

铝和镁合金上电弧离子镀(Ti,Al)N 梯度涂层的比较

宋贵宏¹, 李锋¹, 陈立佳¹, 杜昊²

(1. 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110023;

2. 中国科学院金属研究所材料表面工程研究部, 辽宁 沈阳 110015)

[摘要] 为了探索和研究在铝合金和镁合金衬底上电弧离子镀沉积梯度的(Ti,Al)N涂层的沉积工艺并确定沉积涂层的基本性能,从而为该涂层的应用奠定理论基础。采用试验和比较的方法。结果表明:在铝合金衬底上可以成功地沉积厚度可达60 μm 的梯度(Ti,Al)N涂层,涂层与衬底的界面没有缺陷、空洞,与衬底的结合强度很好;而在AZ31镁合金衬底上,由于衬底上含有镁的氧化物,沉积涂层极易脱落。常规的研磨、抛光等方法无法克服由于镁活性大、氧化速率快所形成的氧化膜造成沉积涂层极易脱落现象。X射线衍射谱表明,沉积涂层为TiN结构,Al以替位的形式占据TiN中Ti的位置,形成(Ti,Al)N涂层,没有AlN结构出现;涂层中,Ti和Al原子比近似为1:1,与靶材的成分相同。得出结论:通过改变沉积过程中 N_2 气的分压,可以在铝合金衬底上沉积出硬度和成分梯度变化的厚涂层,但在镁合金上涂层极易脱落;铝合金上的梯度厚涂层可以解决衬底材料硬度低而涂层硬度高所存在的不协调的问题。

[关键词] (Ti,Al)N涂层;电弧离子镀;铝合金;镁合金;梯度涂层

[中图分类号] TG174.444;O484.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)01-0014-03

Comparison of the (Ti,Al)N coatings on Al and Mg alloy substrate by AIP

SONG Gui-hong¹, LI Feng¹, CHEN Li-jia¹, DU Hao²

(1. School of Materials Science & Technology, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China;

2. Department of Materials Surface Engineering, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110015, China)

[Abstract] The deposition technique of the graded (Ti,Al)N coatings prepared by arc ion plating (AIP) on Al alloy and Mg alloy substrate were studied and their basic properties were measured due to the application of these coatings. A large of experiments was done. The graded (Ti,Al)N coatings with 60 μm thickness were prepared on Al alloy substrate by AIP. However, the graded (Ti,Al)N coatings on AZ31 Mg alloy easily fall off due to the magnesia. Some ordinary methods such as rubbing, polishing can not prevent from forming magnesia film due to active property and high oxide rate of Mg alloy. X-ray diffraction spectrums show that deposited coatings have TiN structure and Al atom substitutes Ti atom to form (Ti,Al)N coatings not existing the AlN structure; the ratio of Ti to Al atom is approximately 1:1 in agreement with target composition. Conclusions: the graded coatings with hardness and composition variation can be prepared on Al alloy substrate, but the coatings easily fall off the Mg alloy substrate. The graded coatings on Al substrate can solve the inconsistent deformation process caused by the hardness discrimination of substrate and coating.

[Key words] (Ti,Al)N coating; Arc ion plating; Al alloy; Mg alloy; Graded coating

0 引言

铝合金和镁合金比强度大,韧性好,易成型,在交通工具、通讯工具、航天和航空领域有着广泛的应用。但它们的缺点都是表面硬度低,耐磨性差,热冲击性能不好,这需要对它们进行表面处理。常见的过渡金属氮化物涂层如TiN、CrN和(Ti,Al)N

等,具有硬度大,致密,耐磨性和耐腐蚀性好,又具有抗热冲击、热辐射和电磁脉冲等性能,是较理想的耐磨防护涂层。在铝合金和镁合金衬底上气相沉积氮化物涂层,目前研究得相对较少。E. Lugscheider及合作者^[1]在铝合金衬底上沉积TiN涂层,结果表明,沉积偏压影响涂层的性能,偏压增加,涂层的硬度增加,但由于同时衬底温度提高,衬底材料硬度下降;这些变化增大衬底与涂层材料间的硬度差,导致镀件上的涂层受力后很容易因变形协调性差而破碎。周慧等人^[2]利用电弧离子镀在LY12铝合金上沉积TiN涂层,结果表明,沉积前的表面处理和沉积工艺非常重要;衬底表面不留有腐蚀痕迹的清洗和喷砂处理,将显著提高涂层的结合强度,选择合适的沉积温度可抑制涂层的龟裂。Frank Hollstein等人^[3]利用磁控溅射在AZ31镁合金衬底上沉

[收稿日期] 2007-11-12

[基金项目] 辽宁省科委博士科研启动基金资助项目(20041022)

[作者简介] 宋贵宏(1965-),男,辽宁盖州人,副教授,博士,研究方向为薄膜材料和材料表面改性。

积金属氮化物涂层,结果表明,单层的 TiN 不能有效地防止 Mg 合金腐蚀,而 CrN 和 TiAlN 涂层组合具有最好的硬度、结合强度和耐腐蚀性。郑静地等人^[4]利用电弧离子镀在 SiCp/2024 复合材料衬底上沉积 (Ti, Al)N 涂层,结果表明,过渡层以及合适的过渡层厚度对改善涂层结合强度和质量非常重要,采用成分梯度变化的方法可获得厚约 100 μm 的优质涂层。Guosong Wu 等人^[5]利用电子束蒸发沉积技术在镁合金上沉积 TiO₂ 和 Al₂O₃ 涂层,结果发现,前者与 AZ31 镁合金衬底结合强度较好,而后者非常差。与不锈钢、高速钢、硬质合金等衬底材料相比,铝合金和镁合金衬底上沉积金属氮化物涂层存在下列问题:1) 由于衬底和涂层的膨胀系数差别很大,它们之间会产生较大的热应力,这导致涂层与衬底间结合强度显著下降。2) 衬底材料硬度小,受力后变形量大,涂层硬而脆,变形量小,二者在结合处因变形不协调而导致涂层破碎。3) 衬底材料一般熔点较低,镀膜过程中可能发生相变或时效,衬底材料的性能恶化。4) 衬底材料活性大,易瞬间形成致密氧化膜,影响后续的薄膜沉积过程和降低涂层的结合强度。本文尝试研究在铝合金和镁合金衬底上沉积 (Ti, Al)N 梯度涂层。

1 试验材料及过程

本试验所用衬底材料为 7075 铝合金和 AZ31 镁合金。衬底经研磨后进行喷砂处理,随后放在丙酮溶液中进行超声波清洗。涂层在国产的 MIP-8-800 型电弧离子镀设备上制备,靶材选用 Ti 和 Al 的原子数分数比为 1:1 的合金靶,衬底与靶材间距约为 240mm。腔体内抽至 7×10^{-3} Pa 后,通入高纯 Ar 气,加 1000V 负偏压,占空比为 40% 的脉冲偏压对衬底表面进行溅射清洗。沉积前,衬底试样预热 100 $^{\circ}\text{C}$ 。沉积时,脉冲偏压占空比保持在 20%,负偏压为 100V,弧流为 65A 左右,弧压为 20V。通过调整 Ar 和 N₂ 气的流量,实现涂层的成分梯度变化。

用 X 射线衍射谱(XRD)分析涂层的相结构,用能谱分析方法分析沉积涂层的成分。涂层的表面和横截面形貌由 S-3400N 扫描电子显微镜观察。涂层横截面上的硬度测量由显微硬度计完成。

2 试验结果及讨论

2.1 涂层的表面形貌及 X-射线衍射谱

沉积结束后,从腔体内取出试样发现,铝合金衬底上的沉积膜完好,但镁合金衬底上的沉积涂层已经大部分脱落(局部还有未脱落的沉积涂层)。图 1 和图 2 分别是在 7075 铝合金和 AZ31 镁合金衬底上沉积的 (Ti, Al)N 涂层的表面形貌。由图 1 和图 2 可见,2 个涂层的表面都很粗糙,两者没有明显的区别。图 3 和图 4 分别是它们对应的 X-射线衍射谱。由图可见, TiN 结构的各衍射峰清晰可见,没有明显的择优取向,没有 AlN 的纤锌矿结构存在。对于镁合金衬底涂层,由于涂层部分脱落,衍射谱中还出现了镁合金的相。这些结果表明,沉积涂层中的 Al 是以替位的形式占据 TiN 结构中的 Ti 位置,形成非金属的“固溶体”结构。

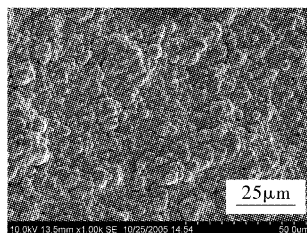


图 1 铝合金上的 (Ti, Al)N 涂层的表面形貌
Figure 1 The surface morphology of (Ti, Al)N coating on Al alloy

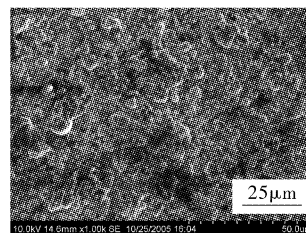


图 2 镁合金上的 (Ti, Al)N 涂层的表面形貌
Figure 2 The surface morphology of (Ti, Al)N coating on Mg alloy

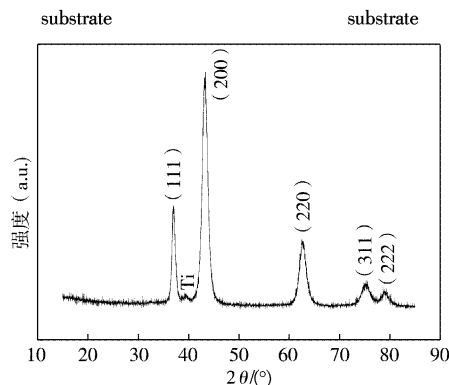


图 3 铝合金上 (Ti, Al)N 涂层的 X 射线衍射谱
Figure 3 The x-ray diffraction pattern of (Ti, Al)N coating on Al alloy substrate

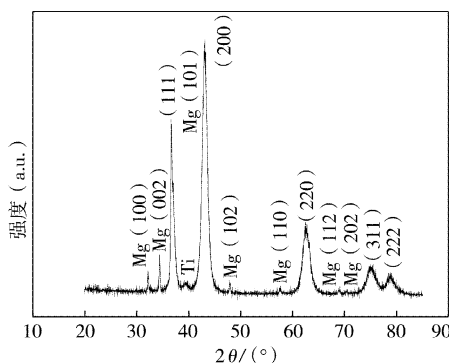


图 4 镁合金上 (Ti, Al)N 涂层的 X 射线衍射谱
Figure 4 The X-ray diffraction pattern of (Ti, Al)N coating on Mg alloy substrate

2.2 沉积涂层的界面形貌和元素含量分布

图 5 和图 6 分别是在铝合金和镁合金衬底上所沉积涂层的横截面形貌图以及元素含量沿截面的线扫描。由图 5 和图 6 可见,铝合金衬底上, (Ti, Al)N 沉积涂层很厚,达 60 μm 左右,涂层与衬底界面清晰,没有明显的空洞、缺陷;而在镁合金衬底上, (Ti, Al)N 沉积涂层约 40 μm 厚,涂层与衬底之间有 1 层明显的相存在,观察该相元素的线扫描曲线发现,在这层区域内, O 和 Mg 的含量偏高,估计它可能是镁的氧化物。沉积前,衬底已经经过研磨、喷砂处理以及高能粒子轰击的预处理过程,从铝合金的情况看,上述的处理过程,能够处理掉衬底表层的氧化物;但是,镁合金的情况就有些不同。事实上,由于镁及镁合金活性远高于铝合金,且镁的氧化速率极快,试样的研磨、喷砂可以去除

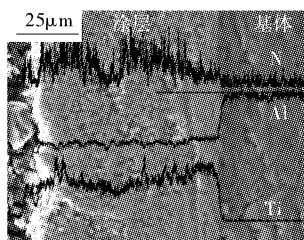


图5 铝合金上(Ti,Al)N涂层
横截面形貌和元素含量
沿截面的线扫描

Figure 5 Cross-sectional SEM
micrograph of (Ti,Al)N coating
on Al alloy substrate and element
concentration profile in depth

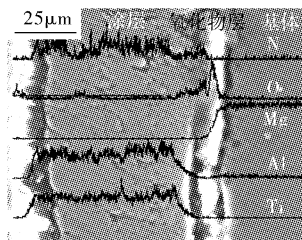


图6 铝合金上(Ti,Al)N涂层
横截面形貌和元素含量
沿截面的线扫描

Figure 6 Cross-sectional SEM
micrograph of (Ti,Al)N coating
on Al alloy substrate and element
concentration profile in depth

表面的氧化层,但停止研磨和喷砂后,和铝相比,镁会迅速氧化,并在表面生成较厚的氧化层,尽管在沉积前又用高能粒子轰击,还是没能去掉表面较厚的氧化层,这导致沉积涂层与镁合金衬底之间存在氧化层,从图6可以看到该氧化层厚度为6~7μm左右。由于金属镁的氧化物的结构与(Ti,Al)N差别较大,它成为(Ti,Al)N涂层脱落的1个很重要的原因。虽然文献[3]利用磁控溅射在AZ31镁合金上沉积氮化物涂层,但对于我们的试验结果,利用电弧离子镀在镁合金衬底上沉积(Ti,Al)N涂层,镁合金衬底表面短时生成的氧化物薄膜导致沉积涂层脱落。这个结果也表明,要想在镁合金上沉积(Ti,Al)N涂层,必须想办法除掉其研磨抛光后瞬时生成的较厚的氧化层。图5和图6的元素线扫描还可以发现,N元素分布从涂层与衬底的界面开始沿涂层厚度方向有1个逐渐增加的梯度变化,约在10μm厚度以后,N元素分布基本不再变化;而Ti元素的变化正好相反,沉积涂层沿厚度方向呈现梯度变化。这个结果与我们在试验中逐渐增加N₂气的含量是一致的。

2.3 沉积涂层的成分

图7是在铝合金衬底上沉积的(Ti,Al)N涂层的能谱。由图7可见,涂层的(Ti+Al)和N原子数分数比为1:1,结合X射线的衍射谱,可以确定涂层的结构是(Ti,Al)N,Al和Ti的原子比接近1:1,这和靶材的成分一致。在AZ31镁合金衬底上沉积涂层的结构和成分与铝合金衬底上的基本相同。

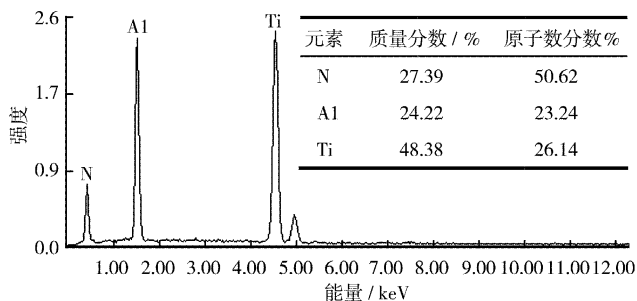


图7 在铝合金衬底上(Ti,Al)N涂层的能谱

Figure 7 Energy spectrum of (Ti,Al)N coating on Al alloy

2.4 沉积涂层断面的硬度分布

图8是在铝合金衬底上沉积涂层的截面硬度分布。由图8可见,在近表面区域硬度最高,达1100HV,从涂层的表面向里,硬度是逐渐降低的,最后达到衬底铝合金的硬度,实现了硬度梯

度变化的涂层。这个梯度硬质涂层是有实用价值的,通过硬度的梯度变化,可以在向铝合金这样硬度较低的衬底上沉积较厚的硬质涂层而不脱落,同时也避免了由于涂层与衬底硬度相差太大所产生的内应力和变形的不协调性,保证沉积的硬质涂层的实用。

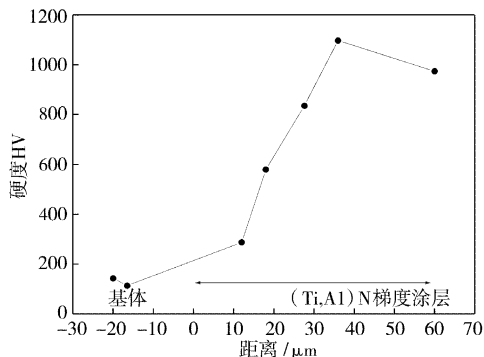


图8 在铝合金衬底上(Ti,Al)N涂层断面的硬度分布

Figure 8 Hardness profile in depth of
(Ti,Al)N coating on Al alloy substrate

3 结 论

1) 利用电弧离子镀在铝合金衬底上可以成功地沉积厚度可达60μm的梯度(Ti,Al)N涂层,涂层与衬底的界面没有缺陷、空洞,与衬底的结合强度很好。

2) 在AZ31镁合金衬底上,由于衬底上存在较厚的氧化物,沉积涂层极易脱落;常规的研磨、抛光等方法无法克服由于镁活性大、氧化速率快所形成的氧化膜而造成的涂层极易脱落现象。

3) 沉积涂层为TiN结构,Al以替位的形式占据TiN中Ti的位置,形成(Ti,Al)N涂层,没有AlN结构出现。涂层中,Ti和Al原子比近似为1:1,与靶材的成分相同。

4) 通过改变沉积过程中N₂气的分压,可以沉积出硬度和成分梯度变化的厚涂层,解决衬底材料硬度低而涂层硬度高所存在的不协调的问题。

[参 考 文 献]

- [1] Lugscheider E, Kramer G, Barimani C, et al. PVD coatings on aluminum substrates [J]. Surface and Coatings Technology, 1995, 74/75: 497-502
- [2] 周慧,肖国珍,黄春良,等. 对LY12铝合金离子镀氮化钛涂层的增强结合力的研究[J]. 真空,2000,(2):45-47
- [3] Frank Hollstein, Renate Wiedemann, Jana Scholz. Characteristics of PVD-coatings on AZ31hp magnesium alloys [J]. Surface and Coating Technology, 2003, 162: 261-268
- [4] 郑静地,邹友生,宋贵宏,等. SiC颗粒增强铝基复合材料基体上制备(Ti,Al)N涂层的研究[J]. 金属学报,2004,40(7):745-748
- [5] Wu Guosong, Zeng Xiaoqin, Ding Wenbin, et al. Characterization of ceramic PVD thin films on AZ31 magnesium alloys [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(20):7422-7429