

钛合金表面电弧离子镀 TiAlN 涂层的组织与性能

王宝云, 严鹏, 李争显, 杜继红, 潘晓龙
(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

[摘要] 运用电弧离子镀技术, 采用独立 Ti、Al 靶材, 在 TC4 钛合金表面制备了厚度为 $6.5\mu\text{m}$ 的 TiAlN 涂层, 利用 SEM、EDS 对涂层微观组织进行了分析, 并测试了涂层的力学性能和摩擦学性能。结果表明: 涂层表面存在粒子撞击时产生的凹坑和液滴碰撞表面而铺平、凝固形成的层片状组织, 镀膜后, 试样表面粗糙度升高。涂层表面 Ti、Al 原子比为 0.93:1, 表面显微硬度达到 23000MPa。试样的磨损试验说明: 脱落的涂层微粒对涂层产生划伤, 是涂层破坏的主要形式; 涂层抗磨损能力提高了 13 倍。

[关键词] 钛; 电弧离子镀; TiAlN 涂层; 磨损性能

[中图分类号] TG174.444; TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0033-03

Microstructure and Properties of the TiAlN Coating on Ti Alloy by Arc Ion Plating

WANG Bao-yun, YAN Peng, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, PAN Xiao-long

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

[Abstract] TiAlN coating was deposited on TC4 substrate by multiplicity arc plating using independent Al and Ti target. SEM and EDS show the microstructure of the coating and the mechanical and tribological properties were tested; the roughness of the sample enhance after plating, the pit and lamella organization existed on the coating surface because of the granule hit and bubble collision which forms. The depth of the coating is $6.5\mu\text{m}$ and the microhardness is $\text{HV}_{0.025}$ 23000. Elements Ti and Al assume the trapezoid distribution in coating and atom ratio is 0.93:1. The wear tests show that, the Ti alloy coating anti-attrition ability enhances 13 times. The falls of coating particle is the main form of the coating destroys, it produces to the coating scratches.

[Key words] Ti; Arc ion plating; TiAlN coating; Tribological property

0 引言

钛合金因具有高的比强度、良好的耐蚀性、中温性能稳定等特点, 广泛应用于航空航天领域。由于钛合金本身耐摩擦性能差, 易产生粘着磨损, 高温抗氧化性能差, 影响了钛合金构件的安全性和可靠性。近年来, 国内外对钛合金的防护涂层做了大量研究工作, 钛合金表面强化及耐磨损处理的新技术也不断涌现^[1-5]。本试验运用电弧离子镀技术, 采用独立 Ti、Al 靶材, 在 TC4 钛合金表面制备了 TiAlN 涂层, 并研究了 TiAlN 涂层的组织与性能。

1 试验

1.1 试验材料及方法

镀膜基材采用厚度为 2mm 的 TC4(Ti-6Al-4V) 钛合金板材, 切割成 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 样品, 经机械抛光至镜面, 试样装入真空室前经过超声波清洗和丙酮脱水等处理工序。电弧镀膜靶材采

用 99.99% 的 Al 靶和工业纯钛靶。涂层沉积设备为自制多功能真空离子镀膜机, 试样架可实现行星式公转和自转。

1.2 涂层制备

真空室抽至极真空 $3 \times 10^{-3}\text{Pa}$, 通入氩气, 加载负偏压 $-500\text{V} \sim -800\text{V}$, 进行辉光清洗 10min, 之后开启钛离子电弧靶, 对试样进行离子溅射。离子溅射时, 高能量 Ti 离子轰击试样, 除了有清洗活化试样的表面、进行自加热的作用之外, 同时也会在基体表面形成纳米级的 Ti 过渡层^[6-7], 并造成表面区域的空位、位错等缺陷密度增加, 从而提高原子的扩散速率, 改善涂层的结合力。膜层沉积参数: 氮分压为 $1 \times 10^{-1} \sim 8 \times 10^{-1}\text{Pa}$, 试样加载负偏压 $-100 \sim -300\text{V}$, Ti、Al 靶弧流为 $60 \sim 90\text{A}$ 。

1.3 分析方法

用 OXFORD 公司附带 INCA 能谱仪的 JSM-6460 型扫描电镜观察涂层的形貌以及分析涂层的成分。利用 HX-1000 型显微硬度仪检测试样的表面显微硬度, 测试载荷分别为 0.98N 与 0.245N, 加载时间 20s。试样表面粗糙度检测使用 Perthometer μl 型粗糙度仪, 监测距离 5.6mm, 测试涂层表面 10 个区域内凹凸轮廓的高度差值, 取平均值为 Ra 值。磨损试验在 MM200 型磨损试验机上进行, 试样固定, 45° 钢轮作为摩擦副进行滑动摩擦试验, 法向负荷 49N, 使用 45# 机油进行润滑。观测涂层表面的磨痕形貌及磨损失重情况。

[收稿日期] 2007-07-19

[作者简介] 王宝云(1974-), 男, 河北南宫人, 工程师, 本科, 研究方向为稀有金属表面处理及爆炸复合。

2 结果与讨论

2.1 涂层微观形貌及元素分布

试样经线切割,露出涂层截面,经机械抛光至镜面,使用 HF + HNO₃ 腐蚀后进行 SEM、EDS 分析,图谱见图 1。由图 1a 可见, TiAlN 涂层总厚度大约为 6.5 μm,膜与基体之间有明显界面,结合紧密,没有分层现象,涂层组织均匀,呈明显的层状或河流状花样,涂层内存在黑色线状孔隙。可能是由于从靶面飞溅出来的“大液滴”未经离化直接铺平、沉积到膜层表面,其后截面样品进行腐蚀时,单质金属被腐蚀而产生孔隙。这也说明多弧离子镀膜时,靶材生成的液滴是影响膜层质量的重要因素。

图 1b 为涂层截面 Ti、Al 等元素的线扫描曲线,可看出, Ti、Al 元素在涂层内呈梯度分布。在涂层内部 Al 元素的含量高于基体,而 Ti 元素的含量则低于基体中的相对含量。Ti、Al 元素扫描线形成明显的峰谷形谱线。

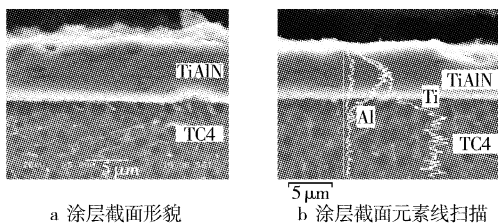


图 1 涂层截面 SEM 形貌与 EDS 线扫描

Figure 1 Section SEM morphologies & EDS line scanning of coating

涂层表面形貌见图 2,可见涂层表面平整,存在粒子撞击时产生的凹坑和液滴碰撞表面而铺平、凝固形成的层片状组织,宽度在 20 μm 以下。

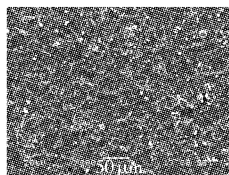


图 2 涂层表面 SEM 形貌

Figure 2 SEM morphologies of surface multilayer coating

对试样较大面积进行 EDS 元素分析,结果见表 1,可知涂层表面主要元素为 N、Al、Ti。TiAlN 涂层主要由 (Ti, Al)N 相组成, (Ti, Al)N 与 TiN 结构相似,是由 Al 原子取代 Ti 原子的位置而形成。由于 Al 原子半径比 Ti 原子半径小,随着 Al 原子取代 Ti 原子,单位晶胞的致密度将发生变化,对涂层性能产生影响, TiAlN 涂层中, Ti、Al 的原子比与膜层性能有很大的关系。根据研究不同铝含量对 TiAlN 涂层性能影响的规律^[7-9],可知:涂层中 Ti、Al 原子比约为 1:1,甚至 Al 含量更高时, TiAlN 涂层有较高的显微硬度及理想的耐磨性能。本试验通过调节镀膜工艺参数,制得的涂层试样 Ti、Al 的原子比约为 0.93:1,符合得到高硬度、良好耐磨性能涂层的条件。

2.2 涂层表面粗糙度

对制备的涂层表面粗糙度进行检测,结果见表 2。由表 2 可知,经镀膜处理后,试样表面 Ra 值由初始的 0.049 μm 上升到 0.585 μm,试样表面粗糙度有增大的趋势。由于在靶材放电过

表 1 涂层表面元素 EDS 分析

Table 1 EDS Elements scanning of surface

元素	质量分数 / %	原子数分数 / %
N	27.14	50.77
Al	22.06	25.43
Ti	50.80	23.80
合计	100.00	100.00

程中,等离子态的阴极弧斑在靶面高速移动,靶材表面会飞溅出来熔融的靶材微粒^[10-11],在试样表面堆积产生大颗粒,对膜层性能有不利的影 响。基于试样架运动形式,对于试样表面,相对阴极弧斑距离小、表面沉积的大颗粒数量多,造成表面粗糙度升高。

表 2 试样表面粗糙度

Table 2 Sample surface roughness

样品	TiAlN	TC4
Ra/μm	0.585	0.049

2.3 涂层显微硬度及耐磨损性能

分别用 0.98N 与 0.245N 对涂层表面进行显微硬度测试,试样显微硬度测试情况见表 3。

表 3 涂层表面显微硬度值

Table 3 Micro-hardness of coating

样品	TiAlN	TC4
HV _{0.1} / MPa	13500	2950
HV _{0.025} / MPa	23000	2950

经测试, TC4 合金表面显微硬度为 2950MPa。而测得的涂层表面的显微硬度值与所加载荷有很大关系,当加载为 0.98N 时,测得的显微硬度值为 13500MPa,显微硬度值大约是原始 TC4 表面的 4.5 倍,说明 TiAlN 涂层提高了钛合金试样表面硬度。在使用小载荷 0.245N 的条件下,涂层显微硬度测试值则升高到 23000MPa,这是涂层表面的实际显微硬度值。涂层在不同载荷测试下显微硬度值产生差异,可能是由于涂层厚度只有 6.5 μm,相对于 0.98N 的大载荷,硬度仪压头已经穿透涂层,压在较软的基材之上,造成显微硬度测试值偏低。

镜下观察磨痕形貌见图 3a 和图 3b。由图 3a 可见, TC4 表面磨痕呈明显的“犁沟”状,磨痕沟槽宽度在 10 μm 以下。在磨痕沟槽处有许多在摩擦过程中被钢轮擦刮而脱落的金属碎屑,被推挤粘附在沟槽附近,呈现严重粘着和擦伤迹象,属于以塑性变形为主的粘着磨损,这正是其抗磨性能不佳的重要原因。图 3b 是涂层经 130min 磨损后的 SEM 形貌,其中 I 区为未被磨损的原始涂层区域, II 区为磨损后的区域。在 II 区可观察到一些深度较浅的摩擦沟槽痕迹,且磨痕边缘清晰。从磨痕中部分磨损比较严重的区域可见到,涂层磨损破坏呈片状刮落的特征,这是由于 TiAlN 颗粒硬度大大高于基体材料,磨损试验过程中,随摩擦脱落的涂层微粒对涂层产生划伤,使得涂层剥落。随摩擦时间延长,涂层表面将发生更加严重的涂层疲劳剥落和磨粒磨损。图 3c 是涂层与原始 TC4 在相同条件下的磨损质量损失随试验时间变化的曲线。由曲线可知, TC4 试样在磨损初期,磨损失重呈直线上升,随摩擦时间的延长,摩擦接触面积增大,单位面积上接触载荷相对变小,使得磨损减重量逐渐减小,磨损

40min 后进入稳定磨损阶段,相对减重量增加得很小,130min 后磨损失重为 34mg 左右。而涂层试样由于表面硬度高,且层状结构使得涂层有良好的结合力,磨损减重量很小,磨损时,经很短时间即进入稳定磨损阶段,随磨损时间延长,磨损失重也未见明显增加。130min 磨损后,减重仅为 2.6mg,抗磨损能力提高了 13 倍。

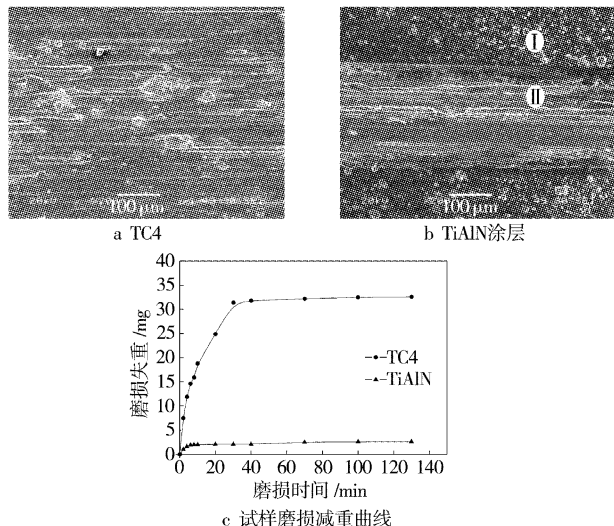


图 3 试样磨痕微观形貌及磨损减重曲线

Figure 3 The microstructure of the grinding crack and the curve of wear-out.

3 结 论

1) 采用独立 Ti、Al 靶,在 TC4 钛合金试样表面制备了 TiAlN 涂层,总厚度大约为 6.5 μm ,涂层组织均匀, Ti、Al 元素在涂层内呈梯度分布,涂层表面 Ti、Al 原子比为 0.93:1。

2) 电弧离子镀 TiAlN 涂层后,涂层表面存在粒子撞击时产

生的凹坑和液滴碰撞表面而铺平、凝固形成的层片状组织。涂层表面粗糙度有升高的趋势,本试验中试样的表面粗糙度 R_a 值由原始的 0.049 μm 上升到 0.585 μm 。涂层试样表面显微硬度为 23000MPa。

3) 涂层试样磨损时,脱落的涂层微粒对涂层产生划伤,是涂层破坏的主要形式。由于涂层表面硬度高,且层状结构使得涂层有良好的结合力,抗磨损能力提高了 13 倍。

[参 考 文 献]

- [1] 汝强,胡社军,陈俊芳,等. TC11 钛合金表面电弧离子镀 TiAlN 涂层防护性能的研究[J]. 金属热处理,2006,31(7):33-36
- [2] 吴小梅,李伟,陆峰. 钛合金叶片防护涂层研究[J]. 装备环境工程,2006,3(3):116-129
- [3] 王宝云,李争显,马东康. 钛及钛合金表面强化技术[J]. 稀有金属快报,2005,24(7):6-10
- [4] 李争显,周廉,徐重,等. 钛表面等离子冶金技术的研究[J]. 真空,2004,41(3):15-17
- [5] 李争显,杜继红,周慧,等. 钛表面处理技术的发展现状[J]. 钛工业进展,2003,20(4/5):41-45
- [6] 汝强,胡社军,黄拿灿,等. 钛合金表面电弧离子镀 TiAlN 涂层的抗高温氧化性能研究[J]. 材料保护,2007,40(1):28-31
- [7] 顾艳红,王成彪,刘家俊,等. 氮化钛铝薄膜的制备及其摩擦学性能的研究[J]. 中国表面工程,2004,(5):33-37
- [8] 李成明,孙晓军. 过滤电弧抑制薄膜中颗粒机理的实验分析[J]. 材料科学与工艺,2004,12(3):268-271
- [9] 王海东,童洪辉. Al 含量对电弧离子镀共沉积 Ti-Al-N 涂层性能的影响[J]. 热加工工艺,2006,35(8):4-6
- [10] 吕数国,李玉海,张昱. 电弧离子镀制备 TiAlN 膜工艺研究[J]. 沈阳理工大学学报,2006,25(1):78-82
- [11] 张皓扬,周兰英,田建朝. 基体偏压对 TiAlN 涂层性能的影响[J]. 表面技术,2006,35(6):15-16

(上接第 32 页)

现代仪器,2004,10(4):1-5

- [8] Beech J B, Cheung C W S, Johnson D B, et al. Comparative studies of bacterial biofilms on surfaces using atomic force microscopy and environmental scanning electron microscopy [J]. Biofouling, 1996, 10(2):65-67
- [9] Bremer Philip J, Geesey Gill G, Drake B. Atomic force microscopy examination of the topography of a hydrated bacterial biofilm on copper surface [J]. Current Microbiology, 1992, 24(4):223-230
- [10] Busscher H J, Poortinga A T, Bos R. Lateral and perpendicular interaction forces involved in mobile and immobile adhesion of microorganisms on model solid surfaces [J]. Current Microbiology, 1998, 37(5):319-323
- [11] Flemming H C. Economical and technical overview [A]. Heitz E, Flemming H C. In: Microbially influenced corrosion of materials [C]. Springer-Verlag, Berlin: Heidelberg, 1996. 5-6
- [12] Postgate J R. The Sulfate-reducing bacteria [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1984. 32
- [13] GB/T 16545-1996, 金属和合金的腐蚀——腐蚀试样上腐蚀产物的清除[S].

- [14] Marszalek D S, Gerchakov S M, Udey L R. Influence of substrate composition on marine microfouling [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1979, 38(5):987-995
- [15] 刘宏芳. 硫酸盐还原菌生物膜下碳钢腐蚀机理研究[D]. 武汉:华中理工大学,2000. 93-94
- [16] 刘靖. 硫酸盐还原菌的腐蚀规律及其腐蚀电化学行为研究[D]. 武汉:华中科技大学,2001. 12-19
- [17] Beech I B, Sunner J. Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals [J]. Current Opinion in Biotechnology, 2004, 15(3):181-186
- [18] Dirk de Beer, Paul Stoodley, Frank Roe, et al. Effects of biofilm structures on oxygen distribution and mass transport [J]. Biotechnology and bioengineering, 1994, 43(11):1131-1138
- [19] GB/T 1031-1995, 表面粗糙度参数及其数值[S].
- [20] Keresztes Z, Telegdi J, Beczner J, et al. The influence of biocides on the microbiologically influenced corrosion of mild steel and brass [J]. Electrochimica Acta, 1998, 43(1/2):77-85