

膜层厚比对 $\text{CrN}_x/\text{Ti}_y\text{Cr}_{1-y}\text{N}$ 多层膜硬度与结合力影响研究

张 昕¹, 温培刚²

(1. 北京机械工业自动化研究所, 北京 100120;

2. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

[摘要] 为研究膜层交替周期对多层膜表面硬度与耐磨性能的影响, 利用金属蒸发真空弧离子源(MEVVA)和磁过滤阴极真空弧复合离子束沉积技术在 AM355 钢材表面制备膜层交替周期分别为 5、13 和 26 的 3 组 $\text{CrN}_x/\text{Ti}_y\text{Cr}_{1-y}\text{N}$ 膜层, 利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对膜层形貌和相结构进行了分析, 利用划痕仪、显微硬度计等对膜层硬度与结合力进行了测试。结果表明: 采用该技术制备的 $\text{CrN}_x/\text{Ti}_y\text{Cr}_{1-y}\text{N}$ 多层膜结构致密, 与基体结合良好; 随着多层膜交替周期的增加, 膜层硬度有所降低, 膜层结合力则呈现先升高后缓慢降低的趋势。

关键词: 多层膜交替周期; 硬度; 结合力

Influence of $\text{CrN}_x/\text{Ti}_y\text{Cr}_{1-y}\text{N}$ Multilayer Thickness on Hardness and Binding Force

ZHANG Xin¹, WEN Peigang²

(1. Beijing Research Institute of Automation for Machinery Industry, Beijing 100120, China;

2. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

[ABSTRACT] In order to investigate the influence of laminate periodicity on hardness and wearability, $\text{CrN}_x/\text{Ti}_y\text{Cr}_{1-y}\text{N}$ coatings with 5, 13 and 26 periodic multilayer are prepared on AM355 steel substrate by metal evaporation vacuum arc ion source (MEVVA) and filter cathodic vacuum arc deposition technology. The morphology and phase structure of coatings are observed and analyzed by field emission scanning electron microscope (FESEM) and X-ray diffraction (XRD) respectively. The hardness of coating is tested by microhardness tester and the bond strength is measured by scratch tester. The results show that $\text{CrN}_x/\text{Ti}_y\text{Cr}_{1-y}\text{N}$ coatings with multilayer have dense structure and good bond strength. With the increase of laminate periodicity, the hardness of multilayer decreases while the bond strength shows a trend of increasing at first and slowly lower later.

Keywords: Laminate periodicity; Hardness; Bond strength

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2017.14.054

AM355 是一种广泛应用于发动机压气机叶片及叶片盘的半奥氏体沉淀硬化钢。由于压气机工作时经常会吸入空气中的固体颗粒造成冲蚀, 易使叶片损伤失效, 因此通常在叶片表面制备一层陶瓷薄膜对叶片进行保护。虽然陶瓷材料具有良好的耐磨、耐蚀性能, 但普遍存在韧性差、易碎易裂、易剥落的问题。多层膜结构是解决这一问题最有可能的途径, 有研究表明, 多层膜结构能获得比单一膜层结构更优越的性能, 涂层中大量界面能起到降低应力、阻碍位错、钝化裂纹尖端并阻碍裂纹扩展等作用, 同时还可改善膜层与基体的结合, 提高镀层的韧性和强度^[1-2]。

目前, 国内外已有相关单位采用多层膜技术在各类叶片的耐磨、耐蚀防护方面开展了大量的研究工作, 且

国外已将该技术成功应用于商业化产品^[3]。针对叶片表面涂层的研究主要集中在涂层结构设计(如纳米复合涂层、多层交替周期涂层^[4-5])、多元涂层体系的开发(如三元/四元掺杂涂层^[6-7])以及相关强化机理^[8-9]、表征技术研究等方面^[10], 但在膜层交替周期对多层膜性能的影响研究方面还鲜有报道。本文在 AM355 钢基体上制备了 $\text{CrN}_x/\text{Ti}_y\text{Cr}_{1-y}\text{N}$ 复合多层膜, 就膜层交替周期对其表面硬度和膜层与基体结合力的影响进行了研究。

1 试验材料与方法

1.1 试验设备

试验为 MEVVA 离子束复合镀膜设备(型号 MEVVA-1510 & FAD -90+0)。该设备具有两个阴极真

空磁过滤弧源和一个 MEVVA 金属源,具有低能离子注入清洗、离子注入掺杂的能力,可实现多组元膜层的制备。

1.2 样品制备

试验用基体材料采用 AM355 钢。将 AM355 钢棒切割成 $\phi 20\text{mm} \times 8\text{mm}$ 的圆柱型试样,镀膜面用碳化硅砂纸按照 300#、600#、1000#、2000# 的顺序依次打磨,然后用 $2.5\ \mu\text{m}$ 金刚石研磨膏抛光。试样抛光完成后用丙酮和酒精超声清洗并烘干。

试样在膜层沉积之前先用 8kV MEVVA 源低能溅射清洗 $3\sim 5\text{min}$,然后用 $25\sim 30\text{kV}$ 的 Cr^{1+} 注入到试样中用以改善膜层与基体的结合,注入时间 15min ,束流为 $10\sim 15\text{mA}$ 。经离子注入实现预过渡区后,沉积一层 $70\sim 100\text{nm}$ 厚的 Cr 过渡层,然后按照试验设计将试样分别停留在左右弧源处实现 $\text{CrN}_x/\text{Ti}_y\text{Cr}_{1-y}\text{N}$ 交替沉积,氮气通入量保持 75sccm ,真空度维持在 $3.0 \times 10^{-2} \sim 3.5 \times 10^{-2}\text{Pa}$,负偏压 -200V 。每一次 $\text{CrN}_x/\text{Ti}_y\text{Cr}_{1-y}\text{N}$ 相复合称作一个交替周期,结合前期试验经验,将 3 组试验交替周期分别定为 5、13 和 26,交替膜中 $\text{CrN}_x/\text{Ti}_y\text{Cr}_{1-y}\text{N}$ 的沉积时间比为 $1:1$,总沉积时间为 270min 。3 组试样的总膜厚均控制在 $3\ \mu\text{m}$ 左右,以尽量保证测试结果的对比性。

1.3 表面特征观察

采用 Hitachi S4800 场发射扫描电子显微镜对样品形貌进行观察,采用 EDS 测试膜层成分。

1.4 物相检测

采用 X 射线衍射仪测试膜层物相结构,X 射线管为 Cu 靶阴极,加速电压 40kV ,电流 30mA ,采用连续扫描

模式,扫描角度为 $10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$,取样间隔 0.02° 。

1.5 硬度测试

采用 HXD-1000TMSC 型显微硬度计对试样表面膜层硬度进行努式硬度测试,选取至少 5 个测试点,取平均值作为测量结果。显微硬度测试条件为载荷 200g ,保载时间 10s 。

1.6 结合力测试

用 WS-88 自动划痕仪对试样表面膜层的结合力进行测试,测试模式为声发射模式,测试条件为终止载荷 100N ,加载速度 100N/m ,划痕长度 5mm 。

2 试验结果与讨论

2.1 多层膜形貌观察

图 1 为 $\text{CrN}_x/\text{Ti}_y\text{Cr}_{1-y}\text{N}$ 的表面形貌,可以看出:膜层表面致密、无孔洞,仅有少量大颗粒和大颗粒脱落留下的凹坑,对涂层整体性能影响较小。

图 2 为 $\text{CrN}_x/\text{Ti}_y\text{Cr}_{1-y}\text{N}$ 多层膜的截面形貌,每层 $\text{CrN}_x/\text{Ti}_y\text{Cr}_{1-y}\text{N}$ 之间均存在过渡界面,从而阻碍柱状晶快速生长,避免了在膜层中形成粗大的柱状晶组织;膜层的交替层非常明显,随着交替周期的增加,交替层中 $\text{CrN}_x/\text{Ti}_y\text{Cr}_{1-y}\text{N}$ 的厚度比逐渐接近 $1:1$;膜层生长均匀,交替层在表面微小起伏处的膜厚分布仍能保持一致。3 组试样的总膜厚均控制在 $3\ \mu\text{m}$ 左右。

2.2 多层膜成分与物相测试

采用 FESEM 上搭载的 EDS 能谱测试膜层的成分,结果显示 $\text{CrN}_x/\text{Ti}_y\text{Cr}_{1-y}\text{N}$ 膜层中各元素的原子比

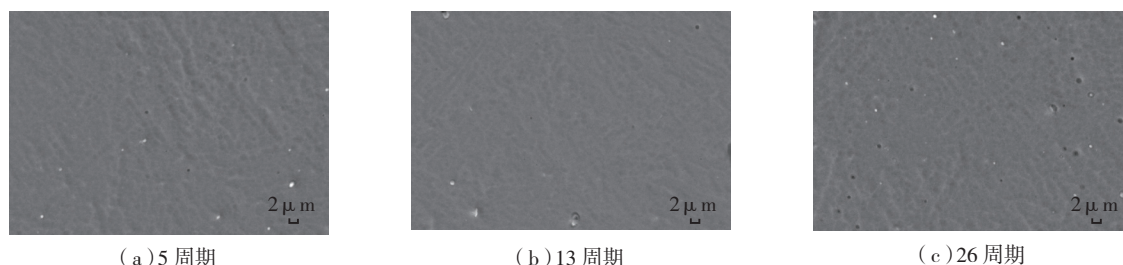


图1 多层膜表面SEM形貌

Fig.1 SEM micrographs of multilayers

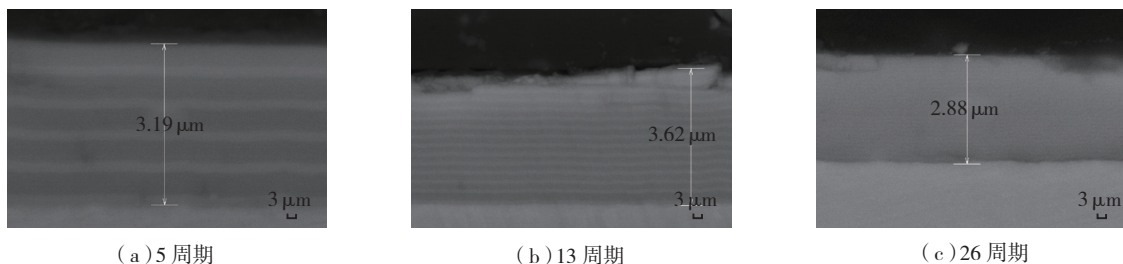


图2 多层膜截面SEM形貌

Fig.2 Cross section SEM micrographs of multilayer

Ti : Cr : N ≈ 28 : 22 : 50, N 原子所占比例达到 50%, 金属 Ti、Cr 总占比达到 50%。因此,从成分判断该多层膜中主要组成是 CrN 和含有 Cr 元素掺杂的 Ti-N。

用 X 射线衍射技术进一步分析了多层膜中的物相,结果如图 3 所示。从测试结果来看,多层膜的物相主要为 TiN、CrN,未观察到明显的 TiCrN 峰。在膜层沉积时 Ti 离子和 Cr 离子共同化合形成 $Ti_yCr_{1-y}N$ 所需能量较高,在本试验参数下, Ti 离子和 Cr 离子均优先与 N 离子形成各自的氮化物。由于 $Ti_yCr_{1-y}N$ 的中间反应历程较 TiN 和 CrN 更加复杂,以至在 $Ti_yCr_{1-y}N$ 未形成时便以 TiN、CrN 的中间反应物的形式形成最终物相。

XRD 谱图中最强峰是 TiN (111) 的衍射峰,3 组试样中该峰分布角度约在 36° 附近,次强峰是 TiN (222) 衍射峰,分布角度在 77° 附近;而 CrN (200) 衍射峰则分布在 43° 左右。比较图谱中各衍射峰位置变化可见,随着交替周期的增加各物相的衍射峰均逐渐向大角度的方向移动,由布拉格方程:

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (1)$$

可知,当 X 射线波长 λ 不变时,衍射角 θ 越大 ($30^\circ < \theta < 80^\circ$),对应的 $\sin\theta$ 值越大,则晶面间距 d 越小,说明随多层膜交替周期的增加,晶面间距逐渐减小。

观察 77° 附近的衍射峰发现,随着交替周期增加该峰逐渐变宽,说明多层膜界面存在弱晶或非晶趋势。文献 [11] 研究表明,非晶带主要在薄膜过渡层或过渡层与基体之间的界面处出现,随着周期增加,界面数增多,使得界面处弱晶或非晶比例增大,从而导致 77° 附近的衍射峰逐渐变宽。

2.3 硬度测试

本试验中 3 组不同交替周期试样表面显微硬度测试结果见表 1。

从测试结果可看出,随着多层膜交替周期增加,膜层硬度逐渐降低。本研究中,为了保证膜层结合力,在 $Cr_xN/Ti_yCr_{1-y}N$ 交替时都制备有 Ti-Cr 合金过渡层,过渡层本身的硬度较低。因此,随着交替周期数增加,过渡层总沉积时间延长、所占涂层比重增大,多层膜硬度总体呈现下降的趋势。

2.4 划痕测试

用 WS-88 自动划痕仪对多层膜结合力进行测试,3 组试样测试结果。

从测试结果可看出,随着交替周期增加,多层膜的硬度呈现先升高后降低的趋势。已有研究表明^[1-2,5],多层膜结构能够很好地起到缓解界面处应力的作用,因此在周期数从 5 增至 13 的过程中,多层膜结合力逐渐升高。随着周期数进一步增加,界面处的弱晶/非晶对膜

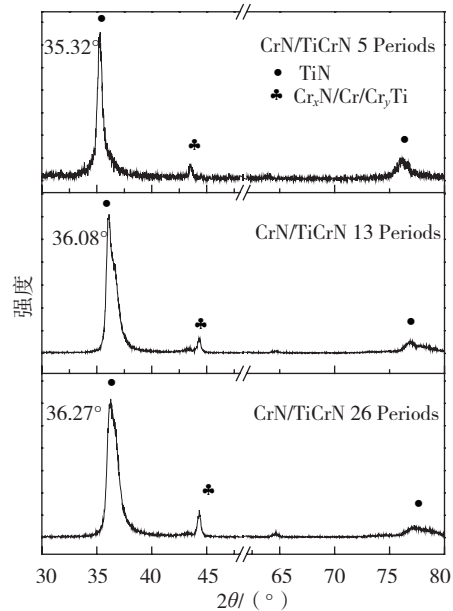


图3 多层膜物相测试XRD谱图
Fig.3 XRD patterns of multilayer

表1 多层膜显微硬度 (HK)

周期	测试值					平均
5	1407	1417	1427	1481	1550	1456
13	1396	1309	1357	1291	1138	1298
26	1318	1144	1152	1337	1213	1233

层结合力的影响逐渐增大并占据主导,因此膜层的结合力在达到某一峰值后开始下降。

3 结论

(1) 采用本试验中工艺制备的 CrN/TiCrN 多层膜均匀致密,结合良好,膜层主要物相为 TiN、Cr_xN 和少量 Ti_yCr。

(2) 随着交替周期数增加,硬度较低的 Ti-Cr 过渡区所占比例增加,多层膜硬度逐渐降低。

(3) 随着交替周期数增加,多层膜结合力呈现先升高后缓慢降低的趋势。

参考文献

[1] 肖兴成,江伟辉,宋力昕,等.超硬膜的研究进展[J].无机材料学报,1999,4(5):705-710.

XIAO Xingcheng, JIANG Weihui, SONG Lixin, et al. The research advance of superhard film[J]. Journal of Inorganic Materials, 1999,4(5):705-710.

[2] 成广庆.微尺度多层膜力学响应的有限元分析[D].天津:天津大学,2003.

CHENG Guangqing. The finite element analysis of microscale

(下转第67页)