doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.05.003

复合离子束制备氮化物多层膜的抗冲蚀性能 *

金 杰¹, 王丽叶¹, 黄晓林¹, 孟祥宇¹, 陈蕴博², 高克玮³

(1. 北京机械工业自动化研究所电器物理设备与应用工程技术中心,北京100120;2. 机械科学研究总院先进制造技术研究中心,北京100083;3. 北京科技大学材料科学与工程学院,北京100083)

摘 要:为了在TC4 钛合金上获得抗冲蚀性能优良的膜层,利用金属蒸发真空多弧(Metal evaporation vacuum arc,MEVVA)离子源和阴极真空磁过滤弧复合离子束沉积技术在TC4 钛合金基材表面制备 Cr/Cr-N、 Ti/Ti-N、Cr-Ti/Cr-Ti-N、Ti-Al/Ti-Al-N 4 种体系的多层膜。采用努普显微硬度计、划痕仪、微粒喷浆冲 蚀试验机、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、体式显微镜等仪器对不同体系膜层的力学性能及形貌进行测 试表征,对比研究各膜层体系抗冲蚀性能的机理。结果表明:该技术制备的膜层致密、交替层结构明显;不同 膜层体系的抗冲蚀性能差异较大,尤以二元金属及其氮化物交替复合多层膜具有较好的抗冲蚀性能,其中 Cr-Ti/Cr-Ti-N体系的膜层抗冲蚀性能相比基体提高10.1 倍以上,其次为 Ti-Al/Ti-Al-N、Ti/Ti-N、Cr/Cr-N, 分别提高 6.1 倍、4.1 倍和 2.3 倍。

关键词: MEVVA离子源; 阴极真空磁过滤; 多元氮化物; 抗冲蚀

中图分类号: TG174.444 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)05-0032-07

Erosion Resistance Performance of Different Nitride Films Deposited by Composite Ion Beam

JIN Jie¹, WANG Li-ye¹, HUANG Xiao-lin¹, MENG Xiang-yu¹, CHEN Yun-bo², GAO Ke-wei³ (1. Engineering Research Center for Electrophysical Apparatus and Application Technology, Beijing Research Institute of Automation for Machinery Industry, Beijing 100120; 2. Advanced Manufacture Technology Center, China Academy of Machinery Science & Technology, Beijing 100083; 3. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract: In order to prepare better erosion resistance films on TC4 titanium alloy, Cr/Cr-N, Ti/Ti-N, Cr-Ti/Cr-Ti-N, and Ti-Al/Ti-Al-N films were prepared on TC4 titanium alloys with metal evaporation vacuum arc (MEVVA) ion source and filter cathodic vacuum arc deposition technology. Erosion resistance mechanical properties and surface characters of different films were studied by employing Knoop hardness ,scratch resistance tester, solid particle impact machine(slurry jet), field emission scanning electron microscope (FESEM) and optical microscope. The results show that the films are compacted and with alternated distinctly layers. The different films show great differences in erosion resistance, especially in the binary alloy and its multilayers nitride films in comparison with single metal and its multilayers nitride films. The erosion resistance of Cr-Ti/Cr-Ti-N has improved over 10.1 times compared with that of the substrate, followed by Ti-Al/Ti-Al-N, Ti/Ti-N, and Cr/Cr-N films improved 6.1, 4.1, 2.3 times, respectively.

Key words: metal evaporation vacuum arc (MEVVA) ion source; filter cathodic vacuum arc; multilayers nitride; erosion resistance films

收稿日期:2014-07-26; 修回日期:2014-09-26; 基金项目:*北京机械工业自动化研究所基金(10211169032) 作者简介:金杰(1980-),男(汉),河南郸城人,高级工程师,博士;研究方向:摩擦学、腐蚀及表面改性

网络出版日期: 2014-10-10 09:33; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20141010.0933.001.html 引文格式: 金杰,王丽叶,黄晓林,等.复合离子束制备氮化物多层膜的抗冲蚀性能 [J].中国表面工程,2014,27(5):32-38.

33

0 引 言

钛合金密度低、强度高,具有较好的力学性 能、抗疲劳性能和耐腐蚀性能等,因此被广泛地 应用于航空零部件,如压气机叶片。然而压气机 在工作过程中吸入的固体颗粒,会对压气路径上 的组件造成(特别吸气入口处的叶片)严重冲蚀, 进而引起压气机结构、空气动力性能下降,极端 情况下还会引起压气机的失效。

因此,叶片表面需制备防护涂层提升叶片强 度和耐冲蚀性能,进而延长叶片的使用寿命。加 拿大 MDS-PRAD早期开发的 TiN 膜层^[1]已在 压气机叶片的抗冲蚀防护中得到商业应用,其涂 层可显著提升压气机叶片的使用寿命,延长维修 周期。但在海洋盐雾、高温和风沙等恶劣工况环 境下,TiN 涂层的防腐、耐高温等性能表现不足, 因此开发具有适用于耦合工况条件的耐冲蚀涂 层具有重要意义,并已成为新的研究热点。

在新型膜层体系研究方面,通常采用添加功 能元素来实现掺杂或引入韧性层,同时对其复合 层周期进行调整来改善膜层的性能,如通过 Al 掺杂 TiN^[2]、ZrN^[3]来提高膜层的硬度和抗氧化 性能,Al/Cu 共同掺杂 ZrAlN/Cu 膜层^[4]来提高 膜层的强度和强韧性;再如利用韧性较好的 Ti 膜层与 TiN/CrN 层复合^[5],Zr、Hf、Nb 等膜层与 TiN 膜层复合^[1]提高膜层的抗冲蚀性能等。在新 研制的膜层中还可以通过控制膜层生长的晶体结 构来改善其性能,如具有高表面能的{110}取向的 TiN 膜层的耐冲蚀性能明显高于{100}取向的 TiN 膜层^[6],此研究从膜层生长的晶体结构、表面能领 域开辟了抗冲蚀性能研究的新方向。

在新膜层研究方面,则有 CrN、(Cr,Ti)N^[7], W/W-N^[8]等体系膜层,其中 D. E. Wolfe 在冲蚀 参数为气固两相介质,氧化硅固体颗粒 62 μ m,速 度 150 m/s,冲蚀角度 60°的条件下制备的 (Ti,Cr)N膜的抗冲蚀性能相比基材最高可提高 8 倍以上。而 Y. Gachon 在冲蚀参数为气固两相介 质,氧化铝固体颗粒 250 μ m,速度 93 m/s,冲蚀角 度 90°条件下制备的 W/W-N 膜抗冲蚀性能的磨 损率(0.5 mg/kg)相比基材的磨损率(147 mg/kg) 显著降低。

阴极真空磁过滤弧放电系统产生的等离子 体具有离化率高、离子能量大、大颗粒污染少等 优点^[9],其制备膜层致密,结合强度高。金属蒸 气离子源(MEVVA)可实现高能离子注入,进而 对基材/膜层表面成分及组织结构进行调制,并 可将膜的原子反冲注入到底部膜层或基材中,实 现膜层与基材的梯度过渡和冶金结合,提高结合 强度。

文中结合以上膜层体系的研究方法,采用 MEVVA和阴极真空磁过滤弧沉积技术在TC4 钛合金上首先制备Cr/Cr-N、Ti/Ti-N周期复合 膜层,引入第三种元素制备Cr-Ti/Cr-Ti-N、Ti-Al/Ti-Al-N的多元周期膜层,最终通过冲蚀试 验设备研究不同膜层体系的抗冲蚀性能。

1 材料与方法

1.1 试验设备

试验设备为北京机械工业自动化研究所离 子束复合镀膜设备,其原理为图1所示。该设备 具有两个阴极真空磁过滤弧源,可实现多组元膜 层体系的沉积。MEVVA 源实现不同元素的注 入掺杂及膜层原子的反冲注入,同时低能注入过 程实现溅射清洗的作用。



1—Vacuum chamber; 2—MEVVA ion source; 3—Pump vacuum chamber; 4—90° elbow pipe arc source; 5— Vacuum chamber portal; 6—Watch window; 7—90° elbow pipe arc source

图 1 MEVVA 磁过滤阴极真空弧复合镀膜仪示意图 Fig. 1 Schematic diagram of the MEVVA ion source and filter cathodic vacuum arc integrated machine

1.2 样品制备

试验用 TC4 钛合金,主要成分(质量分数): 6% Al,4.1% V,O≤0.2%,余量 Ti。合金棒材经 线切割成 Φ 20 mm×8 mm 的圆柱盘。镀膜面采用 碳化硅砂纸逐级打磨至 2 000 号,后用 2.5 μ m 金 刚石研磨膏抛光。再依次采用丙酮、酒精超声清 洗,真空烘干。

基材在膜层沉积之前先采用 5 keV 低能溅 射清洗 5~10 min,然后采用 25~30 keV 的 Cr⁺、Ti⁺分别用于 Cr/Cr-N、Cr-Ti/Cr-Ti-N 和 Ti/Ti-N、Ti-Al/Ti-Al-N 膜层制备过程中的离 子注入,注入时间 20 min,束流为 12~15 mA。 注入过程实现基材的不同元素掺杂,制备基材至 膜层的过渡区,降低膜层与基材的界面应力,提 高结合力。

多层膜体系洗取 Cr/Cr-N、Ti/Ti-N、Cr-Ti/Cr-Ti-N和Ti-Al/Ti-Al-N4种。Cr-Ti/ Cr-Ti-N 膜层体系采用双弧源纯 Cr 靶和 Ti 靶 通过控制阴极靶弧电流大小实现不同 Cr-Ti 比 例的膜层制备,Ti-Al/Ti-Al-N 膜层体系采用 TiAl 合金靶起弧放电实现。经离子注入实现预 过渡区后,沉积一层约 50~100 nm 的金属过渡 层,之后通过控制质量流计的 N₂ 实现金属与其 氮化物的交替层制备,其中金属层与陶瓷层的沉 积时间占比为8:13,实现金属韧性层厚度占比 略小于硬质陶瓷层厚度。但受不同阴极弧放电 差异的影响,各体系中韧性层/硬质层厚度存在 一定的不同。膜层生长负偏压-100 V。每交替 氮化物层沉积后,利用 MEVVA 源进行 5 min 的 25~30 keV 的高能离子注入,实现膜层表面掺杂 新元素和提高沉积膜原子的迁移速率,膜层总厚 度控制在 5~10 μm。

1.3 显微硬度测试

采用 HXD-1000TMSSC/LCD 努普显微硬 度计进行膜层显微硬度测试,为提高成像质量的 检测精度同时减弱膜层相对较薄带来的基体影 响,测试条件统一加载载荷100g,保载时间10s, 每个样品测试5次,结果取平均值。

1.4 表面特征观察

采用 Hitachi S4800 场发射扫描电子显微镜 进行样品表面形貌的观察;基恩士 VHX-2000 进 行表面三维形貌观察。

1.5 冲蚀性能测试

采用 MSE Tester S201 微粒喷浆冲蚀试验 设备进行膜层的抗冲蚀性能评价,冲蚀介质为气 液固三相介质流,冲蚀粒子为 Al_2O_3 ,平均粒径约 为 1.2 μ m,冲蚀浆体的质量分数为 3%,标准磨 损力测试下浆体流速 125 mL/min,喷射角度为 90°,冲蚀面积 1 mm²。冲蚀过程中控制 Al_2O_3 流 量和检测冲蚀深度,深度测量采用 BMT Mini Profiler 触针式轮廓仪;试验温度 26 °C,相对湿 度为 71%。试验过程根据各膜层耐冲蚀性能表 现,选取合适的冲蚀性能评价公式进行耐冲蚀性 能表征。耐冲蚀性能评价公式:

磨损率=
$$\frac{磨损深度}{冲蚀粒子质量}$$
 (1)

1.6 结合力测试

利用划痕形貌仪对膜层的结合强度进行测试,测试条件为:最大加载力100 N,线性加载速率100 N/min,划痕长度5 mm,单位长度加载力20 N/mm,每个样品测试3次,结果取平均值。 受声发射评价传感器灵敏度限制,测试采用形貌观察,以第一处膜层崩裂点作为膜基结合强度的临界值,提高测试精度。

2 结果与讨论

2.1 膜层的形貌

图 2 为 Cr/Cr-N、Ti/Ti-N、Cr-Ti/Cr-Ti-N 和 Ti-Al/Ti-Al-N 4 种膜层的表面形貌。由图 可知:各膜层表面致密、无孔洞,但存在少量的大 颗粒(大部分粒径在 1 µm 以下)。其中 Cr/Cr-N 膜层表面呈一定的"橘皮"特征,这与膜层较大内 应力有一定相关性^[10];Ti/Ti-N 膜层表面微观起 伏较大,膜层相对较粗糙;Ti 掺杂的 Cr-Ti/Cr-Ti-N 膜层生长平整,比 Cr/Cr-N 膜层表面更为 光滑;Ti-Al/Ti-Al-N 膜层相对 Ti/Ti-N 膜层 表面更趋光滑而细致。

图 3 为 Cr/Cr-N、Ti/Ti-N、Cr-Ti/Cr-Ti-N 和 Ti-Al/Ti-Al-N 这 4 种膜层的截面形貌。可 见各体系膜层的交替层非常明显,无明显柱状 晶,各膜层生长致密,冶金结合,这与交替层的离 子注入掺杂有关。同时,离子注入掺杂实现表面 组织结构和成分的改善,其表面再次生长及反冲 注入的金属层起到良好的过渡作用,从形貌可看 出过渡层生长致密。另经试验得知 Cr/Cr-N、 Ti/Ti-N、Cr-Ti/Cr-Ti-N 和 Ti-Al/Ti-Al-N 膜层的厚度分别为 5.9、10.8、4.9 和 5.1 μm。



(a) Cr/Cr-N

(b) Ti/Ti-N



(c) Cr-Ti/Cr-Ti-N

(d) Ti-Al/Ti-Al-N





图 3 4 种膜层体系的截面形貌 Fig. 3 Cross section of morphologies of the four different films

2.2 膜层的显微硬度与结合强度

图 4 是 Cr/Cr-N、Ti/Ti-N、Ti-Al/Ti-Al-N 和Cr-Ti/Cr-Ti-N4种膜层的显微硬度及结合 强度的测试结果。可见不同的膜层体系中,以 Cr/Cr-N、Ti/Ti-N显微硬度偏大;厚度接近的 Cr-Ti/Cr-Ti-N、Ti-Al/Ti-Al-N 膜层中,前者 的显微硬度是后者的2倍。比较 Cr/Cr-N、Ti-Al/Ti-Al-N、Cr-Ti/Cr-Ti-N 三者的硬度与结 合强度可以看出:膜层硬度越高,其与基材的结 合强度越低。这表明膜层硬度越高,其与基材的 硬度差异越大,引起膜层与基体的韧塑性匹配差 异越大,从而导致结合强度越低。离子注入可以 实现非热力学平衡过程中的元素掺杂,在施加对 象内产生一定的压应力,而在膜层中则可提高膜 层的内应力。一定的压应力可提高膜层的硬度, 但过大的内应力则容易导致划痕测试下的膜层 以较小的临界载荷发生破裂脱落。



图 4 4 种膜层体系的厚度、硬度及结合强度 Fig. 4 Thickness, hardness and bonding strength of the four different films

进一步比较 Cr/Cr-N、Ti-Al/Ti-Al-N、Cr-Ti/Cr-Ti-N 3 种膜层的结合强度可知:以主体

元素 Ti 为基础组成的 Ti-Al/Ti-Al-N 相对具有 最好的结合强度。不同于以上3种膜层,Ti/Ti-N 膜层与基体的结合强度很难通过划痕测试膜层破 裂的声发射信号及划痕形貌进行表征,图5所示 划痕三维形貌上很难分析膜层失效点,这与膜层 周期生长,多层膜内聚力失效模式有关。



图 5 Ti/Ti-N 膜层划痕测试的三维形貌

Fig. 5 Three - dimensional morphology of scratch on Ti/Ti-N film

图 6 为 Cr/Cr-N、Ti-Al/Ti-Al-N、Cr-Ti/ Cr-Ti-N3种膜层划痕测试中第一处破裂点形 貌,Cr/Cr-N 膜层第一破裂点出现在划痕边缘内 侧;Cr-Ti/Cr-Ti-N 膜层第一破裂点在划痕边缘 的扩展裂纹末端:Ti-Al/Ti-Al-N 膜层第一破裂 点出现在划痕边缘的外侧。

2.3 抗冲蚀性能

图 7 为 4 种膜层冲蚀测试结果对比图,横坐 标表示冲蚀过程中氧化铝粒子的消耗量,纵坐标 标示相应消耗量下的冲蚀深度。冲蚀初期膜层 发生损耗,至基体暴露后冲蚀进入基体,故每一 体系的冲蚀过程可获得膜层与基体两者的冲蚀 磨损率,分别用拟合直线的斜率求得。如 k11、k10 分别代表 Cr/Cr-N 膜层及其下基材的冲蚀磨损 率,其它以此类推。



(b) Cr-Ti/Cr-Ti-N 不同膜层划痕测试后的形貌 图 6 Fig. 6 Surface morphologies of different scratched films

(c) Ti-Al/Ti-Al-N





图 8 为 Cr/Cr-N、Cr-Ti/Cr-Ti-N 两种体系的膜层在不同冲蚀质量下膜层冲蚀斑轮廓形貌

变化过程及其冲蚀后冲蚀斑的三维形貌。从形 貌变化可见各膜层体系未发生膜层崩裂,其膜基 结合强度满足冲蚀性能评价的基本要求,且不作 为影响冲蚀性能评价的首要因素,因此其结果直 观体现膜层抗冲蚀性能的差别。为保证测试膜 层在冲蚀失效前获取较多的数据点,不同体系膜 层测试时的冲蚀力选取有一定区别,因此图7中 不同膜层下基材冲蚀磨损率会不同。但同一条 件下膜层与基体的抗冲蚀性能差异仍具有可比 性。结果显示不同膜层均可提升基材的抗冲蚀 性能;但提升强度存在较大差异:Cr/Cr-N、Ti/ Ti-N、Cr-Ti/Cr-Ti-N、Ti-Al/Ti-Al-N 膜层的 抗冲蚀性能相比基体分别提高 2.3、4.1、10.1、 6.1倍。单一金属及其氮化物的交替复合膜在引 入第二种金属元素并形成二元金属及其氮化物 的交替复合膜后,抗冲蚀性能得到显著提升。



图 8 Cr/Cr-N与Cr-Ti/Cr-Ti-N 膜层冲蚀斑形貌及不同冲蚀质量下沿冲蚀斑中心线的表面轮廓曲线 Fig. 8 Surface morphologies and profiles along the center-line of the square jet scar of the Cr/Cr-N, Cr-Ti/Cr-Ti-N films under different jet mass erosion

2.4 讨论

膜层的不同硬度引起抗塑性变形的能力存 在一定差异:较软的膜层具有相对较好的塑性变 形能力,膜层内应力可通过膜层形变、裂纹扩展 而释放,并不容易发生膜层整体崩裂;超过一定 硬度的膜层则容易在内聚力释放过程中出现膜 层崩裂失效,进而影响膜层的抗冲击性能。因此 合理的膜层体系设计可以提高膜层的抗冲击 性能^[11]。

综合比较各膜层体系的硬度、结合强度及抗 冲蚀性能结果显示:硬度越高的膜层未必具有较 高的抗冲蚀性能,如 Cr/Cr-N 膜层虽然硬度高, 但耐冲蚀性能远不如 Cr-Ti/Cr-Ti-N、Ti-Al/ Ti-Al-N 膜层;另一方面,抗冲蚀性能最优异的膜 层未必具有最高的结合强度,如 Cr-Ti/Cr-Ti-N 膜层具有最优异的抗冲蚀性能,但其结合强度并不 如 Ti-Al/Ti-Al-N 膜层,该结论与文献[6-7]等结 论具有一致性。较好的抗冲蚀性能膜层的结合强 度与硬度具有合理的匹配性。

从膜层体系的多元化发展看,两种甚至多种 金属组元及其氮化物的复合膜在抗冲蚀方面具 有比单一金属组元及其氮化物的复合膜更大的 性能提高潜力。在膜层成分多元化基础上进行 的多周期结构设计将成为新的研究领域。

3 结 论

(1)利用 MEVVA 离子源与阴极真空磁过 滤弧沉积技术可以制备出具有较好抗冲蚀性能 的 Cr/Cr-N、Ti/Ti-N、Cr-Ti/Cr-Ti-N 和 Ti-Al/Ti-Al-N 4 种不同组元的周期交替金属/氮 化物多层复合膜。

(2) 不同体系的膜层抗冲蚀性能差异较大, Cr-Ti/Cr-Ti-N 膜层具有最佳的抗冲蚀性能,与 基体相比抗冲蚀性能提高 10.1 倍以上,Ti-Al/Ti-Al-N、Ti/Ti-N 和 Cr/Cr-N 则分别提高 6.1、4.1 和 2.3 倍。

(3)单一金属及其氮化物的交替复合膜在掺杂入第二种金属元素并形成二元金属及其氮化物的交替复合膜后,抗冲蚀性能可以得到显著提升。

参考文献

- Brian Borawski, Judith A Todd, Jogender Singh, et al. The influence of ductile interlayer material on the particle erosion resistance of multilayered TiN based coatings [J].
 Wear, 2011, 271(11/12): 2890-8.
- [2] Yang Q, Seo D Y, Zhao L R, et al. Erosion resistance performance of magnetron sputtering deposited TiAlN coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 188-189: 168-173.
- [3] Makino Y, Mori M, Miyake S, et al. Characterization of Zr-Al-N films synthesized by a magnetron sputtering method [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 193 (1/2/3): 219-222.

- [4] Du J, Zhu X Y, Zhang P, et al. Microstructure and erosion resistance performance of ZrAlN/Cu coating [J]. Physics Procedia, 2012, 32: 757-765.
- [5] Yang Q, Seo D Y, Zhao L R. Multilayered coatings with alternate pure Ti and TiN/CrN superlattice [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 177-178: 204-208.
- [6] Iwai Y, Miyajima T, Honda T, et al. Evaluation of erosive wear resistance of TiN coatings by a slurry jet impact test [J]. Wear, 2006, 261(1): 112-118.
- [7] Douglas E Wolfe, Brian M Gabriel, Michael W Reedy. Nanolayer (Ti,Cr)N coatings for hard particle erosion resistance [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205 (19): 4569-76.
- [8] Gachon Y, Ienny P, Forner A, et al. Erosion by solid particles of W/W-N multilayer coatings obtained by PVD process [J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 113 (1/2): 140-148.
- [9] Tay B K , Zhao Z W, Chua D H C. Review of metal oxide films deposited by filtered cathodic vacuum arc technique [J]. Materials Science and Engineering, R: Reports, 2006, 52(1/2/3): 1-48.
- [10] Magnus Odén, Jonathan Almer, Greger Håkansson. The effects of bias voltage and annealing on the microstructure and residual stress of arc-evaporated Cr-N coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 120-121: 272-276.
- [11] Hassani S, Bielawski M, Beres W, et al. Impact stress absorption and load spreading in multi-layered erosion-resistant coatings [J]. Wear, 2010, 268(5/6): 770-776.

作者地址:北京西城德胜门外教场口街1号 100120 北京机械工业自动化研究所 Tel: (010) 8228 5250 E-mail: ion_techonlogy@163.com

(责任编辑:黄艳斐)