

文章编号:1673-9981(2007)01-0027-04

电弧离子镀(Ti,Ce)N涂层组织与性能研究

邱秀丽¹, 汝强², 胡社军², 黄拿灿³

- (1. 罗定职业技术学院, 广东 罗定 527200;
2. 华南师范大学物理与电信工程学院, 广东 广州 510006;
3. 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要:采用电弧离子镀技术在高速钢和轴承钢基片上制备(Ti,Ce)N多元涂层,在不同的偏压作用下研究了稀土元素Ce对Ti-N系涂层的结合强度、显微硬度、磨损性能的影响.实验结果表明,添加稀土Ce有助于涂层物相形成TiN(111)和TiN(222)择优取向,(Ti,Ce)N涂层的结合力和耐磨性能较单一TiN涂层有明显改善.

关键词:电弧离子镀; (Ti,Ce)N涂层; 铈

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

硬质膜是指为了提高材料的耐磨损、耐腐蚀和耐高温等性能,而在材料表面制备的覆盖层. Ti-N系涂层具有硬度高、耐磨性好、摩擦系数较低和良好的化学稳定性,在工模具领域中得到了广泛的应用. 近几年来,通过一系列的多元涂层如(Ti,Al)N, (Ti,Cr)N及(Ti,Zr)N等的研究,极大地改善了Ti-N系涂层的综合性能. 由于稀土元素具有特殊的原子结构和化学活性,在表面工程技术中的应用日益受到人们的重视,取得了大量的研究成果,并获得了显著的经济效益和社会效益^[1]. 如何进一步改善Ti-N系涂层的综合性能,仍然是人们极为关注的问题. 本文在离子镀中引入稀土元素Ce,研究Ce对Ti-N系涂层改性的作用^[2-3].

1 实验材料及方法

1.1 实验设备及材料

涂层沉积设备为Bulat-6型镀膜机,实验靶材为

纯Ti靶和TiCe合金靶;镀膜试样分别为W18Cr4V高速钢和片状GCr15轴承钢. 高速钢试样经常规淬火回火(62HRC)后,切成25mm×18mm×2mm的薄片,将薄片抛光研磨成镜面,用于涂层显微硬度和磨损性能的测试;轴承钢试样经抛光研磨后,切成25mm×18mm×2mm的薄片,通过其硬度变化监测不同负偏压对实际沉积温度的影响.

1.2 制备工艺

试样经除油、超声波清洗及脱水处理后放入真空炉中,沉积前用低能离子源Ar离子束对试样表面轰击10min(离子源束流150mA,偏压3500V),以清洗和活化试样表面. 镀膜时,预先开启TiCe合金靶,在高偏压800V下对试样轰击,在试样表面沉积一层过渡层,随后通入工作气体氮气. 根据表1的工艺参数来制备涂层.

收稿日期:2006-06-13

作者简介:邱秀丽(1975-),女,山东肥城人,讲师,硕士.

表 1 沉积工艺参数
Table 1 Deposition process and parameters

试样编号	靶材	涂层种类	真空度/Pa	阴极靶弧电流/A	沉积负偏压/V	沉积时间/h
X01	双纯 Ti 靶	TiN	0.45	75	200	1
X02	双 Ti(Ce)靶	(Ti,Ce)N	0.45	75	400	1
X03	双 Ti(Ce)靶	(Ti,Ce)N	0.45	75	200	1
X04	双 Ti(Ce)靶	(Ti,Ce)N	0.45	75	100	1
X05	双 Ti(Ce)靶	(Ti,Ce)N	0.45	75	60	1

2 涂层性能的测试方法

采用 Philips XL30FEG 扫描电镜观测涂层表面形貌并测定成分;采用 Y-4Q 全自动 X 射线衍射仪分析涂层的相结构;在试验载荷 0.245N,加载时间 15s 的条件下,利用 AKASHI MVK-H3 显微硬度仪测试涂层的硬度;采用 HEIDON-22 型表面性能测试仪测试涂层的耐磨性;采用 W5-92 型划痕试验机测试涂层与基体的结合力,试验载荷在 0~100N 范围内,利用声发射信号监测划痕,将声测图上出现连续峰时的实际载荷读数,作为临界载荷值,以此来表征涂层结合力;采用贴滤纸法测定涂层的致密性,计算单位面积下的蓝点数,得到涂层的孔隙率.

3 结果与讨论

3.1 偏压对沉积温度的影响

偏压作用下所产生的离子轰击效应会导致基片温度升高,而基片表面的沉积温度又直接影响涂层的组织结构和显微硬度. Thornton^[5] 结构区域模型提出,气相沉积涂层的结构取决于 T/T_m 之比及工作气压,其中 T 为沉积温度, T_m 为膜材熔点. 当工作气压保持不变, T/T_m 过小或过大时,涂层组织结构为疏松的锥状晶或粗大柱状晶; T/T_m 比值适宜,才能获得力学性能优良、结构致密的涂层. 为了更好地反应镀膜时的沉积温度,按 X02~X05 号试样的工艺参数,对 GCr15 轴承钢进行沉积镀膜. 通过 GCr15 轴承钢回火硬度,推算出涂层沉积过程中基体表面的沉积温度. 图 1 为偏压与沉积温度的关系.

由图 1 可知,随着负偏压的增大,GCr15 钢的回火硬度逐渐下降,而对应的沉积温度逐渐上升. 这是由于在高负偏压下,离子对基片的轰击能量增大,易导致基材软化,不利于获得结合力强、硬度值高的涂层. 因此,在实际的沉积过程中,不宜采用过高的负偏压.

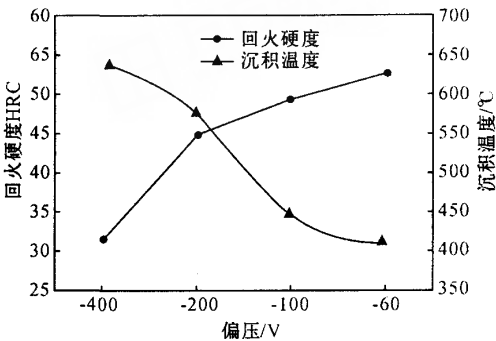


图 1 偏压对 GCr15 轴承钢回火硬度和沉积温度的影响
Fig. 1 Influence of bias on tempering hardness and actual deposition temperature

3.2 涂层的力学性能

按表 1 的沉积工艺参数,对 W18Cr4V 高速钢进行沉积镀膜. 涂层的结合力、硬度及孔隙率试验结果列于表 2.

表 2 涂层的结合力、硬度及孔隙率试验结果

Table 2 Results of adhesion, micro hardness and porosity

试样编号	沉积负偏压 /V	临界载荷 /N	显微硬度 HV	孔隙率 /(n · cm ⁻²)
X01	200	42	2108	5.10
X02	400	41	1966	2.50
X03	200	71	2090	2.25
X04	100	40	2041	3.67
X05	60	60	1542	4.75

由表 2 可知,在负偏压 60V 和 400V 的工艺条件下,涂层硬度较低;而在 100~200V 范围内涂层硬度较高. 这是由于负偏压过低,离子轰击试样表面的实际能量较低,影响了涂层的形核能力,无法形成致密的结构,从而使涂层的显微硬度降低;当负偏压过高时,离子轰击试样表面的能量增强,一方面造成涂层缺陷密度增加,另一方面基体表面的沉积温度超过基材的回火温度,导致基材变软,无法与涂层形成良好的结合;适宜的沉积偏压能控制实际的沉积

温度,促使涂层组织生成致密柱状晶,使原子排列更加规则、孔隙减小及晶界强化,从而表现出较高的显微硬度和较低的孔隙率.试验结果还表明,添加稀土 Ce 元素后所形成的(Ti,Ce)N 涂层,其膜基结合力

比单纯的 TiN 涂层强.在负偏压为 200V 时,X03 号试样涂层(SEM 形貌见图 2)的显微硬度和结合力为最优,是(Ti,Ce)N 薄膜的最佳沉积偏压.

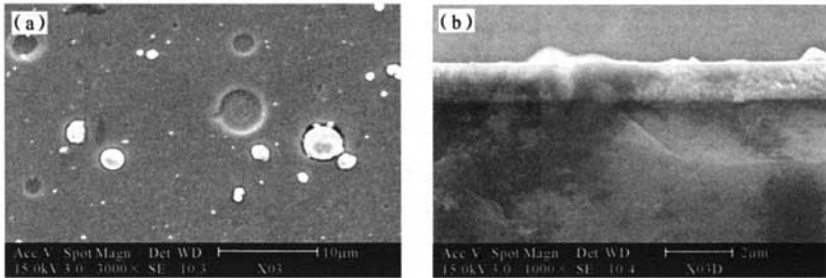


图 2 (Ti,Ce)N 涂层的 SEM 图
(a)表面形貌;(b)断面形貌

Fig. 2 SEM (Ti,Ce)N coating

3.3 涂层 XRD 物相分析

图 3 为 X01~X05 号试样涂层的 XRD 图. 由图 3 可知,涂层的相组成主要为 TiN,α-Fe 峰是基材的衍射峰. X01 号试样的 TiN 涂层以 TiN(111)择优取向为主,而添加稀土 Ce 后的 X02~X05 号试样涂层出现了明显的 TiN(222)择优取向,同时 TiN(111)择优取向明显增强,而此取向面正是 TiN 面心结构的密排面,使涂层的致密性增强.当偏压较低时,TiN(111)和 TiN(222)择优取向相对较弱,表明涂层的致密程度有所下降.

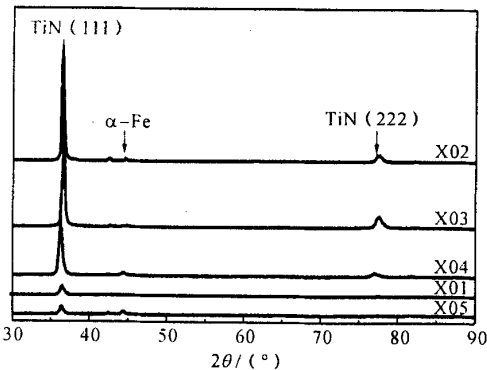


图 3 涂层的 XRD 结果

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of nitride coatings

3.4 涂层的耐磨性能

表面性能测试仪的压头为淬火态直径 3 mm 铬

钢滚珠,恒定负载 4.9N,行程 10 mm,压头速度为 120 mm/min,无润滑条件下,往返刻划镀膜试样 100 次,通过磨痕宽度及表面磨损形貌,表征镀膜的耐磨性.由于钢球的硬度远低于涂层的硬度,起到磨削作用的应为剥落的氮化物碎屑,在钢球的来回摩擦下,氮化物碎屑切削涂层表面,导致较多的涂层剥落,此时磨损应是粘着磨损、磨粒磨损和热磨损的综合作用.图 4 为 X01,X03,X05 号试样涂层的磨损形貌图.

图 4(a)为 X01 号试样 TiN 涂层,涂层表面磨损较严重,说明单一 TiN 涂层的耐磨性能较差;图 4 (b)为 X03 号试样 (Ti,Ce)N 涂层,涂层表面几乎看不出磨痕;图 4(c)为 X05 号试样 (Ti,Ce)N 涂层,涂层表面的磨痕宽度较窄,只有少量剥落.由此可知,加入稀土元素 Ce 后涂层的耐磨性明显优于单一 TiN 涂层的耐磨性能.

4 结 论

- (1)沉积偏压对 TiN 涂层的膜/基结合力、硬度有影响.在适宜的偏压下涂层组织可为致密柱状晶结构.当负偏压为 200V 时,加入稀土元素 Ce 后所沉积的(Ti,Ce)N 涂层的硬度、致密性提高,孔隙率降低.
- (2)添加稀土元素 Ce 后,涂层中 TiN(111)或 TiN(222)择优取向明显增强,涂层致密性、膜/基结合强度提高.(Ti,Ce)N 涂层的磨痕宽度和磨损程度较单一 TiN 涂层有明显改善.

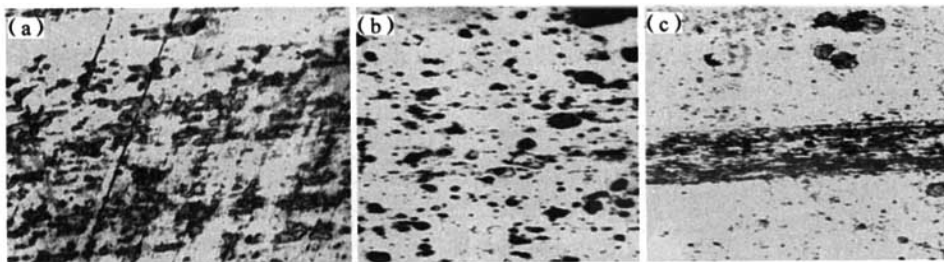


图4 涂层磨损形貌

Fig. 4 Morphologies of worn coating surface

参考文献:

- [1] 钟仁华. 钢的稀土化学热处理[M]. 北京:国防工业出版社,1998.
- [2] HUANG N C, HU S J, XIE G R, et al. Effect of rare earth element Cerium on Mechanical properties and Morphology of Ti-N coating Prepared by arc ion plating [J]. Journal of Rare Earths, 2003,21(3):378-383.
- [3] 刘大勇,黄拿灿. 稀土铈对热作模具钢 TiN 系离子镀涂层性能的改进[J]. 材料保护,2004,37(8):32-35.
- [4] THORNTON J A. High rate thick films growth [J]. Ann Rev Mat Sci, 1977(7):239-260.

Effect of Ce on microstructure and properties of Ti-coatings deposited by arc ion plating

QIU Xiu-li¹, RU Qiang², HU She-jun², HUANG Na-can³

(1. Luoding Vocational Collage, Luoding 527200, China; 2. School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 3. Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643, China)

Abstract: (Ti,Ce)N coating is deposited by arc ion plating using the TiCe alloy target. The effect of rare earth element Cerium and bias voltage on properties of Ti-N coating is studied. The experimental results show that the added rare earth element Cerium in Ti-N coatings makes a contribution to form the preferred direction along with a (111) or (222) close packed face. Adhesion and wear resistance of (Ti,Ce)N coating are improved compared to TiN coating.

Key words: arc ion plating; (Ti,Ce)N; rare earth element Cerium