

钢领表面电弧离子镀 TiAlCN 薄膜^{*}

杨立军¹, 张泽辉¹, 党新安¹, 李 林²

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 西安 710021; 2. 咸阳恒信纺机器材有限公司, 陕西 咸阳 712000)

摘 要: 在低温(145 ℃)条件下,采用真空电弧离子镀技术在 GCr15 钢领表面制备 TiAlCN 薄膜。利用扫描电子显微镜(SEM)、电子探针(EPMA)、X 射线衍射仪(XRD)、附着力测试仪和显微硬度计分析测试薄膜形貌和性质。结果表明,负偏压较小,液滴尺寸大;负偏压过高,液滴脱落后留下很多凹坑,薄膜组织性能恶化。随着弧电流的增大,液滴发生细化。当弧电流为 50 A、负偏压为-100 V 和镀膜时间为 50 min 时,薄膜的均匀性和致密性好,薄膜表面的液滴分布均匀且尺寸小,液滴最大尺寸小于 2 μm,膜层平均厚度为 2.2 μm,膜层中有 Fe_{0.975}Ti_{0.025}(110)、Ti₂N(112)和 AlTi₃(CN)_{0.6}等多种物质的存在,改善了膜层的组织结构,薄膜的附着力达到最大值 39.8 N,薄膜的硬度达到最大值 1 776 HV_{0.01},显著提高了钢领的表面硬度。

关键词: 真空电弧离子镀; TiAlCN; 硬度; 附着力

中图分类号: TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)02-0051-05

TiAlCN Coatings Deposited by Arc Ion Plating on the Surface of Rings

YANG Li-jun¹, ZHANG Ze-hui¹, DANG Xin-an¹, LI Lin²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021; 2. Xianyang HengXin Textile Machinery Co., Ltd., Xianyang 712000, Shanxi)

Abstract: The composite TiAlCN coatings were deposited by vacuum arc ion plating on GCr15 rings at low temperature(145 ℃). The morphology and characteristics of the coating were analyzed by SEM, EPMA, XRD, adhesion tester, and microhardness tester. The result show that when the negative bias is small, the droplet size is big, and the negative bias is high, many dents are left after the droplets' falling off, and the microstructure and properties of the coating deteriorate. The droplets refined with increasing arc current. When the current is 50 A, the negative bias is -100 V, and the deposition time is 50 min, the uniformity and compactness of coating is good, the macro-particles on the coating are uniform and small, the biggest droplet size is less than 2 μm, and the average thickness of the coating is 2.2 μm. The microstructure of the coating is improved because of the existence of Fe_{0.975}Ti_{0.025}(110), Ti₂N(112) and AlTi₃(CN)_{0.6}. The adhesion is up to the maximum 39.8 N, and the hardness of the coating reaches a maximum of 1 776 HV_{0.01}, which significantly increases the surface hardness of the ring.

Key words: vacuum arc ion plating; TiAlCN coating; micro-hardness; adhesion

0 引 言

钢领是纺织细纱机的主要易耗件之一,对成纱质量和成本有重要的影响。钢领在中国每年的用量约为 8 000 万只。目前国内棉纺企业普遍使用的钢领硬度低、精度差、不耐用且成纱质量难以

保证。国外进口钢领虽然使用性能优良,但价格昂贵,在国内难以广泛应用。电弧离子镀是在真空环境下利用阴极靶放电产生金属离子,定向沉积至加载负偏压的工件上的涂层技术。它具有离子能量高、离化率高、膜层致密、附着力强、适应性

收稿日期: 2012-11-20; **修回日期:** 2013-03-07; **基金项目:** * 陕西省教育厅产业化中试项目(2011TG24)

作者简介: 杨立军(1974—),男(汉),陕西宝鸡人,教授,博士; **研究方向:** 表面改性

网络出版日期: 2013-03-26 16:02; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130326.1602.008.html>

引文格式: 杨立军,张泽辉,党新安,等. 钢领表面电弧离子镀 TiAlCN 薄膜 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(2): 51-55.

宽等优点。真空电弧离子镀膜技术已经在航空、航天、刀具等领域都有具体应用^[1-2],而在钢领上的应用较为少见。

Ti(C,N)薄膜是在 TiN 基础上发展起来的一种膜。Ti(C,N)薄膜的力学性能随着温度的升高急剧下降,当高于 400 ℃ 时薄膜失效。钢丝圈在钢领上高速滑动产生大量热量,使得钢领表面温度可达 400 ℃。因此,钢领上不宜镀 Ti(C,N)膜。而 TiAlN 薄膜的抗氧化温度达到了 800 ℃。在高速钢麻花钻上沉积 TiAlN 薄膜,使用寿命可提高 4 倍以上^[3]。Kazuki Kawata^[4]利用脉冲直流等离子体增强化学气相沉积制备的 TiAlCN/TiAlN/TiN 多层膜耐磨性和高温抗氧化性都比 TiN 薄膜好。TiAlCN/TiAlN/TiN 多层膜的耐磨性在 TiAlN/TiN, TiAlCN/TiAlN/TiN 和 TiAlON/TiAlN/TiN 中最好。研究发现^[5-7],利用脉冲激光沉积和化学气相沉积技术在 TiAlN 中引入 C 元素制备的 Ti-Al-C-N 四元薄膜,其耐磨性、高温稳定性等都较好。脉冲激光电子沉积主要应用于实验室研究,难以沉积大面积的均匀薄膜;化学气相沉积的沉积速度小于电弧离子镀,且产生废气,污染环境。电弧离子镀技术可以沉积大面积的均匀薄膜,沉积速度高、沉积时不污染环境,因此文中采用电弧离子镀技术沉积 TiAlCN 薄膜,以期提高钢领的表面硬度(适当的提高钢领硬度可以提高钢领的使用寿命),同时要求膜基附着力超过 30 N。

目前电弧离子镀膜技术的镀膜温度比较高,文中研究了在低温(145 ℃)条件下的镀膜工艺,考察了不同负偏压和弧电流下膜层的组织性能。

1 试验过程和方法

1.1 薄膜的制备

试验基材选用 GCr15 钢领。镀膜前,基体材料用无水乙醇清洗。TiAlCN 薄膜在 HY9940-1B 多弧离子镀膜机(清华大学)上进行,试验采用 50:50 的铝钛(原子分数百分比)合金靶。

具体镀膜步骤如下:①安装靶材,挂好试件,关上镀膜室;②打开抽真空系统,抽真空至 $6\times10^{-3}\sim9.9\times10^{-3}$ Pa,同时打开加热电源,将基体预热至 145 ℃左右;③打开负偏压电源,通入 Ar,产生辉光放电,对基体表面进行轰击清洗;④断开 Ar,通入 N₂,使室内工作气压保持在 5×10^{-1} Pa 左右,

靶电流调节至 40~70 A,25~45 min 后通入乙炔气体,在基体表面沉积 TiAlCN 膜层,沉积时间 5~10 min;⑤在停弧、降压和断气后,对镀膜工件进行保温(145 ℃)烘烤 20 min,改善膜基附着力;⑥冷却 30 min,通入空气,取出工件。

研究表明,影响膜层质量的工艺参数主要有阴极电流、基体负偏压等。表 1 为镀膜试样的不同工艺参数,N₂ 分压为 0.3 Pa,乙炔分压为 0.2 Pa,沉积温度为 145 ℃,沉积时间为 50 min。

表 1 沉积工艺参数		
Table 1 Parameters of deposition conditions		
Sample No.	Arc current/A	Bias/V
1	50	-50
2	50	-100
3	50	-150
4	40	-100
5	60	-100

1.2 性能测试方法

用电子探针测定薄膜的成分;日立 S-4800 扫描电镜观察表面形貌;日本理学 D/max2000PC X 射线衍射仪确定薄膜的相组成和结构;FM-700 日立显微硬度计测量膜层的显微硬度,加载时间为 10 s,载荷为 10 g,每个试样测 5 点取平均值;附着力采用 WS-2005 薄膜附着力自动划痕仪进行测试,试验载荷 100 N,加载速率 100 N/min,划痕长度 5 mm,划痕速率 5 mm/min,声发射信号接收。

2 结果与分析

2.1 形貌和厚度分析

图 1 为电流为 50 A,不同负偏压(1、2 和 3 号)膜层的表面和断面形貌。在低负偏压(图 1(a)和 1(d))时,球形颗粒少,膜层附着力小,有部分裂纹存在,薄膜厚度薄,约为 1 μm。裂纹产生的原因是因为负偏压低,离子轰击作用小,使得薄膜的致密性不好,薄膜与基体之间的内应力过大使膜产生裂纹。膜层薄的原因是负偏压低,离子获得的能量低,离子运动的速率小,对基体的轰击效果差,导致膜层的沉积速率低。图 1(b)和 1(e)中,颗粒的最大粒径尺寸不到 2 μm,颗粒尺寸小,且分布均匀。薄膜平均厚度约为 2.2 μm。负偏压过高(图 1(c)和 1(f)),离子轰击作用强烈,沉积好的颗粒被轰击溅射出来,球形颗粒脱落后留下很多凹坑,组织性能恶化,硬度下降。膜的平均厚

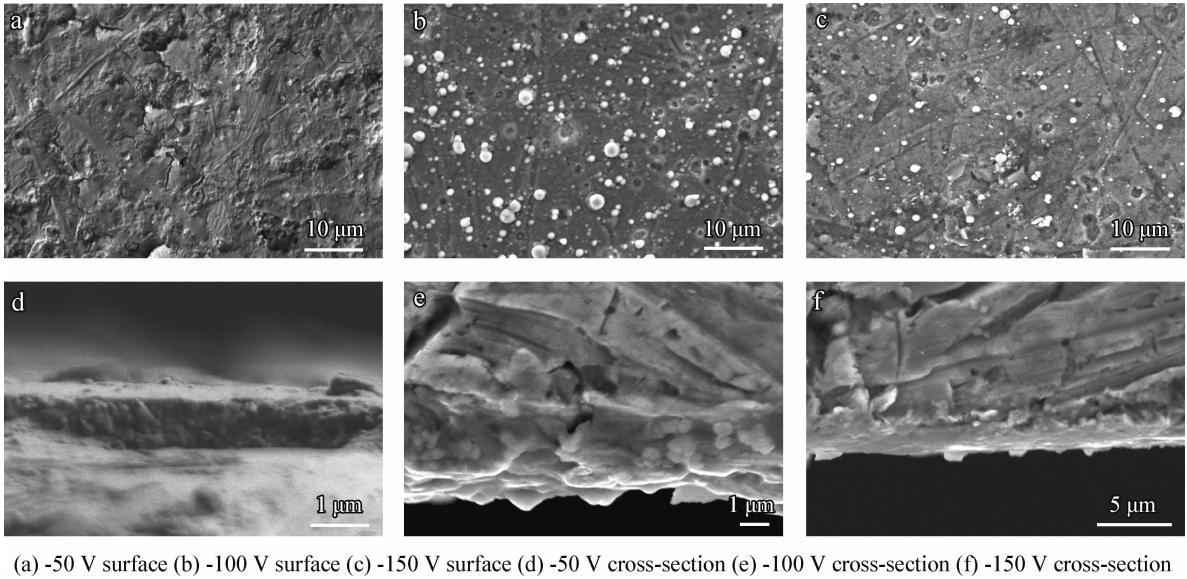


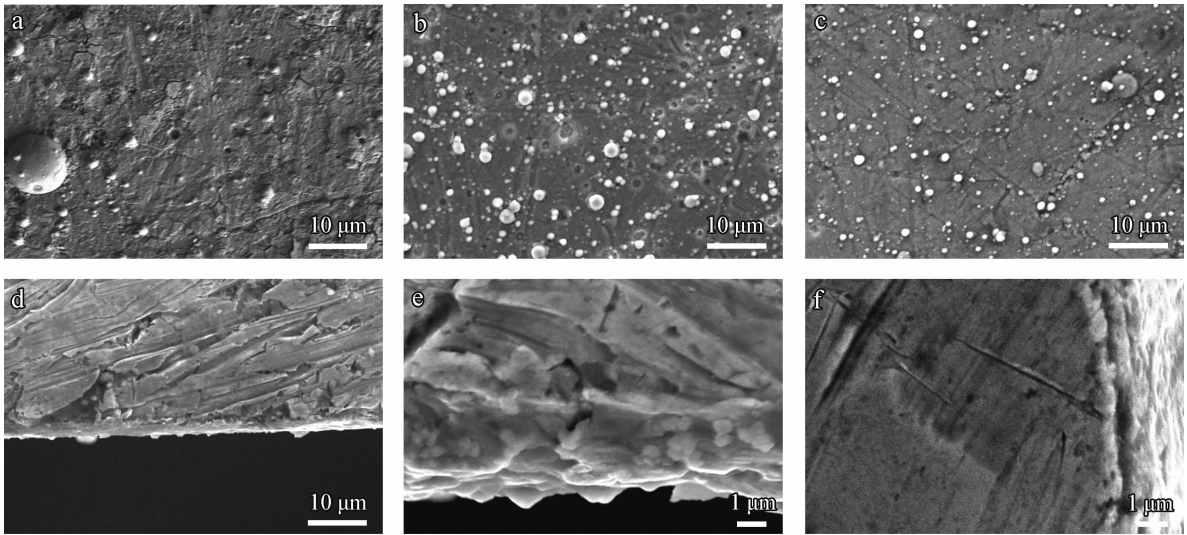
图 1 不同负偏压下膜层的表面和断面形貌

Fig. 1 Surface and cross-section morphologies of the films with different bias

度约为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 。由图 1(d)、1(e)和 1(f)可知,随着负偏压的增大,膜层的厚度先增大后减小。这是由于适当的增加负偏压,可以提高薄膜的沉积速度,当负偏压过高时,离子获得的能量高,高能量的离子轰击薄膜表面,产生反溅射,使薄膜的沉积速率降低,薄膜厚度随之下降。因此负偏压为 -100 V 时,制备的薄膜好。

图 2 是偏压为 -100 V ,不同弧电流下(4、2 和 5 号)膜层的表面和断面形貌。电流为 40 A (图 2(a)和 2(d))时,产生一些白色大颗粒,此时膜层薄。

大颗粒产生的原因是由低熔点材料 Al 在电弧蒸发过程中产生的,金属离子快速蒸发时产生大量的原子,而这些原子在到达基体之前不能完全电离,未电离的中性原子就会在飞行过程中结合成大的颗粒^[8]。膜层薄的原因是由于电流小,靶材料粒子蒸发溅射速率低、沉积速度小。随着电流的增大(图 2(b)、2(e)、2(c)和 2(f)),大颗粒的数目明显减少,颗粒尺寸逐渐变小。 60 A (图 2(f))的膜层厚度比 50 A (图 2(e))的稍厚,但此时薄膜厚度不均匀,最薄处只有 $1.95\text{ }\mu\text{m}$,最厚处可达 $2.83\text{ }\mu\text{m}$ 。



(a) 40 A surface (b) 50 A surface (c) 60 A surface (d) 40 A cross-section (e) 50 A cross-section (f) 60 A cross-section

图 2 不同弧电流下膜层的表面和断面形貌

Fig. 2 Surface and cross-section morphologies of the films with different arc current

结果表明,50 A 弧电流,-100 V 负偏压,50 min 镀膜时间的工艺条件下,膜层均匀性和致密性好。

2.2 膜层结构和成分分析

图 3 和图 4 分别为不同负偏压和弧电流的 XRD 图谱。XRD 图谱表明膜的主要成分为 Ti_2N 、 $AlTi_3(C,N)_{0.6}$ 、 $Fe_{0.975}Ti_{0.025}$ 等化合物。图 3 中 Ti_2N (112) 随着负偏压的增大,2 θ 角分别为 36.840°、36.823°和 36.737°, Ti_2N 峰整体左移,晶胞参数变大,d(Ti_2N)值变大。峰左移可能是由于 C 元素融入到 $TiAlN$ 晶格中形成固溶体;基体与涂层之间的热膨胀系数不同,导致涂层降到室温时产生热收缩应力。图 4 中 Ti_2N (112) 随着弧电流的增大,2 θ 分别为 36.759°、36.823°和 36.740°, Ti_2N 峰先左移后右移。晶胞参数先变大后减小,发生了晶格畸变,引起了峰的偏移。

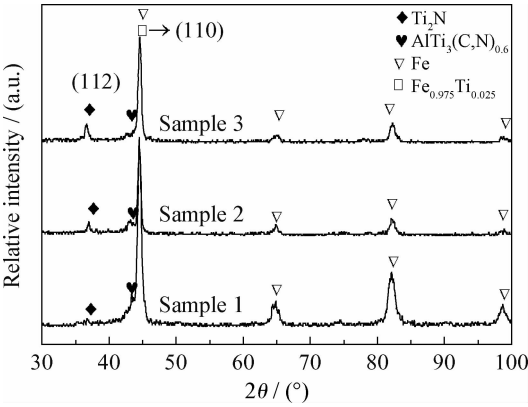


图 3 不同负偏压时的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of the films with different bias

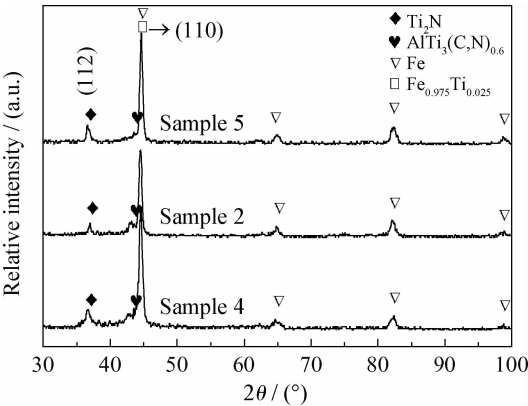


图 4 不同弧电流的 XRD 图谱
Fig. 4 XRD patterns of the films with different arc current

中的 1、2 和 3 组实验,随着负偏压的增大,Al 元素含量减小,Ti 元素含量增加,这是因为 Al 和 Ti 原子半径相差不大,随着偏压的增大,Al 比 Ti 原子离子化率要低,且 Al 的等离子体中,高价态粒子含量少,因此,在电场作用下到达涂层的粒子中,Al 粒子与 Ti 粒子之比将比靶材中的稍小,且溅射产生的作用将进一步增加这种差异,产生成分分离析现象。Ti 与 Al 原子比从小于靶材成分过渡到大于靶材成分,说明负偏压对 $AlTi_3(C,N)_{0.6}$ 薄膜成分分离析有很大影响^[9-10]。

对比表 2 中的 4、2 和 5 组实验,电流增大,C 和 N 元素含量增加,Al 和 Ti 元素含量减少。造成涂层中元素变化的主要原因是由于靶材中各元素的蒸发和溅射产额存在一定的差异。随着弧电流的增大使这种差异逐渐显现,造成最终涂层中各元素含量的变化,另外也可能由于靶材成分的不均匀性造成了涂层中元素的变化^[11]。

表 2 薄膜表面面扫描化学成分(原子数分数/%)					
Table 2 Chemical composition on the surface of films (a/%)					
Sample No.	C	N	Al	Ti	
1	32.72	31.80	19.89	15.59	
2	31.55	33.10	18.06	17.29	
3	30.65	31.99	17.12	20.25	
4	28.60	19.64	24.90	26.85	
5	33.26	36.11	15.24	15.39	

2.3 膜层硬度和结合力

表 3 是不同工艺参数与膜层硬度以及膜基附着力之间的关系。已知 GCr15 钢领的硬度约为 810 HV_{0.01},镀膜后薄膜硬度均超过 1 400 HV_{0.01},

表 3 膜基附着力以及膜层的硬度		
Table 3 Hardness of the films and adhesion between the substrate and film		
Sample No.	Adhesion/N	Hardness/HV _{0.01}
1	26.1	1 538
2	39.8	1 776
3	22.1	1 437
4	20.7	1 713
5	23.8	1 753

表 2 是薄膜表面面扫描化学成分。对比表 2

硬度得到了很大的提高。试样 1~3 负偏压从 -50 V 增加到 -150 V,膜的硬度先增加后减小。试样 4、2 和 5 弧电流从 40 A 增加到 60 A,硬度也是先增加后减小。说明在负偏压为 -100 V,弧电流为 50 A 时,薄膜的硬度最大。

图 5 为附着力与负偏压的关系曲线。图 6 为附着力与弧电流的关系曲线。随着负偏压或弧电流的增加,附着力先增加后减小,说明弧电流和负偏压对附着力有重要的影响。附着力的主要受到基材和膜层的线膨胀系数的影响,已知 GCr15 的线膨胀系数为 $13.6 \times 10^{-6} (1/^{\circ}\text{C})$,由于工艺不同,导致基材和膜层的热膨胀系数有差异,差异越大,热应力增加,导致膜层内应力积聚在膜层和基材界面处,使膜基附着力降低。在弧电流 50 A,负偏压 -100 V,镀膜时间 50 min 下制备的样品的膜基附着力达到最大值 39.8 N。

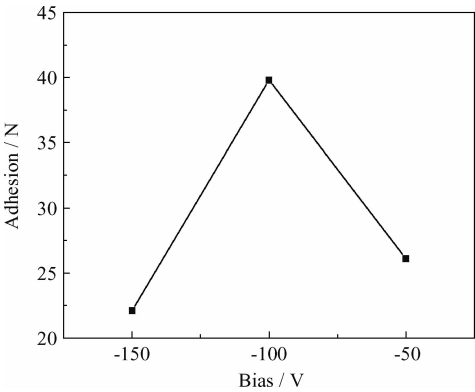


图 5 附着力与负偏压的关系曲线
Fig. 5 Relation of adhesion and bias

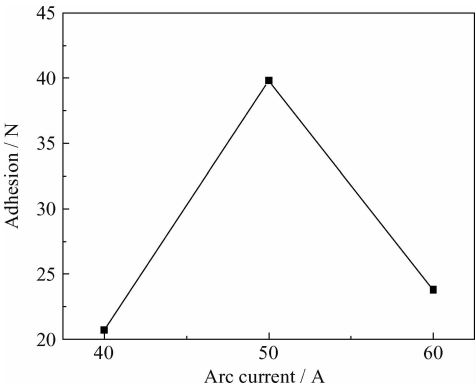


图 6 附着力与弧电流的关系曲线
Fig. 6 Relation of adhesion and arc current

3 结 论

(1) 采用电弧离子镀技术并通过改变弧电流

和负偏压沉积工艺参数控制膜层成分,在低温条件下成功制备了 TiAlCN 薄膜。

(2) 当弧电流 50 A,负偏压 -100 V,沉积温度 145 $^{\circ}\text{C}$,氮气压 0.3 Pa,乙炔分压 0.2 Pa,工作气压 0.5 Pa,镀膜时间 50 min 时,制备的膜层具有良好的性能。在该工艺参数下制备的膜层组织致密,膜层中 $\text{Fe}_{0.975}\text{Ti}_{0.025}$ 、 Ti_2N 和 $\text{AlTi}_3(\text{CN})_{0.6}$ 等多种物质的存在,显著改善了膜层组织结构,膜层硬度为 1 776 $\text{HV}_{0.01}$,附着力为 39.8 N,提高了钢领的使用性能。

参考文献

[1] 胡霖. 三种关键航空材料的电弧离子镀膜改性研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2012, 7.

[2] 张碧云. 电弧离子镀 TiN 薄膜的制备及其特性研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2008, 7.

[3] 莫继良, 任元, 朱曼旻. TiAlN 涂层高速钢刀具的制备及钻削性能研究 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(2): 26-29.

[4] Kazuki K, Hiroyuki S, Osamu T. Characterization of multilayer films of Ti-Al-O-C-N system prepared by pulsed d. c. plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Films, 2001, 390(1/2): 64-69.

[5] Heim D, Hochreiter R. TiAlN and TiAlCN deposition in an industrial PaCVD-plant [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 98(1/2/3): 1553-6.

[6] Lackner J M, Waldhauser W, Ebner R, et al. Room temperature pulsed laser deposited (Ti, Al) C_xN_{1-x} coatings - chemical, structural, mechanical and tribological properties [J]. Thin Solid Films, 2004, 468(1/2): 125-133.

[7] Ben C L A, Tlili B. Fretting wear of multilayered PVD TiAlCN/TiAlN/TiAl on AISI 4140 steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3/4): 1511-8.

[8] 张钧, 赵彦辉. 多弧离子镀技术与应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社. 2007: 87.

[9] 熊仁章, 夏立芳, 雷廷权. 工艺因素对 TiAlN 多元涂层成分的影响 [J]. 兵器材料科学与工程, 2000, 23(5): 55-58.

[10] 崔贯英, 张钧. 多弧离子镀 (Ti, Al, Zr) N 多元超硬梯度膜的制备及力学性能研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2010, 30(3): 329-333.

[11] 杜广煜, 谭祯, 巴德纯, 等. 电弧离子镀制备 NiCrAlY 涂层及其阻尼性能 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2012, 33(5): 727-730.

作者地址: 陕西省西安市北郊未央大学园区 710021
陕西科技大学机电工程学院
Tel: (029) 8616 8810
E-mail: 914661283@qq.com