

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.04.016

脉冲偏压占空比对复合离子镀 TiCN 涂层 结构和性能的影响^{*}

程 芳, 黄美东, 王萌萌, 范喜迎, 李云珂, 刘 野

(天津师范大学 物理与材料科学学院, 天津 300387)

摘 要: 采用多弧离子镀和磁控溅射复合离子镀技术在高速钢基底上制备 TiCN 涂层, 通过改变脉冲偏压占空比的大小获得了不同的涂层试样, 利用台阶仪、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、维氏硬度计等对涂层进行表征, 研究占空比对 TiCN 涂层组织结构和力学性能的影响。结果表明: 随着脉冲偏压占空比的增加, TiCN 涂层的表面大颗粒逐渐减少, 表面形貌得到改善。涂层结构中, (111)晶面的择优取向趋势明显, 沉积速率和显微硬度均出现先增大后减小的趋势, 且在占空比为 40% 时均达最大值。TiCN 涂层的最高硬度为 3 800 HV_{0.025}, 约为基底硬度的 4 倍。

关键词: 复合离子镀; 脉冲偏压占空比; TiCN 涂层; 显微硬度

中图分类号: TG174.444 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)04-0100-07

Effects of Duty-ratio of Pulsed Bias on the Structure and Properties of TiCN Coatings by Hybrid Ion Plating

CHENG Fang, HUANG Mei-dong, WANG Meng-meng, FAN Xi-ying, LI Yun-ke, LIU Ye
(College of Physics and Materials Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387)

Abstract: TiCN coatings were deposited on the high-speed steel substrate by hybrid ion plating, which consisted of arc ion plating and magnetron sputtering ion plating. Different film samples were obtained at various duty-ratio of the pulsed bias. The profiler, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and Vicker's hardness tester were employed to characterize the samples. The effects of duty-ratio of the pulsed bias on the structure and properties of the TiCN coatings were investigated. The results show that the surface morphologies of the TiCN coatings are improved since the quantity of the macroparticles is reduced. Both the deposition rate and micro-hardness of the coatings vary with the duty-ratio, and the maximum values are achieved at duty-ratio of 40%. The maximum micro-hardness of the TiCN coatings fabricated by this method can reach 3 800 HV_{0.025}, which is 4 times higher than that of the high-speed steel.

Key words: hybrid ion plating; duty-ratio of the pulsed bias; TiCN coating; microhardness

0 引 言

自 20 世纪 80 年代起, 由物理气相沉积方法制备的 TiN^[1-2] 和 TiC^[3] 涂层由于具有硬度高、耐磨性和摩擦性良好等优点, 受到了各界人士的关

注, 并被广泛应用于涂层保护领域^[4-8]; 随着工业生产的不断发展, 对涂层性能的要求日益提高, 已得到广泛应用的 TiN、TiC 涂层暴露出各种各样的缺陷, 不能满足现代加工业的要求。人们经过大量研究, 发现根据固溶强化的方式添加其它

收稿日期: 2014-02-20; **修回日期:** 2014-06-05; **基金项目:** * 国家自然科学基金(61078059); 天津师范大学学术创新推进计划(52X09038)

作者简介: 程芳(1989-), 女(汉), 山东曹县人, 硕士生; **研究方向:** 硬质涂层及材料表面改性

网络出版日期: 2014-07-02 16:44; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140702.1644.008.html>

引文格式: 程芳, 黄美东, 王萌萌, 等. 脉冲偏压占空比对复合离子镀 TiCN 涂层结构和性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(4): 100-106.

合金元素,将传统的二元膜变为 TiAlN、TiZrN 等三元甚至多元膜,可获得更优异的力学性能^[9-11];同时,人们也从膜层结构入手,在单层膜基础上发展了多层膜,利用多层膜中不同剪切带之间的相互作用和界面效应提高了膜层质量^[12-15];此外,国内外研究人员也在不断地创新和改进镀膜方法,如采用等离子体喷涂、粉末注射沉积等方法,均获得了良好的效果,在相关文献^[16-19]中有相应的报道。

不过,在工业生产中,目前最广泛使用的方法还是多弧离子镀和磁控溅射离子镀。这是由于多弧离子镀技术具有离化率高、沉积速率快^[20-22]、结合力强、设备简单、易于操作、安全、环保等优点,但这种方法也存在很大的缺点,就是电弧高温蒸发出的细小熔滴也沉积在薄膜表面,往往形成大量的大颗粒,破坏了薄膜表面形貌,导致表面粗糙度高,无法获得精细涂层甚至会影 响涂层的力学性能。跟电弧离子镀相比,磁控溅射离子镀的离化率低,沉积能量低,膜基结合力弱,但所制备的薄膜平滑致密,没有大颗粒污染问题。事实上,已经有将此两种方法进行结合制备 Ti-Si-N 涂层并获得较高综合力学性能的研究报道^[23]。

在离子镀膜工艺参数中,偏压是影响薄膜结构和性能的主要参数之一。施加在基体上的负偏压对沉积室中离化的靶材粒子具有较强的吸引,后者因而沉积到基体表面而成膜,并对前期已沉积的薄膜起到一种轰击作用,从而有效地改变薄膜的结构和性能。在直流偏压下,离子的连续轰击通常使基体温度过高,一方面会限制基体材料范围,另一方面也可能导致涂层内应力增大,损害其使用性能。因此,后来人们开始用脉冲偏压来替换直流偏压,这不但可以实现低温沉积,而且还可进一步改善涂层的力学性能^[24-25]。

TiCN 涂层具有熔点高、热导性能良好,优质的硬度、韧性、抗氧化以及耐磨等优点成为硬质涂层研究领域的热点问题。目前,制备 TiCN 多采用物理气相沉积方法,C 源一般用气源 C₂H₂,其化学活性和 C 含量高于 CH₄,易于制备 C 含量高的 TiCN,达到较高硬度、韧性和低摩擦因数。而采取固体 C 源来制备 TiCN 涂层的研究还不多见。而且,在常用的 TiCN^[26-27]涂层及多层膜的相关报道中,大部分研究了脉冲偏压对涂层结

构和性能的影响,而幅值和占空比都是脉冲偏压重要参数,通过改变电场的作用来改善涂层对于脉冲偏压的研究已经较多^[28-29],但对于深入研究脉冲偏压占空比对 TiCN 涂层组织结构和性能影响的相关报道比较少。

文中采用将多弧离子镀和磁控溅射技术复合的方法在高速钢基底上制备 TiCN 涂层,重点研究占空比对涂层结构和性能的影响。

1 材料和方法

国产 SA-700 6T 离子镀膜仪上既有电弧离子化源,也有磁控溅射离子化源,同时使用两种离子化源构成一种复合离子镀膜方法,即复合离子镀膜技术,采用电弧和磁控溅射方式分别离子化纯度为 99.99% 的钛靶和碳靶,在高速钢基底上沉积 TiCN 涂层,结构原理图如图 1 所示。

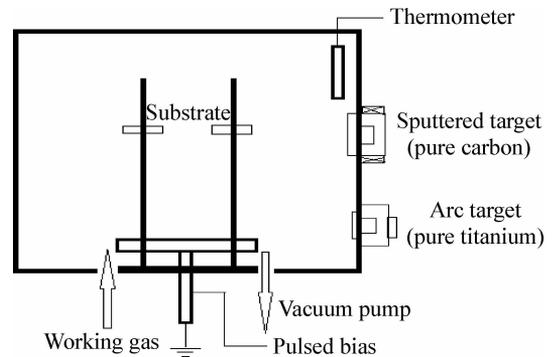


图 1 复合离子镀膜仪结构原理图

Fig. 1 Structure diagram of the hybrid ion plating equipment

沉积过程中,保持不变的沉积参数详见表 1。在基底上施加直流叠加脉冲偏压,固定偏压和幅值,通过改变脉冲偏压占空比(见表 2),研究不同占空比对 TiCN 涂层的组织结构和力学性能的影响。

选用 W18Cr4V 高速钢作为基底,规格为: 20 mm×15 mm×15 mm,进行打磨、抛光处理,使其呈镜面光洁。镀膜前,分别采用无水乙醇及丙酮超声清洗 15 min,干燥后将样品固定在腔室的试样架上,靶基距为 30 cm。本底真空为 3×10^{-3} Pa,通入氩气至 5 Pa,对基底进行辉光、溅射清洗后,同时开启钛靶和碳靶分别按表 1 和表 2 中的试验参数进行镀膜,得到不同的涂层试样。

利用美国 AMB10SXP-2 型台阶仪测量

TiCN 涂层的厚度,计算获得涂层的沉积速率;利用 DHV-1000 数显维氏硬度计,保持时间 10 s,载荷 25 g,测量 5 个有效点,取平均值;利用 X 射线衍射仪^[30](D/Max-2400 型),采用 Cu-K α 射线源,采用步进方式扫描,步宽 0.01°,扫描速度 2°/min,扫描范围为 20°~90°,得出涂层的物相组成、结构特征和衍射峰的择优取向,分析涂层特征^[31];利用美国 FEI NovaNano230 型扫描电子显微镜(SEM)观察涂层的表面形貌。

表 1 TiCN 涂层的沉积工艺参数

Table 1 Deposition parameters of the TiCN coating

Parameters	Value
Bias power frequency/kHz	40
Arc current/A	60
Arc voltage/V	25
Arc target	Ti(pure 99.9%)
Current of sputtering/A	≤1
Voltage of sputtering/V	600
Magnetron sputtered target	Carbon(pure 99.9%)
Partial pressure of N ₂ /Pa	0.4
Partial pressure of Ar/Pa	0.1
Deposition time/min	60
Target-substrate distance/m	0.3
Sputtering gas	Ar(pure 99.99%)
Reactant gas	N ₂ (pure 99.99%)

表 2 TiCN 涂层的沉积参数设计

Table 2 Experimental parameters of the TiCN coating

Parameters	Value
DC bias/V	100
Pulsed bias/V	300
Peak value/V	400
Duty-ratio of the pulsed bias/%	20, 30, 40, 50, 60, 70

2 结果与讨论

2.1 TiCN 涂层的沉积速率

利用台阶仪测量 TiCN 涂层的厚度,涂层的沉积时间为 60 min,计算得到 TiCN 涂层的沉积

速率。图 2 为不同占空比条件下 TiCN 涂层的沉积速率的变化曲线。由图 2 可知:随着脉冲偏压占空比的增大,TiCN 涂层的沉积速率呈现出先增大后减小的趋势。当占空比为 40%时,TiCN 涂层的沉积速率达到最大。

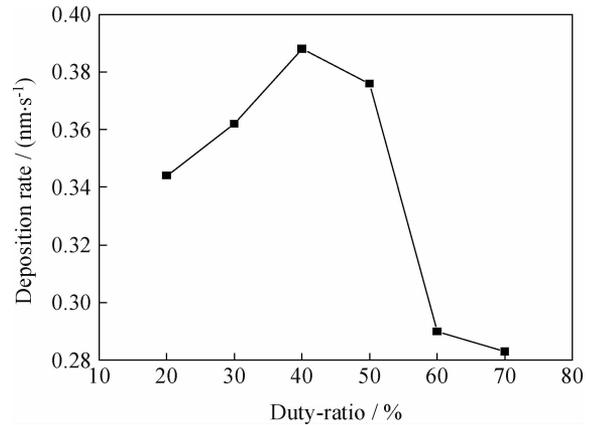


图 2 不同脉冲偏压占空比下 TiCN 涂层的沉积速率
Fig. 2 Deposition rate of the TiCN coatings under different duty-ratios of the pulsed bias

试验中,占空比由 20%增加到 40%,即施加脉冲峰值偏压的时间延长,一个周期内的平均电场强度增强,电场对离子做的功增加,离子的平均飞行速度也随之加快,涂层的沉积速率增加;但是当占空比继续增加时,特别是占空比超过 50%以后,离子携带的能量过大,沉积到涂层上时对已沉积原子轰击过大,其背散射效果增强;同时高能离子对基片的轰击使得基片温度升高,增强了溅射效应,造成了占空比高于 40%之后沉积速率的迅速下降。

2.2 TiCN 涂层的表面形貌

图 3 为不同脉冲偏压占空比下获得的 TiCN 涂层的表面形貌。由图 3 可知:TiCN 涂层表面较为平整,但仍然存在较多大颗粒,颗粒尺寸不均,最大的可达 5 μm 。比较图 3 可以看出:随着占空比的增加,涂层表面大颗粒数量变少,表面形貌得到改善。

占空比对表面形貌的影响,可以从涂层沉积过程的微观尺度来理解。等离子体由电子、离子和中性液滴(大颗粒)组成,液滴的尺寸和质量较大,电子和离子会随机地与它们发生碰撞,但由于电子的热速度远大于离子的热速度,所以单位时间内液滴表面会吸附大量的电子而带负电^[32]。由于在基底上施加的是负偏压,当液滴靠近基底

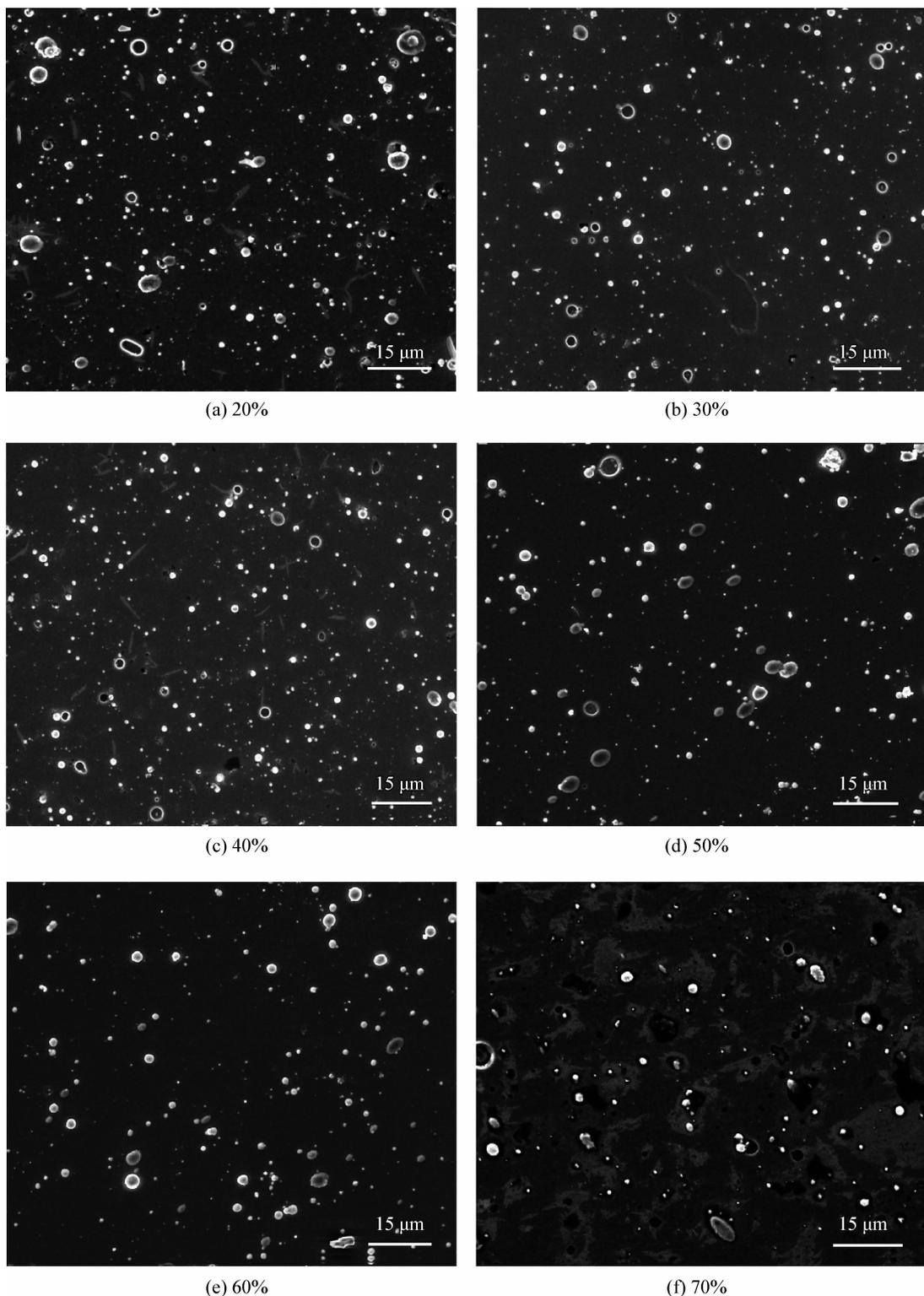


图 3 不同脉冲偏压占空比下 TiCN 涂层的表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of the TiCN coatings under different duty-ratios of the pulsed bias

表面时会受到排斥作用。图 4 给出了大颗粒的受力示意图。占空比增大时,一个脉冲周期内脉冲峰值施加的时间增长,大颗粒所受到的电场力

作用时间也相应地变长,假设所受的空间电场力为 F ,大颗粒 q 以初速度 v_0 飞行,所受电场力如公式(1)所示:

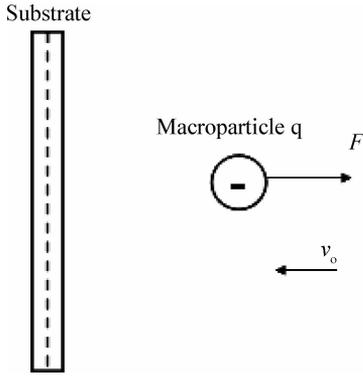


图4 大颗粒在靠近基底表面时的受力示意图

Fig. 4 Schematic display of force applied onto the macroparticles near the substrate surface

$$F \propto \frac{Qq^-}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1)$$

其中, Q 为基底所带的电量, ϵ_0 为真空介电常数, q^- 为大颗粒所带的电荷量, r 为大颗粒到基底间的距离, $\frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ 为电场强度。

由式(1)和图4可以看出,大颗粒越接近基底,也就是 r 减小,大颗粒所受到的排斥作用越强;大颗粒越大,表面吸引的电子数就越多,则 q^- 相应就越大,则受到的 F 作用增大。由动能定理,假设 F 对大颗粒所做的功为 W ,大颗粒的质量为 m ,初速度 v_0 ,末速度 v_t ,初动能为 E_{k0} ,末动能为 E_{kt} ,动能增量为 ΔE_k ,则有:

$$W = \Delta E_k = E_{kt} - E_{k0} = \frac{1}{2}mv_t^2 - \frac{1}{2}mv_0^2 \quad (2)$$

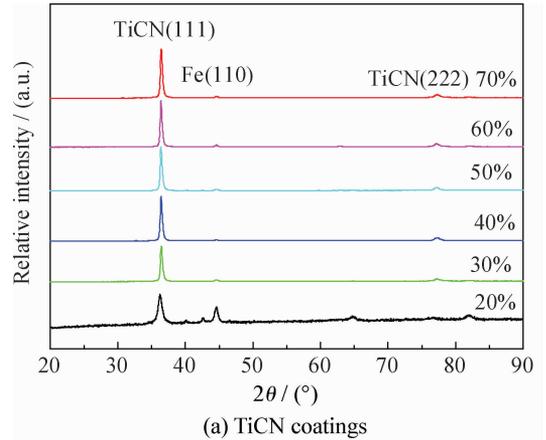
显然, W 为负, F 做负功,末动能 E_{kt} 减小。因此,大颗粒要到达基底表面需要克服电场力所做的功,而随着电场力的增加,大颗粒可能在到达基底表面之前 v_0 就已经减小到 0 或者很小而无法有效地沉积在基底上。所以随着占空比的增加,脉冲峰值时间的延长,大颗粒的数量和尺寸减少,表面形貌得到改善。

2.3 TiCN 涂层的微观结构

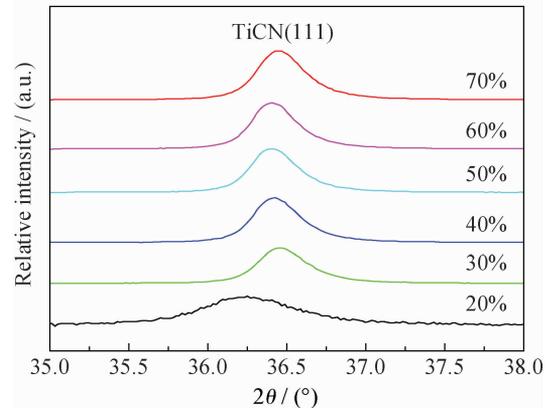
图5为不同脉冲偏压占空比条件下的 TiCN 涂层的 XRD 图谱,基底为高速钢。从衍射图谱(图5(a))中可以看出,在 44.6° 处出现的 Fe(110) 为基底峰,在衍射图谱中可观测到 TiCN 物相的 (111) 和 (222) 两个晶面。

当占空比为 20% 时,无明显的择优取向;随着占空比的增大, TiCN 相出现以 (111) 晶面择优

的趋势,从其局部放大图(图5(b))可以看到,该衍射峰向右偏移。当脉冲偏压占空比增加时,平均电场增强,对涂层轰击作用加强,使涂层更加致密;金属离子所携带的能量增大,使得涂层表面粒子可移动的能力增强,粒子的轰击过程中,其它取向的晶粒受到粒子选择性地刻蚀或反溅射,随着涂层厚度的连续增加,其应变能也在连续增加,涂层显现出了 TiCN(111) 方向的明显择优生长。



(a) TiCN coatings



(b) Local amplification around peak TiCN (111)

图5 不同脉冲偏压占空比下 TiCN 涂层的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of the TiCN coatings under different duty-ratios of pulsed bias

2.4 TiCN 涂层的力学性能

图6为不同占空比条件下 TiCN 涂层的显微硬度。图中显示随着占空比的增加, TiCN 涂层的显微硬度先增大后减小。占空比为 40% 时, TiCN 涂层的显微硬度值表现为最大,达到 $3\,800\text{ HV}_{0.025}$, 约为基底硬度的 4 倍。

这种现象是因为:当占空比较低时,离子的平均轰击能量小,薄膜的致密度较小,因而硬度

较低;随占空比增大,离子对薄膜的轰击作用逐渐增强,薄膜致密度提高,硬度增大,在占空比为40%左右时,薄膜硬度达到最大。而进一步增大占空比,随着轰击作用的加强,可能会导致薄膜内部产生缺陷,从而使显微硬度降低。

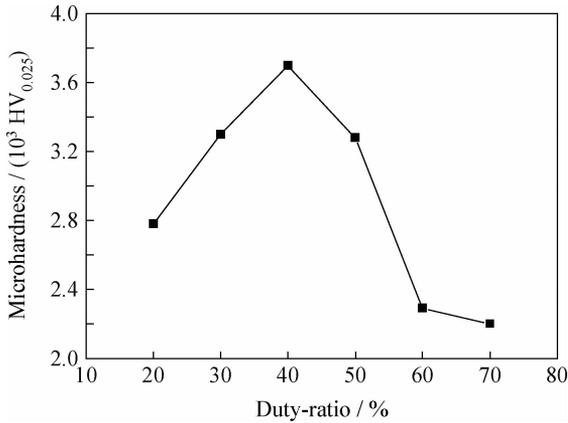


图6 不同占空比下 TiCN 涂层的显微硬度

Fig. 6 Microhardness of the TiCN coatings under different duty-ratios of the pulsed bias

3 结 论

(1) TiCN 涂层表面平整,无明显缺陷,且随着脉冲偏压占空比的增加表面颗粒呈现了减少的趋势。

(2) 获得了单一物相的 TiCN 涂层,随占空比增大,该薄膜呈现出(111)晶面择优生长趋势。

(3) TiCN 涂层的沉积速率随占空比的增大,先增大后减小,当占空比达到40%时沉积速率最大。

(4) 随着脉冲偏压占空比的增加,TiCN 涂层的显微硬度呈现先增大后减小的趋势。当占空比达到40%时涂层达到最高硬度为3 800 HV_{0.025},约为基底硬度的4倍。

参考文献

[1] Du G Y, Tan Z, Liu K. Frontiers of mechanical engineering and materials engineering [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 6(3): 1167-70.

[2] 何玉定,胡社军,谢光荣. TiN 涂层应用及研究发展 [J]. 广东工业大学学报, 2005, 2(22): 1-36.

[3] Paul H M, Christian M. Microstructural design of hard coatings [J]. Progress in Materials Science, 2006, 51(8): 1032-114.

[4] 吴大维. 硬质薄膜材料的最新发展及应用 [J]. 真空, 2003 (6): 1-5.

[5] 郭保文. 纳米材料及其技术在涂料工业中的应用研究 [J]. 新材料产业, 2003, 2: 62.

[6] 张志琨. 纳米材料与纳米技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 161-169.

[7] 高仁喜. 纳米技术与纳米材料研发现状 [J]. 湿法冶金, 2003, 22(2): 57-65.

[8] Yoon S Y, Kim J K, Kim K H. A comparative study on tribological behavior of TiN and TiAlN coatings prepared by arc ion plating technique [J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 161(2/3): 237-242.

[9] Chang Y Y, Wang D Y. Characterization of nanocrystalline AlTiN coatings synthesized by a cathodic-arc deposition process [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201 (15): 6699-701.

[10] Fox-Rabinovich G S, Kovalev A I, Aguirre M H. Design and performance of AlTiN and TiAlCrN PVD coatings for machining of hard to cut materials [J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204(4): 489-496.

[11] Kim S K, Vinh P V, Kim J H. Deposition of superhard TiAlSiN thin films by cathodic arc plasma deposition [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(5/6): 1391-4.

[12] 马占吉,武生虎,肖更竭,等. 电弧离子镀多层 Ti/TiN 薄膜组织和力学性能研究 [J]. 中国表面工程, 2008, 6(3): 26-29.

[13] 陈德军,代明江,林松盛. TiN/AlN 纳米多层膜的调制周期及力学性能研究 [J]. 真空, 2007, 44(4): 52-54.

[14] Manaila R, Devenyi A, Biro D. Multilayer TiAlN coatings with composition gradient [J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 151(1): 21-25.

[15] Hsieh J H, Liang C, Yu C H. Deposition and characterization of TiAlN and multi-layered TiN/TiAlN coatings using unbalanced magnetron sputtering [J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 108(1): 132-137.

[16] German R M. 粉末注射成形 [M]. 曲选辉,译. 长沙: 中南大学出版社, 2001: 180.

[17] Froes F H. Powder injection molding (PIM) of titanium alloys ripe for expansion [J]. Materials Technology, 2000, 15(4): 295-299.

[18] German R M. Cost reduction prime Ti PIM for growth [J]. Metal Powder Report, 2000, 55(6): 12-21.

[19] 吴引江. 粉末冶金先进材料的一些进展 [J]. 稀有金属快报, 2002, 21(5): 6-10.

[20] Sakaki M, Sakakibara T. Excitation, ionization, and reaction mechanism of a reactive cathodic arc deposition of TiN [J]. Plasma Science, 1994, 22(6): 1049-54.

[21] Musil J, Vyskocil J, Kadlec S. Mechanical and dielectric properties [M]. New York: Academic Press, 1993: 79.

[22] Johnson P C, Francombe M H, Vossen J L. Contemporary preparative techniques [M]. New York: Academic Press, London, 1989: 129.

[23] Kim K H, Choi S, Yoon S. Superhard Ti-Si-N coatings by a hybrid system of arc ion plating and sputtering tech-

- niques [J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 161 (2): 243-248.
- [24] 林国强. 脉冲偏压电弧离子镀的工艺基础研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2008, 6: 15-19.
- [25] 张敏, 林国强, 董闯. 脉冲偏压电弧离子镀室温沉积非晶 TiO₂ 薄膜 [J]. 金属学报, 2007, 43(5): 509-514.
- [26] Chen R, Tu J P, Liu D G. Microstructure, mechanical and tribological properties of TiCN nanocomposite films deposited by DC magnetron sputtering [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(21/22): 5228-34.
- [27] Li J Z. The study of TiCN coating based on vacuum arc ion plating and its performance [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 187: 255-259.
- [28] 姜雪峰, 刘清才, 王海波. 多弧离子镀技术及其应用 [J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2006, 29(10): 55-58.
- [29] Yin Z G, Zhang H T, Goodner D M, et al. Two-dimensional growth of continuous Cu₂O thin films by magnetron sputtering [J]. Applied Physics Letters, 2005, 86(6): 1-3.
- [30] Fewster P L. Advances in the structural characterisation of semiconductor crystals by X-ray scattering methods [J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2004, 48-49: 245-273.
- [31] Ichijo K, Hasegawa H, Suzuki T. Microstructures of (Ti, Cr, Al, Si)N films synthesized by cathodic arc method [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(2): 5477-81.
- [32] Melzer A, Trottenbery T, Piel A. Experimental determination of the charge on dust particles forming Coulomb lattices [J]. Physics Letters A, 1994, 191(3/4/5): 301-308.

作者地址: 天津市西青区宾水西道延长线 393 号 300387
天津师范大学物理与材料科学学院
Tel: (022) 2376 6518
E-mail: scmdfxwf@163.com

(责任编辑: 黄艳斐)

• 学术动态 •

第十届全国表面工程大会暨第六届全国青年表面工程论坛将在武汉举行

第十届全国表面工程大会暨第六届全国青年表面工程论坛将于 2014 年 10 月 28~31 日在湖北武汉举行,会议由中国机械工程学会表面工程分会主办,武汉材料保护研究所承办,主题是“表面工程技术的新发展和新应用中崛起中的表面工程”。

征文范围包括表面工程研究和应用的各个方面,主要专题(但不限于)包括:①表面工程基础理论、表界面科学;②物理气相沉积和化学气相沉积薄膜技术;③电/化学沉积、阳极/微弧氧化等液相表面处理技术;④喷涂及自动化表面工程技术;⑤化学表面热处理、三束材料表面改性技术;⑥氮化、渗碳、三束等材料表面改性技术;⑦功能薄膜(光、电、磁功能薄膜);⑧有机涂层技术;⑨分子薄膜、微纳表面工程;⑩摩擦、磨损与润滑;⑪海洋工程表面防护、腐蚀与防护技术;⑫生物表面工程;⑬航天航空表面工程;⑭新能源表面工程;⑮钢结构表面工程;⑯汽车表面防护。

论文投稿一律采用电子投稿,投稿邮箱:bmgc@cmes.org,论文全文截稿为 2014 年 8 月 31 日。

会议相关网站: 10. bmgc.org。

(摘自中国机械工程学会表面工程分会网)