

文章编号:1673-9981(2007)01-0011-04

珠三角地区离子镀工模具硬质膜产业的技术进步

袁 镇 海

(广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

摘 要:介绍了珠三角地区近年来离子镀工模具硬质膜产业的技术发展状况,列举了所装备的各种国内外先进的镀膜设备,分析了镀膜设备及镀膜技术的特点和进步,评述了所生产和开发的各类工模具硬质膜的性能水平。

关键词:离子镀;硬质膜;工模具

中图分类号:TB43

文献标识码:A

离子镀硬质膜从应用方面可分为装饰保护膜,工模具与磨损件的保护膜及抗电磁辐射、抗菌、介质基体金属化等新兴的离子镀功能膜。近几年,珠三角地区的离子镀硬质膜产业已有长足的发展,随着离子镀硬质膜市场的不断扩展,镀膜产品应用领域的扩大,对膜层的品质要求越来越高。珠三角地区的制造业发展迅速,在汽车、通讯、电子等行业大量使用切削刀具和工模具,使离子镀工模具硬质膜产业大有用武之地。本文就所了解到的一些情况,对有关镀膜设备的升级、镀膜新技术的应用、镀膜产品与新膜系及工艺的开发,做一些简要的介绍。

1 工模具离子镀硬质膜产业的发展

20世纪80年代中期,广州有色金属研究院购入了国产第一台八弧源阴极电弧镀膜机,在广东率先开展刀具TiN涂层的研发工作,涂层性能达到国内先进水平,随后进行TiN涂层麻花钻头批量生产,成为广东地区为数不多的离子镀硬质膜生产单位之一。20世纪90年代,广州有色金属研究院除了继续研发TiN系列膜系,如TiC, TiCN及TiAlN等外,还开展了电弧沉积类金刚石(DLC)膜的研究,并

获得了成功。DLC膜在扬声器高音振膜和模具上得到应用并实现了小批量生产。20世纪90年代中后期,在珠三角地区涉足离子镀工模具硬质膜领域的单位不多,直到21世纪情况才有了较大变化。近几年涌现出一批专门从事离子镀工模具硬质膜企业,包括民营、民营与国外企业合作、港资、台资、国外独资企业及国有科研院所共十几家,发展势头猛速。

1.1 设备水平

珠三角地区离子镀硬质膜企业装备了国内较先进的镀膜机和引进了多种国际知名品牌的先进镀膜机和辅助设备。

国产较先进的设备主要有以下几种。八弧源阴极电弧镀膜机是吸收消化了美国多弧公司设备的许多特点后的国产化的设备;用于TiAlN等较复杂的多元膜系生产的阴极电弧与直流磁控溅射复合镀膜机;用于去除宏观颗粒的镜面模具生产的弯管式磁过滤管阴极电弧镀膜机;阴极电弧+直流(或中频)磁控溅射+阳极层离子源镀膜机由计算机控制,用于DLC、多元膜和多层膜的研发;空心阴极离子镀膜机是许多台资企业常用的源于日本空心阴极弧技术,也是国内20世纪80年代初兴起的应用技术;热弧离子镀膜机是消化吸收Balzers公司技术的国

收稿日期:2006-08-10

作者简介:袁镇海(1939-),男,广东东莞人,教授高工。

产化设备。

引进国外的先进设备主要有:瑞士 Platit 公司的矩形靶阴极电弧镀膜机,其镀膜室约 500 mm,属较小设备;主要用于模具的 TiN 涂层的离子源+阴极电弧镀膜机;英国 Teer 公司的闭合场非平衡磁控溅射镀膜设备,与设备配套的真空部件、电气部件、控制元件均采用国际品牌,由计算机控制,配 20 多套工艺软件;德国 CemeCon 公司的中频磁控溅射镀膜设备,该设备配干泵和分子涡轮泵非常紧凑,真空部件、电气部件和控制元件均采用国际品牌,配四只矩形平面溅射靶(中频交流孪生靶),由计算机控制,在炉内用氦气冷却工件,该设备连同前处理和自动真空清洗设备同时引进;采用美国哥伦比亚大学核能实验室开发的 Spark 技术和设备,开发和生产各种多元多层和纳米超晶格膜;日本某株式会社在东莞的独资涂层公司生产的具有少液滴电弧蒸发器的电弧离子镀膜机,是针对汽车行业的工模具市场;Balzers 公司在苏州设涂层中心后,计划明年在广州独资建涂层中心,其主要装备是热弧+磁控溅射和热弧+阴极电弧(侧开门)的新机型。

近年来,珠三角地区吸引了国内外众多投资者及知名涂层技术供应商的技术和设备。可以说,目前珠三角地区各相关企业投入的离子镀工模具硬质膜的镀膜设备是相当先进的。

1.2 技术特点与进步

1.2.1 电弧镀仍占主导地位

电弧镀的优势在于离化率高、粒子能量大、膜/基结合好、可合成多种化合物膜及操作简便。受 20 世纪 90 年代电弧镀席卷全球的浪潮影响,加上国内对磁控溅射新技术开发滞后,国内一些企业和设备制造商一直采用电弧镀技术,使其成为国内离子镀工模具硬质膜的主流技术。瑞士 Platit、荷兰 Hauzer、美国 Multic 公司和 Balzers 公司、俄罗斯、日本等国都选择电弧镀,云集在珠三角地区的设备和技术也以电弧镀占主导地位。

1.2.2 电弧镀的改进

电弧镀有不完美之处:一是小电弧源靶(直径 60~100 mm)组合影响镀膜均匀性;二是电弧蒸发不可避免地产生液滴,破坏了膜层的连续性,增加了膜层的粗糙度,难以实现纳米多层膜的沉积。

电弧镀应从以下方面进行改进:一是采用大面积矩形电弧靶或柱状电弧靶(国内外都有专利,有一

定效果);二是各施其法,采用各种减少液滴的措施。(1)用螺线管套在电弧靶前方的等离子束通道外,通直流电让螺线管产生磁场,利用磁透镜原理对等离子束流进行压缩,增加碰撞几率,提高离化率,减少液滴,但这种改进效果不很理想。(2)在电弧靶前方利用环状漏磁结构对等离子体进行压缩,采用多道环状漏磁结构实施多道压缩,减少电弧沉积膜层中的大颗粒,可得到较好的效果。如美国多弧公司采用多个相隔一定距离的环状永磁体的磁路结构,得到几乎无液滴的镀层。广东东莞的某日本公司称可制得光滑致密镀层,并公布了近似无液滴的镀层形貌照片。(3)采用多条国产弯管式磁过滤器,可实现制备无液滴光滑镜面的 TiN 镀层,但以牺牲沉积效率为代价,其沉积速率只是无磁过滤器的 1/8,成本高。对于要求性能高的工件如光盘母模和要求镜面的塑胶模具等才采用此法,目前只限于制备 TiN 镜面镀层。

1.2.3 电弧镀打底以弥补磁控溅射结合力的不足

该法是用国产镀膜机和磁控溅射装置相互取长补短的方法。由于采用电弧镀得不到光滑细腻的镀层,而目前国内所制造的磁控溅射装置(包括直流、中频和非平衡),其镀层结合力都较差,因此先用电弧镀打底层,以加强界面处的结合力,然后再用磁控溅射获得光滑的面层。但国外先进磁控溅射设备无须电弧镀打底,其镀层的结合力非常好,说明我国磁控溅射技术与国际先进技术存在差距。

1.2.4 阳极层离子源的应用

镀 TiN 时,采用国产条状阳极层离子源与矩形平面磁控溅射及电弧蒸发源组合,Ti 靶溅出的 Ti 沉积在工件上,工件再转到离子源前面接受其发出的氮离子束轰击与沉积,反应生成 TiN。在镀膜室内离子源与溅射靶成对角线,使 Ti 靶远离氮气以免中毒,这样沉积 Ti 与氮离子到达工件表面存在时间差,与传统的离子束辅助沉积不同,是 Ti 薄膜的离子氮化。该法也可制备多元化合物膜或多层膜,阳极层离子源还可提供碳烷气,产生碳离子束,沉积 DLC 镀层,同时还可利用金属靶进行溅射,向 DLC 镀层掺金属。用该法可生产光盘母模的镜面 DLC 镀层和工模具 DLC 镀层。

1.2.5 Teer 公司闭合场直流磁控溅射

Teer 公司采用直流磁控溅射可以镀出多种用于工模具上的高性能膜系。该公司的闭合场非平衡磁控溅射设备,其镀室的中心区域被连续闭合的磁

场所包围,可有效地防止用于使 Ar 原子电离的电子逃逸,等离子体显著地增加,并产生相当理想的等离子体密度区。在闭合场非平衡磁控溅射离子镀设备中,离子束流密度随磁控管工作电流的增加而增加。当工作电流恒定时,离子束流密度基本上是恒定的。在对工件进行离子清洗时,可将磁控管控制在能量很低的状态下进行工作,此时 Ar 气压为 0.133Pa,工作电流维持在 0.5A,轰击电压 1000V,闭合场设备所产生的离子流密度超过未闭合场的普通设备许多倍,比 Ar 气压高时的工作效率还高。因此,使闭合场非平衡磁控溅射设备的离子清洗效率显著提高,其直接效果是提高了膜/基结合力。另外,该类设备具有独特的结构,当偏压达至 50V 时,离子束流密度基本上达到了最大值。镀层是在高能量、高密度离子轰击工件表面时形成的,具有高致密、低应力、非柱状晶等特点。同时由于偏压降低,因此可在较低温度下形成致密镀层。

1.2.6 CemeCon 公司的技术特点

(1)由早期直流磁控溅射改用中频交流磁控溅射。

(2)磁控溅射靶的功率密度高达 35W/cm²。

(3)开发出高电离化脉冲技术(High Ionization Pulsing, HIP technology)。该技术是通过采用双极脉冲等离子体和真空室配置新装置(包括辅助阳极),可以获得非常高的等离子体电离率,并引导高密度等离子体趋向基体。如在 CemeCon 公司的 CC800 设备上沉积 TiNAlOX 镀层时,采用 HIP 技术,在基体处产生的 Ti 离子密度比用直流技术高 8 倍,且增加了许多高能量的 Ti 离子,这是最佳镀层的保证。该技术可以得到细晶结构、纳米组织和无缺陷的表面镀层,还可以沉积具有优越特性的绝缘镀层。在沉积 TiAlN 涂层时,传统涂层中 AlN 的最高摩尔百分含量为 65%,一般认为再提高 Al 的含量,涂层性能会变差,而 CemeCon 研究出的 Supernitrides 镀层,随 AlN 含量的提高,其机械性能不降反升,抗磨损和抗高温强度更高。由 TiN-AlN 的相图可知,若采用交流 PVD 技术,当 AlN 摩尔百分含量为 65%时,材料失去导电性,在导电性与膜成分曲线中会出现一道绝缘间隙。而采用 HIP 技术就可以克服此困难,得到 Al 含量高的 (Al-Ti)N 合金膜,从而实现绝缘材料的沉积。

1.2.7 Balzers 的技术特点

即将进入珠三角地区的 Balzers 公司,以其热弧

技术闻名于世,早期只生产集加热、轰击、镀膜三位一体的单纯热弧设备。虽然热弧产生的高密度离子流束沉积出的工模具硬质涂层性能非常优越,但制备的涂层种类受到限制。新机型结合了多种镀膜技术,在保留了原有专利热弧技术的基础上,再与磁控溅射或电弧技术组合在一起,以热弧进行离子轰击或辅助沉积,靠磁控溅射或电弧进行镀膜。

Balzers 公司设备中的电弧蒸发源是采用独特的设计,靶体直径较大(150 mm),间接水冷,冷却水流与被冷却靶体只隔着一层很薄的、紧贴靶体上的铜箔,冷却效果很好,这种想法国内早就有人提出,但由于制造工艺太难而没有实现。另一特点是在靶座后方采用可调磁场的电磁铁结构,据称有减少和细化液滴的效果。

2 工模具用硬质膜系与产品开发

2.1 传统的工模具硬质膜

综观珠三角地区各离子镀硬质膜企业生产的膜系和产品,不论采用什么技术,一般从 TiN 膜做起,继而发展成 ZrN, TiCN 和 TiAlN 传统膜系,再后来才进入 CrN, 镜面 TiN, DLC 及更复杂的多元膜、细晶结构和纳米晶结构膜系的开发。各企业所制备的传统膜系性能水平不同,性能较高的列于表 1。

表 1 传统镀层性能

Table 1 The properties of conventional coatings

涂层	颜色	硬度 Hv	摩擦系数	最高使用温度/℃
TiN	金黄	2400	0.4	500
TiCN	紫黄	3000	0.2	650
TiAlN	紫褐	3500	0.4	850
CrN	白灰	1800	0.4	700
ZrN	青黄	3300	0.6	—

TiN 镀层主要用于车刀、刀片、钻头、冲头、冲模、拉伸模及磁粉压型模等,钢管拉伸模涂层模具比无涂层的使用寿命延长 3~8 倍;TiCN 镀层主要用于冲头、钻头、垫片、高速加工刀具等;TiAlN 镀层主要用于钻头、铣刀、车刀、丝攻丝锥、冲剪模、拉伸模及成型模等;CrN 镀层主要用于塑胶模、冲头等;ZrN 镀层主要用于铝合金和铜合金的加工,也用于精密工件的切削加工。

2.2 低摩擦系数的固体润滑镀层

MoS₂ 镀层是一种复合固体润滑镀层,其硬度

Hv 大于 1500, 摩擦系数为 0.02~0.1 (湿度为 45%), 在真空或干燥环境里摩擦系数更低。经 MoS₂ 镀层处理的铣刀、钻头、活塞、冲模、成型模、轴承和锯条都具有良好的使用性能。

无氢固体碳基镀层的硬度 Hv 为 1600~3500, 摩擦系数为 0.04~0.09, 在干燥、润滑和潮湿条件下均有优越的耐磨性能, 适用于汽车零件、工具、纺织业和信息存储等方面。

2.3 类金刚石(DLC)镀层

珠三角地区有多家企业生产 DLC 镀层, 采用的沉积方法有阴极电弧、直流或中频磁控溅射、气体离子源沉积、离子源与磁控溅射结合等。不同的制备方法得到的 DLC 膜性能差别较大, 膜层硬度 Hv 为 2000~4000, 摩擦系数为 0.11~0.15, 经过一些特殊的工艺处理后, 膜/基结合力得到很大改善。近年来, DLC 膜的应用取得了喜人的进展, 已经应用于镜面光盘母模、冲头、塑胶成型模、玻璃成型模及轴瓦等方面。

2.4 新开发的多元镀层和特殊结构镀层

CrAlTiN 镀层是用 Teer 公司的设备开发的多元镀层, 硬度 Hv 为 3500, 摩擦系数为 0.4, 在某些性能上优于 TiAlN 镀层, 可用于对化学耐磨性有较高要求的工件处理上。

用于 PCB 微型钻头的膜系是专为加工印刷电路板(PCB)而设计的黑灰色纳米超晶格膜, 硬度 Hv

为 2900, 摩擦系数为 0.21 (对 Ni), 抗氧化温度为 850℃。

纳米超晶格膜有多种产品, 包括高温保护镀层 (抗氧化温度 1200℃)、DLC 铝钛镀层 (Hv4200, 黑色) 及商品名为白金铝钛的镀层 (Hv4500, 银白色, 抗氧化温度 950℃) 等。

3 结 语

(1) 目前, 珠三角地区已云集了国内外先进的离子镀工模具硬质膜的镀膜设备, 拥有较先进的镀层技术和产品, 并继续吸引着国际知名涂层公司的关注和进驻。

(2) 外资和港台企业有较雄厚的实力, 多使用国际先进设备和技术, 起点高。

(3) 有的民营企业通过与国外先进企业合作而获得先进技术和设备的支持, 也是一种发展捷径和双赢模式。

(4) 高校和国内科研院所开展了不少研发工作, 但形成产业的能力较弱。

(5) 多数企业以涂层模具为切入点, 产品也较多, 但对涂层要求高的切削刀具镀层产品少。

(6) 通过几年的市场宣传和开拓, 逐渐培育了市场的需求和客户群, 但全面进入大行业和大企业还有许多路要走。

The industrial progress of ion plating hard films on tools and dies on the Pearl River Delta

YUAN Zhen-hai

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The recent situation of industrial progress of ion plating hard films on tools and dies on the delta of Pearl River delta was investigated. Varieties of the advanced coating equipment possessed by factories in the delta district were described. The special feature and main progress of these coating equipments and coating technologies were analyzed. The level of properties of the hard films on tools and dies, prepared by the coating factories were evaluated. In addition author puts forward views on coating industrial development.

Key words: ion plating; hard film; tool die