c(\frac{1}{2})}$, 此时扩散距离可以表示为

$$X_C = X_{c(\frac{1}{2})} \times \sqrt{\frac{Z_{\max} - Z}{Z - Z_{\min}}} \quad (8)$$

结合理论计算和关键实验, Chang 等^[58]总结出获得亚稳相图的流程图, 表示在图 5 中, 即通过耦合 CALPHAD、第一性原理计算和高通量磁控溅射镀膜实验的方法对涂层材料的亚稳相进行表面扩散模拟, 相关计算仅需要一个高通量镀膜实验作为基础数据。

2 亚稳相图的应用

亚稳相图模型不仅可以用来预测涂层材料的相形成关系, 还可以从原子扩散的角度解释亚稳相的分解及稳态相的形成。将模型应用于 Cu-W 和 Cu-V

薄膜体系得到了最终的相形成图; 模型成功地解释了 Pt-Ir 合金薄膜不易分解的原因; TiAlN 涂层的亚稳相图也通过模型计算获得, 由此预测了不同温度下 Al 在 fcc 相中的最大固溶度。

2.1 Cu-W 和 Cu-V 体系的亚稳相图

Chang 等^[57-58]通过耦合 CALPHAD、第一性原理计算和高通量磁控溅射镀膜实验的方法获得了 Cu-W 和 Cu-V 的亚稳相图, 如图 6(a-b)所示, 其稳态相图^[74-75]如图 6(c-d)所示。不同的能量密度引起沉积速率发生变化, 因此亚稳相图不是单一的成分温度关系图, 而是一系列成分温度曲线, 曲线之间的变化趋势基本相同, 且在 0 °C 时有相同的最大固溶度。对于给定的成分, 若温度低于临界温度则原子扩散不充分, 会形成非平衡态的单相, 当温度逐渐上升时, 原子扩散变得相对充分, 稳定的第二相将会逐渐形成, 预测得到的亚稳相图与实验数据完全吻合。

2.2 Pt-Ir 涂层亚稳相形成机理

Pt-Ir 合金具有优异的抗腐蚀性能和优良的力学性能^[76-78], 可以应用在高温和腐蚀性强的环境中。例如在精密玻璃模具制造行业, 常常要求模具中的相在 400~700 °C^[79-80]加载时仍能稳定存在不分解, 而 Pt-Ir 保护层^[81-84]刚好可以满足这些条件。

为了探究 Pt-Ir 涂层在高温下不易分解的特性, Saksena 等^[85]引入了 Pt-Au 作为参考体系和 Pt-Ir 进行对比。Pt-Au 和 Pt-Ir 体系的稳态相图类似(如图 7(a-b)所示), 都存在 fcc 相的固溶度间隙。不同温度下的磁控溅射镀膜实验结果显示, Pt-Ir 涂层即使在高温(~950 °C)下仍是以 fcc 单相存在, 如图 7(c)所示; 而 Pt-Au 涂层在 600 °C 时已经存在相分解的

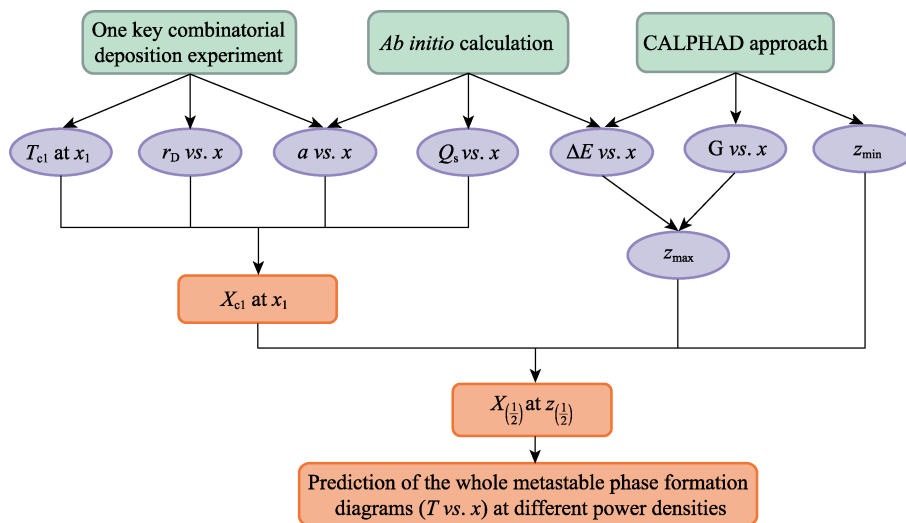


图 5 PVD 涂层材料的亚稳相图模拟流程图^[58]

Fig. 5 Flow chart of simulating metastable phase formation diagram of PVD coatings^[58]

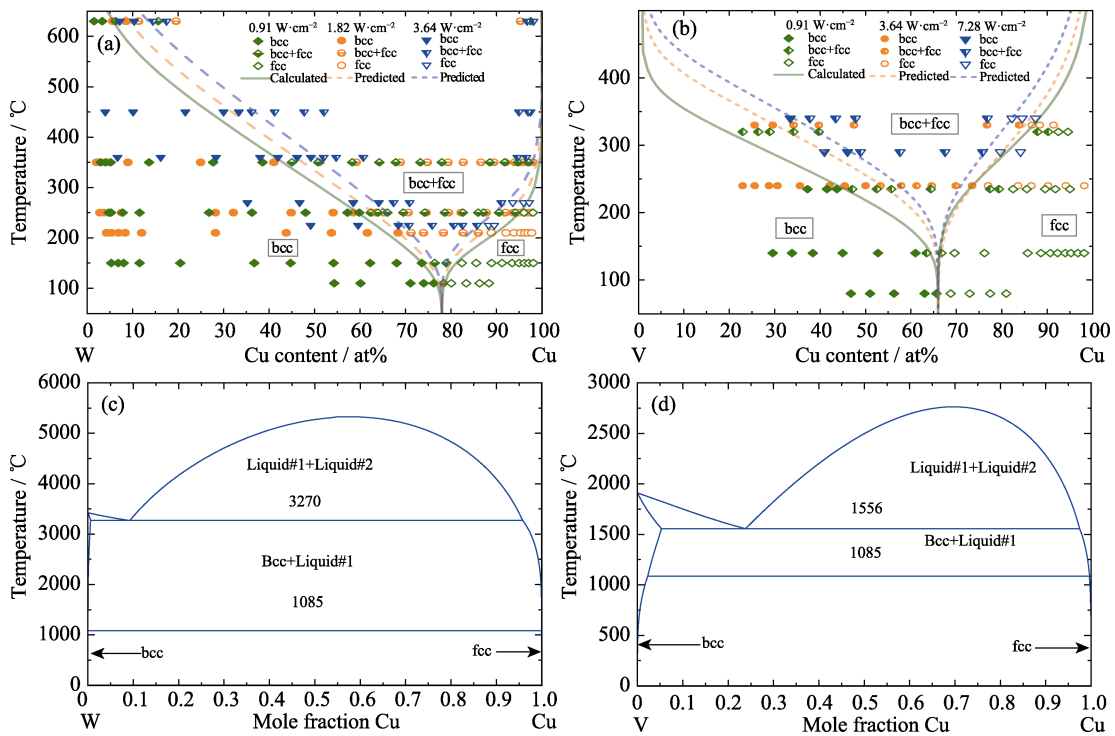


图 6 (a) 计算预测的 Cu-W 体系亚稳相图与实验数据的对比^[58]; (b) 计算预测的 Cu-V 体系亚稳相图与实验数据的对比^[58]; (c) Cu-W 体系的稳态相图^[74]; (d) Cu-V 体系的稳态相图^[75]

Fig. 6 (a) Calculated and predicted metastable Cu-W phase formation diagram compared with the experimental data^[58]; (b) Calculated and predicted metastable Cu-V phase formation diagram compared with the experimental data^[58]; (c) Phase diagram of the Cu-W system^[74]; (d) Phase diagram of the Cu-V system^[75]

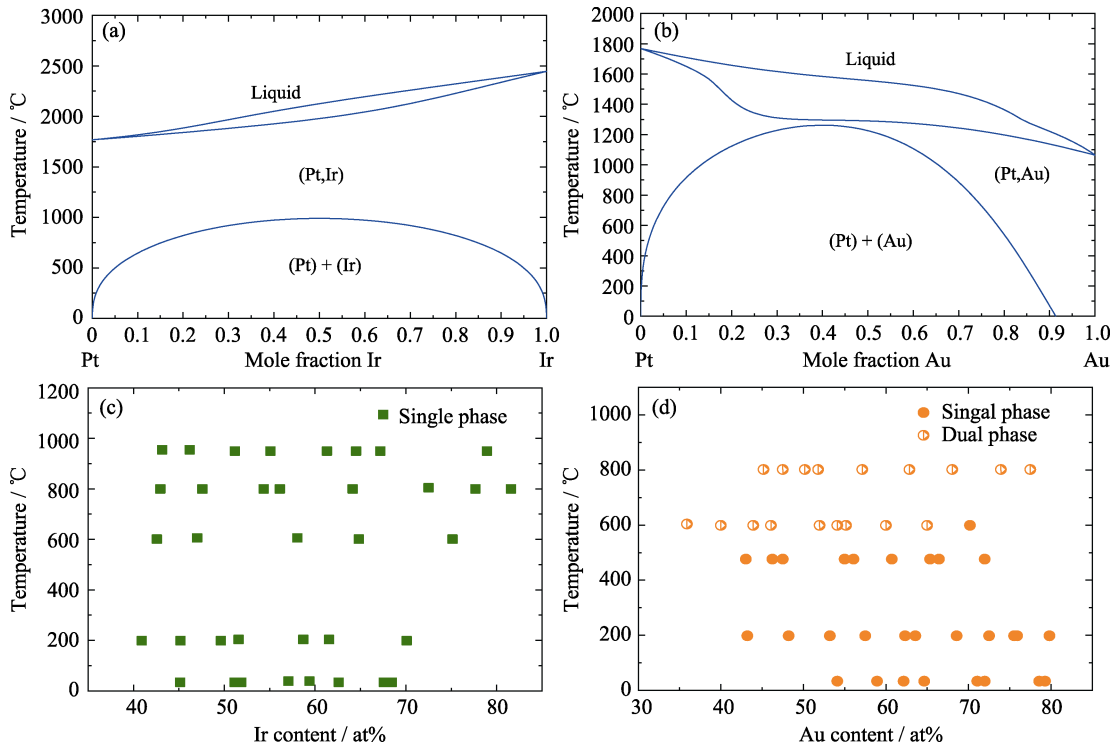


图 7 (a) Pt-Ir 体系的稳态相图^[86]; (b) Pt-Au 体系的稳态相图^[87]; (c) Pt-Ir 体系的镀膜实验结果^[85]; (d) Pt-Au 体系的镀膜实验结果^[85]

Fig. 7 (a) Phase diagram of the Pt-Ir^[86] system; (b) Phase diagram of the Pt-Au system^[87]; (c) Phase formation of the Pt-Ir^[85] sputtered thin films; (d) Phase formation of the Pt-Au^[85] sputtered thin films

情况, 如图 7(d)所示。根据式(2)可知扩散距离随着扩散激活能的增加成指数式减小, 而在温度相同的

情况下, Ir 原子的表面扩散激活能在 Pt_{0.5}Ir_{0.5}中是 Au 原子在 Pt_{0.5}Au_{0.5}中的 6 倍多^[85], 因此 Pt-Ir 体系中的

原子表面扩散距离很小, 亚稳相结构容易保持, 不容易出现稳定的第二相。由此, 基于表面扩散, 可以很好地理解 Pt-Ir 涂层材料的稳定性能。

2.3 TiAlN 涂层的亚稳相图

Liu 等^[61]采用相关模型预测了 $Ti_{1-x}Al_xN$ 涂层的亚稳相形成图, 如图 8(a)所示, 图 8(b~d)分别表示预测亚稳相图与实验值的比较。通过 PVD 制备的 $Ti_{1-x}Al_xN$ 涂层的最大固溶度在 0 °C 的计算值为 0.68, 500 °C 的计算值为 0.42, 预测的最大固溶度与实验值吻合很好。预测结果表明, 温度较低时, 原子扩散不充分, 仅存在非平衡的单相区; 而当温度进一步升高时, 原子扩散更加充分, 因此开始形成第二相, 两相区出现。同理, 沉积速率的改变会得到一系列临界温度随成分变化的曲线, 相关的预测结果都得到了实验验证^[66], 如图 8(b~d)所示。

研究者^[1-2]普遍认为 TiAlN 涂层的亚稳相形成主要是由扩散动力学控制的, 因此仅依赖相图计算或者密度泛函理论的热力学模拟(图 1(b)所示)得到的结果是不可靠^[42-51]的。Liu 等^[61]的工作仅基于一个关键的组合式磁控溅射镀膜实验得到相关的数据, 辅以第一性原理计算和 CALPHAD 结果, 对

TiAlN 体系进行表面扩散动力学模拟, 成功预测了 TiAlN 涂层材料的亚稳相形成图。该模型基于热力学得到了亚稳相图上的一个点, 通过动力学计算获得了覆盖宽广温度和成分范围的亚稳相图。尤其是 Al 在 fcc 相中的固溶度极限可以扩展到更低的成分, 这是前人^[42-51]仅通过热力学计算无法解释的。因此, Liu 等^[61]将相关模型率先成功地运用到了氮化物 PVD 涂层材料亚稳相图的模拟中。

3 总结与展望

在 PVD 磁控溅射镀膜过程中, 表面扩散控制亚稳相的形成, 而临界扩散距离决定材料所属的相区。研究者近期提出的模型, 将第一性原理、CALPHAD 与组合式磁控溅射实验结合, 仅基于一次高通量关键实验数据与理论计算的结果, 便可以预测涂层材料的亚稳相图。相关工作不仅打破了 CALPHAD 难以直接计算 PVD 涂层材料亚稳相图的局限, 为亚稳相图的预测提供了一个全新的思路, 而且与“材料基因工程”的理念相符, 助推材料研发时间和成本“双减半”目标的实现。同时, PVD 涂层材料亚稳相图的模

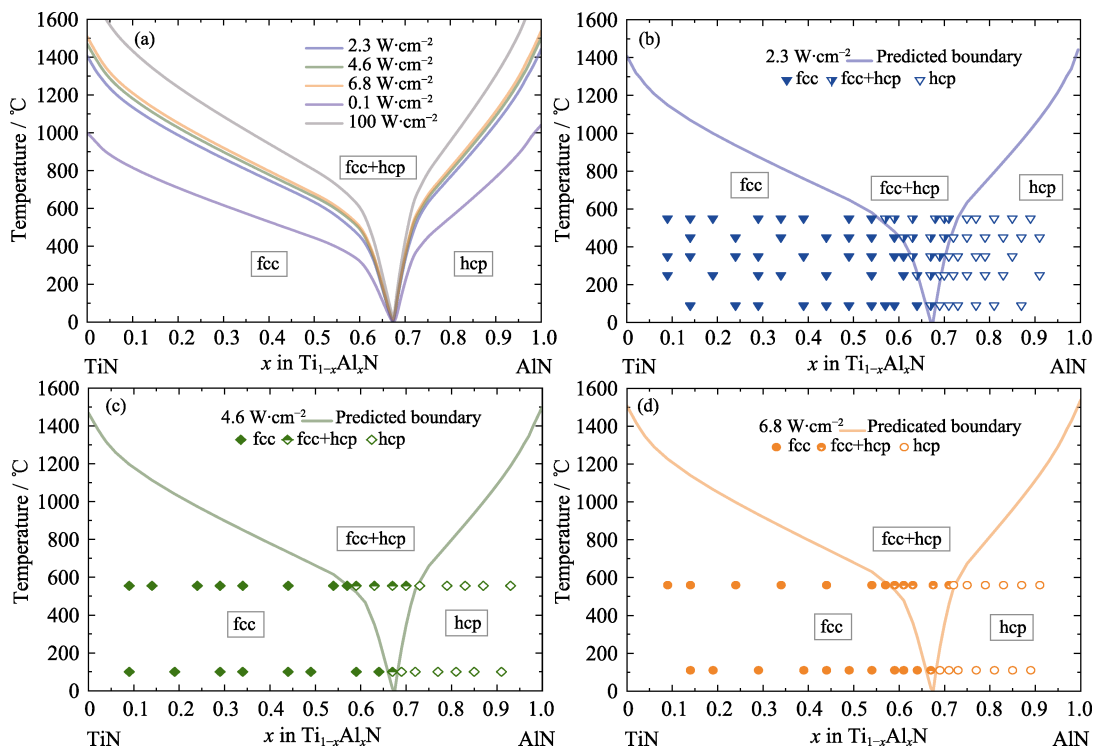


图 8 $Ti_{1-x}Al_xN$ 亚稳相图

(a) 预测的亚稳相图^[61], 不同颜色的曲线代表不同的磁控溅射能量密度; (b) 预测亚稳相图与能量密度为 $2.3 W \cdot cm^{-2}$, 温度在 100~550 °C 的实验数据对比^[61]; (c) 预测亚稳相图与能量密度为 $4.6 W \cdot cm^{-2}$, 温度在 100~550 °C 的实验数据对比; (d) 预测亚稳相图与能量密度为 $6.8 W \cdot cm^{-2}$, 温度在 100~550 °C 的实验数据对比

Fig. 8 Metastable $Ti_{1-x}Al_xN$ phase formation diagrams

(a) Predicted diagrams at different power densities; (b) The predicted diagram compared with the experimental data with power density of $2.3 W \cdot cm^{-2}$ at 100~550 °C; (c) The predicted diagram compared with the experimental data with power density of $4.6 W \cdot cm^{-2}$ at 100~550 °C; (d) The predicted diagram compared with the experimental data with power density of $6.8 W \cdot cm^{-2}$ at 100~550 °C

型需要不断地完善,从而应用到更宽广的科学工程领域。

在科学研究中,模型需要进一步拓展。实际材料体系包含的元素种类众多,有必要探索多元体系的亚稳相图。当前,利用亚稳相图模型研究材料的重点为二元、三元体系,可以借助 CALPHAD 方法外推的思路,获得多元材料体系的亚稳相图数据库,从而与 CALPHAD 构建的稳定相图数据库结合起来。在此基础上,通过组分-制备工艺-组织结构和性能的关系,为合成新型涂层材料提供设计思路,通过组元和成分的快速筛选,可以实现材料的高效开发。

在工程领域,模型需要做进一步的实际应用验证。涂层材料应用广泛、制备工艺种类多,除了本文提及的 PVD 镀膜技术,化学气相沉积(CVD, Chemical Vapor Deposition)也是常见的一种涂层制备技术,材料的制备过程也是非平衡态,从而获得亚稳相。因此,亚稳相图模型的拓展应用需要不同技术制备样品的实验结果来验证,尤其是在关键工艺参数改变的情况下,模型的可靠性与完善性需要实验数据的支撑。围绕模型进行更深入的基础理论和关键实验研究,是未来工作的重点。模型的普适性将极大拓展其在新型结构/功能陶瓷涂层材料研发中的应用。

参考文献:

- [1] ENDRINO J C, ÅRHAMMAR C, GUTIÉRREZ C, *et al.* Spectral evidence of spinodal decomposition, phase transformation and molecular nitrogen formation in supersaturated TiAlN films upon annealing. *Acta Materialia*, 2011, **59**(2): 6287–6296.
- [2] RACHBAUER R, GENGLER J J, VOEVODIN A A, *et al.* Temperature driven evolution of thermal, electrical, and optical properties of Ti–Al–N coatings. *Acta Materialia*, 2012, **60**: 2091–2096.
- [3] MAYRHOFFER P, RACHBAUER R, HOLEC D, *et al.* Protective transition metal nitride coatings. *Comprehensive Materials Processing*, 2014, **4**: 355–387.
- [4] NORRBY N, ROGSTRÖM L, JOHANSSON-JÖESAAR M P, *et al.* In situ X-ray scattering study of the cubic to hexagonal transformation of AlN in Ti_{1-x}Al_xN. *Acta Materialia*, 2014, **73**: 205–214.
- [5] SCHRAMM I C, JÖESAAR M P J, JENSEN J, *et al.* Impact of nitrogen vacancies on the high temperature behavior of (Ti_{1-x}Al_x)N_y alloys. *Acta Materialia*, 2016, **119**: 218–228.
- [6] ZOU H K, CHEN L, CHANG K K, *et al.* Enhanced hardness and age-hardening of TiAlN coatings through Ru addition. *Scripta Materialia*, 2019, **162**: 382–386.
- [7] RAJAN S T, KARTHIKA M, BENDAVID A, *et al.* Apatite layer growth on glassy Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ sputtered titanium for potential biomedical applications. *Applied Surface Science*, 2016, **369**: 501–509.
- [8] CAI C N, ZHANG C, SUN Y S, *et al.* ZrCuFeAlAg thin film metallic glass for potential dental applications. *Intermetallics*, 2017, **86**: 80–87.
- [9] LEE C M, CHU J P, CHANG W Z, *et al.* Fatigue property improvements of Ti–6Al–4V by thin film coatings of metallic glass and TiN: a comparison study. *Thin Solid Films*, 2014, **561**: 33–37.
- [10] TSAI P H, LIN Y Z, LI J B, *et al.* Sharpness improvement of surgical blade by means of ZrCuAlAgSi metallic glass and metallic glass thin film coating. *Intermetallics*, 2012, **31**: 127–131.
- [11] TSAI P H, LI T H, HSU K T, *et al.* Effect of coating thickness on the cutting sharpness and durability of Zr-based metallic glass thin film coated surgical blades. *Thin Solid Films*, 2016, **618**: 36–41.
- [12] CHU J P, JANG J S C, HUANG J C, *et al.* Thin film metallic glasses: unique properties and potential applications. *Thin Solid Films*, 2012, **520**: 5097–5122.
- [13] GORDON R G. Criteria for choosing transparent conductors. *MRS Bulletin*, 2000, **25**: 52–57.
- [14] CHENG C H, TING J M. Transparent conducting GZO, Pt/GZO, and GZO/Pt/GZO thin films. *Thin Solid Films*, 2007, **516**: 203–207.
- [15] KIM D. Improved electrical and optical properties of GZO films with a thin TiO₂ buffer layer deposited by RF magnetron sputtering. *Ceramics International*, 2014, **40**: 1457–1460.
- [16] WANG H L, SUN Y H, FANG L, *et al.* Growth and characterization of high transmittance GZO films prepared by Sol-Gel method. *Thin Solid Films*, 2016, **615**: 19–24.
- [17] LU L F, SHEN H L, FENG J, *et al.* The enhanced conductivity of AZO thin films on soda lime glass with an ultrathin Al₂O₃ buffer layer. *Physica B*, 2010, **405**: 3320–3323.
- [18] SHEN H L, ZHANG H, LU L F, *et al.* Preparation and properties of AZO thin films on different substrates. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2010, **20**: 44–48.
- [19] SUBRAMANYAM T K, GOUTHAM P, PAVAN KUMAR S, *et al.* Optimization of sputtered AZO thin films for device application. *Materials Today: Proceedings*, 2018, **5**: 10851–10859.
- [20] LÜ K, ZHU B L, LI K, *et al.* Effect of hydrogen and Cu interlayer on the optical and electrical properties of GZO thin film. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(5): 494–497.
- [21] CHEN D, LÜ J G, HUANG J Y, *et al.* Performances of GaN-based LEDs with AZO films as transparent electrodes. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(6): 650–652.
- [22] QIN X J, HAN S H Z, ZHAO L, *et al.* Fabrication of transparent conductive Al-doped ZnO thin films by aerosol-assisted chemical vapour deposition. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(6): 608–611.
- [23] AYDOGAN E, WEAVER J S, MALOY S A, *et al.* Microstructure and mechanical properties of FeCrAl alloys under heavy ion irradiations. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **503**: 250–262.
- [24] DRYEPOND T S, UNOCIC K A, HOELZER D T, *et al.* Development of low-Cr ODS FeCrAl alloys for accident-tolerant fuel cladding. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **501**: 59–71.
- [25] GUSSEV M N, CAKMAK E, FIELD K G, *et al.* Impact of neutron irradiation on mechanical performance of FeCrAl alloy laser-beam weldments. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **504**: 221–233.
- [26] HOGGAN R E, HE L F, HARP J M, *et al.* Interdiffusion behavior of U₃Si₂ with FeCrAl via diffusion couple studies. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **502**: 356–369.
- [27] JIN D L, NI N, GUO Y, *et al.* Corrosion of the bonding at FeCrAl/Zr alloy interfaces in steam. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **508**: 411–422.
- [28] PARK D, MOUCHE P A, ZHONG W C, *et al.* TEM/STEM study of zircaloy-2 with protective FeAl(Cr) layers under simulated BWR environment and high-temperature steam exposure. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **502**: 95–105.
- [29] TANG C C, JIANU A, STEINBRUECK M, *et al.* Influence of composition and heating schedules on compatibility of FeCrAl al-

- loys with high-temperature steam. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, **511**: 496–507.
- [30] CHANG K K, MENG F P, GE F F, *et al.* Theory-guided bottom-up design of the FeCrAl alloys as accident tolerant fuel cladding materials. *Journal of Nuclear Materials*, 2019, **516**: 63–72.
- [31] CAIRNEY J M, HARRIS S G, MUNROE P R, *et al.* Transmission electron microscopy of TiN and TiAlN thin films using specimens prepared by focused ion beam milling. *Surface and Coatings Technology*, 2004, **183**: 239–246.
- [32] RACHBAUER R, STERGAR E, MASSL S, *et al.* Three-dimensional atom probe investigations of Ti–Al–N thin films. *Scripta Materialia*, 2009, **61**: 725–728.
- [33] WEBER F R, FONTAINE F, SCHEIB M, *et al.* Cathodic arc evaporation of (Ti, Al) N coatings and (Ti, Al) N/TiN multilayer-coatings—correlation between lifetime of coated cutting tools, structural and mechanical film properties. *Surface and Coatings Technology*, 2004, **177–178**: 227–232.
- [34] MÜNZ W D. A new alternative to TiN coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1986, **4(6)**: 2717–2725.
- [35] WAHLSTRÖM U, HULTMAN L, SUNDGREN J E, *et al.* Crystal growth and microstructure of polycrystalline Ti_{1-x}Al_xN alloy films deposited by ultra-high-vacuum dual-target magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1993, **235**: 62–70.
- [36] ZHOU M, MAKINO Y, NOSE M, *et al.* Phase transition and properties of Ti–Al–N thin films prepared by rf-plasma assisted magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1999, **339**: 203–208.
- [37] HÖRLING A, HULTMAN L, ODÉN M, *et al.* Mechanical properties and machining performance of Ti_{1-x}Al_xN-coated cutting tools. *Surface and Coatings Technology*, 2005, **191**: 384–392.
- [38] KUTSCHEJ K, MAYRHOFFER P, KATHREIN M, *et al.* Structure, mechanical and tribological properties of sputtered Ti_{1-x}Al_xN coatings with 0.5 ≤ x ≤ 0.75. *Surface and Coatings Technology*, 2005, **200**: 2358–2365.
- [39] RAFAJA D, POKLAD A, SCHREIBER G, *et al.* On the preferred orientation in Ti_{1-x}Al_xN and Ti_{1-x-y}Al_xSi_yN thin films. *Zeitschrift für Metallkunde*, 2005, **96**: 738–742.
- [40] GRECZYNSKI G, LU J, JOHANSSON M, *et al.* Role of Tiⁿ⁺ and Al^{m+} ion irradiation (n=1, 2) during Ti_{1-x}Al_xN alloy film growth in a hybrid HIPIMS/magnetron mode. *Surface and Coatings Technology*, 2012, **206**: 4202–4211.
- [41] GROSSMANN B, SCHALK N, CZETTL C, *et al.* Phase composition and thermal stability of arc evaporated Ti_{1-x}Al_xN hard coatings with 0.4 ≤ x ≤ 0.67. *Surface and Coatings Technology*, 2017, **309**: 687–693.
- [42] HANS M, MUSIC D, CHEN Y T, *et al.* Crystallite size-dependent metastable phase formation of TiAlN coatings. *Scientific Reports*, 2017, **7(16096)**: 1–7.
- [43] SPENCER P, HOLLECK H. Application of a thermochemical data-bank system to the calculation of metastable phase formation during PVD of carbide, nitride and boride coatings. *High Temperature Science*, 1990, **27**: 295–309.
- [44] STOLTEN H, SPENCER P, NEUSCHÜTZ D, *et al.* Estimation of formation enthalpies for transition metal mono nitrides, carbides and oxides. *Journal de Chimie Physique*, 1993, **90**: 209–219.
- [45] CHEN Q, SUNDMAN B. Thermodynamic assessment of the Ti–Al–N system. *Journal of Phase Equilibria*, 1998, **19(20)**: 146–160.
- [46] ZENG K J, SCHMID-FETAER R. Thermodynamic Modeling and Applications of the Ti–Al–N Phase Diagram. *Thermodynamics of Alloy Formation*, 1997, 275–293.
- [47] SPENCER P. Thermodynamic prediction of metastable coating structures in PVD processes. *Zeitschrift für Metallkunde*, 2001, **92**: 1145–1150.
- [48] HUGOSSON H W, HÖGBERG H, ALGREN M, *et al.* Theory of the effects of substitutions on the phase stabilities of Ti_{1-x}Al_xN. *Journal of Applied Physics*, 2003, **93(8)**: 4505–4511.
- [49] MAYRHOFFER P, MUSIC D, SCHNEIDER J, *et al.* Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase stability of supersaturated Ti_{1-x}Al_xN. *Journal of Applied Physics*, 2006, **100**: 1–5.
- [50] HOLEC D, ROVERE F, MAYRHOFFER P H, *et al.* Pressure-dependent stability of cubic and wurtzite phases within the TiN–AlN and CrN–AlN systems. *Scripta Materialia*, 2010, **62**: 349–352.
- [51] EUCHNER H, MAYRHOFFER P. Vacancy-dependent stability of cubic and wurtzite Ti_{1-x}Al_xN. *Surface and Coatings Technology*, 2015, **275**: 214–218.
- [52] SHULUMBA N, HELLMAN O, RAZA Z, *et al.* Lattice vibrations change the solid solubility of an alloy at high temperatures. *Physical Review Letters*, 2016, **117(11)**: 1–6.
- [53] SANGIOVANNI D, EDSTRÖM D, HULTMAN L, *et al.* Dynamics of Ti, N, and TiN_x (x=1–3) ad molecule transport on TiN (001) surfaces. *Physical Review B*, 2012, **8**: 1–10.
- [54] SANGIOVANNI D, EDSTRÖM D, HULTMAN L, *et al.* *Ab initio* and classical molecular dynamics simulations of N₂ desorption from TiN (001) surfaces. *Surface Science*, 2014, **624**: 25–31.
- [55] SANGIOVANNI D, ALLING B, STENETEG P, *et al.* Self-interstitial diffusion, and Frenkel-pair formation/dissociation in B1 TiN studied by *ab initio* and classical molecular dynamics with optimized potentials. *Physical Review B*, 2015, **91**: 1–17.
- [56] ALLING B, STENETEG P, THOLANDER C, *et al.* Configurational disorder effects on adatom mobilities on Ti_{1-x}Al_xN (001) surfaces from first principles. *Physical Review B*, 2012, **85(24)**: 1–5.
- [57] CHANG K K, TO BABEN M, MUSIC D, *et al.* Estimation of the activation energy for surface diffusion during metastable phase formation. *Acta Materialia*, 2015, **98**: 135–140.
- [58] CHANG K K, MUSIC D, TO BABEN M, *et al.* Modeling of metastable phase formation diagrams for sputtered thin films. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2016, **17**: 210–219.
- [59] CANTOR B, CAHN R. Metastable alloy phases by co-sputtering. *Acta Materialia*, 1976, **24**: 845–852.
- [60] SAUNDERS N, MIODOWNIK A P. Phase formation in co-deposited metallic alloy thin films. *Journal of Materials Science*, 1987, **22**: 629–637.
- [61] LIU S D, CHANG K K, MRÁZ S, *et al.* Modeling of metastable phase formation for sputtered Ti_{1-x}Al_xN thin films. *Acta Materialia*, 2019, **165**: 615–625.
- [62] KIM K H, LEE S H. Comparative studies of TiN and Ti_{1-x}Al_xN by plasma-assisted chemical vapor deposition using a TiCl₄/AlCl₃/N₂/H₂/Ar gas mixture. *Thin Solid Films*, 1996, **283**: 165–170.
- [63] LEE S H, KIM B J, KIM H H, *et al.* Structural analysis of AlN and (Ti_{1-x}Al_x) N coatings made by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 1996, **80(3)**: 1469–1473.
- [64] PRANGE R, CREMER R, NEUSCHÜTZ D, *et al.* Plasma-enhanced CVD of (Ti, Al) N films from chloridic precursors in a DC glow discharge. *Surface and Coatings Technology*, 2000, **133–134**: 208–214.
- [65] ENDLER I, HÖHN M, HERRMANN M, *et al.* Novel aluminum-rich Ti_{1-x}Al_xN coatings by LPCVD. *Surface and Coatings Technology*, 2008, **203**: 530–533.
- [66] TODT T, ZALESK J, DANIEL R, *et al.* Al-rich cubic Al_{0.8}Ti_{0.2}N coating with self-organized nano-lamellar microstructure: thermal and mechanical properties. *Surface and Coatings Technology*, 2016, **291**: 89–93.
- [67] GROVENOR C R M, HENTZELL H T G, SMITH D A, *et al.* The

- development of grain structure during growth of metallic films. *Acta Materialia*, 1984, **32(5)**: 773–781.
- [68] PETROV I, BARNÁ P B, HULTMAN L, *et al.* Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2003, **21(5)**: S117–S128.
- [69] EINSTEIN A. Elementare theorie der brownschen bewegung. *Z Elektrochem*, 1908, **14**: 371–381.
- [70] SUNDMAN B, OHNUMA I, DUPIN N, *et al.* An assessment of the entire Al-Fe system including D0₃ ordering. *Acta Materialia*, 2009, **57**: 2896–2908.
- [71] LIANG S M, SCHMID-FETZER R. Thermodynamic assessment of the Al–Cu–Zn system, part II: Al–Cu binary system. *CALPHAD*, 2015, **51**: 252–260.
- [72] ZHOU C Y, CUI J X, GUO C P, *et al.* Thermodynamic description of the Al–Ge–Ni system over the whole composition and temperature ranges. *CALPHAD*, 2017, **58**: 138–150.
- [73] LI M, DU Z M, GUO C, *et al.* Thermodynamic optimization of the Cu–Sn and Cu–Nb–Sn systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **477**: 104–117.
- [74] SUBRAMANINA P R, LAUGHLIN D E. Cu-W (copper tungsten). *Indian Institute of Metals*, 1991, **12**: 76–79.
- [75] ZHAO J R, DU Y, ZHANG L J, *et al.* Thermodynamic reassessment of the Cu–V system supported by key experiments. *CALPHAD*, 2008, **32**: 252–255.
- [76] WEILAND R, LUPTON D F, FISCHER B, *et al.* High-temperature mechanical properties of the platinum group metals. *Platinum Metals Review*, 2006, **50(4)**: 158–170.
- [77] GANSKE G, SLAVCHEVA E, VAN OUYEN A, *et al.* Sputtered platinum–iridium layers as electrode material for functional electrostimulation. *Thin Solid Films*, 2011, **519**: 3965–3970.
- [78] TSENG S F, LEE C T, HUANG K C, *et al.* Mechanical properties of Pt-Ir and Ni-Ir binary alloys for glass-molding dies coating. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, **11(10)**: 8682–8688.
- [79] YI A Y, JAIN A. Compression molding of aspherical glass lenses—a combined experimental and numerical analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88(3)**: 579–586.
- [80] KLOCKE F, DAMBON O, YI A Y, *et al.* Process Chain for the Replication of Complex Optical Glass Components. Berlin Heidelberg: Springer, 2013: 119–132.
- [81] MA K J, CHIEN H H, CHUAN W H, *et al.* Design of protective coatings for glass lens molding. *Key Engineering Materials*, 2008, **364–366**: 655–661.
- [82] KLOCKE F, DAMBON O, GEORGIADIS K, *et al.* Comparison of nitride and noble metal coatings for precision glass molding tools. *Key Engineering Materials*, 2010, **438**: 9–6.
- [83] BOBZIN K, BAGCIVAN N, EWERING M, *et al.* Influence of interlayer thickness of a thin noble metal MSIP-PVD coating on compound and system properties for glass lens moulding. *Production Engineering*, 2012, **6**: 311–318.
- [84] BOBZIN K, BAGCIVAN N, BRÖGELMANN T, *et al.* Development and qualification of a MSIP PVD iridium coating for precision glass moulding. *Materials Sciences and Application*, 2013, **44(8)**: 673–678.
- [85] SAKSENA A, CHIEN Y C, CHANG K K, *et al.* Metastable phase formation of Pt-X (X= Ir, Au) thin films. *Scientific Reports*, 2018, **8(1)**: 10198.
- [86] YAMABE-MITARAI Y, AOYAGI T, ABE T, *et al.* An investigation of phase separation in the Ir–Pt binary system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **484**: 327–334.
- [87] XU X N, REN Y P, LI C F, *et al.* Thermodynamic assessment of Au–Pt system. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, **22**: 1432–1436.