

热阴极离子镀技术制备特种硬质薄膜及性能研究

曹晓英,赵广彬,陈甥怡,张勇,栾道成,罗德福

(西华大学材料科学与工程学院,四川成都610039)

摘要:采用热阴极离子镀技术在YG6基体上制备了CrN_x薄膜,利用X射线衍射方法、划痕试验、扫描电镜观察对所制备的试样进行了物相、结构分析和性能测试。结果表明:热阴极离子镀技术能够制备出CrN_x薄膜;膜-基结合强度高;膜层呈致密的柱状晶;5号试样性能最佳。参考5号试样工艺在模具表面镀CrN_x薄膜,将镀层与未镀层的模具做加工试验对比,镀层后能显著提高模具的寿命。

关键词:热阴极离子镀;CrN_x薄膜;结构;性能

中图分类号:TB43

文献标识码:A

Preparation of the CrN_x hard Coating by Hot Cathode Ion Plating Technology and Analysis of Its Properties

CAO Xiao-ying, ZHAO Guang-bin, CHEN Sheng-yi, ZHANG Yong, LUAN Dao-cheng, LUO De-fu

(School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039 China)

Abstract: CrN_x films are prepared on YG6 basal body by hot cathode ion plating technology, and samples including phases, structures and properties are detected by X ray diffraction analysis and scratch test scanning as well as electron microscope. The results indicate: preparation of CrN_x film by hot cathode ion plating technology is feasible; good cohesion strength between film and substrate is attained; the film exhibits compact columnar crystals; the performance of sample No. 5 is optimal. CrN_x film is prepared on the mould surface according to the technology used for sample No. 5. The comparison between the mould with film and mould without film shows that the life of the mould with the film is obviously improved.

Key words: hot cathode ion plating; CrN_x film; structure; property

随着模具工业的发展,对其性能要求越来越苛刻,模具寿命问题日益突出。常规热处理使模具基体获得良好的强韧性之后,再用PVD技术沉积过渡族金属氮化物如TiN、ZrN和CrN_x等,赋予模具表面高硬度、耐磨、耐蚀、耐热等超强性能,可延长模具寿命数倍至数十倍,因此,过渡族金属氮化物的研究得到了迅速发展。TiN涂层技术比较成熟,已经广泛应用于工模具的保护涂层、材料的装饰涂层、微电子领域的扩散阻挡层等,CrN_x的研究却非常有限。实际上,CrN_x的性质相当优异,如硬度高、摩擦系数低于TiN、比TiN的高温稳定性更好^[1-3],因此对CrN_x薄膜的研究十分重要。在CrN_x薄膜制备方面,国内外大多采用磁控溅射技术和多弧离子镀技术,本文

采用热阴极离子镀技术制备CrN_x薄膜,并对薄膜的物相、结构、膜-基结合力、断口形貌进行了分析,最后进行了加工试验。

1 试验方法

试验设备为国产XH-830型热阴极离子镀膜机;试样为YG6硬质合金试片,Cr的纯度为99.99%;CrN_x硬质薄膜制备工艺如表1所示。试样先在超声波清洗机(内为洗涤剂溶液)里清洗10分钟后烘干、装炉。最低真空5.0E-3Pa,用电子束加热,然后使用氩离子轰击3分钟以清洁试样表面,最后进行镀膜、冷却。用丹东方圆仪器厂生产的DX-1000型X射线衍射仪(XRD)分别对8个试样进行

收稿日期:2009-03-23

基金项目:四川省特种材料及制备技术重点实验室资助项目

作者简介:曹晓英(1983-),女,四川成都人,硕士研究生,主要研究方向为高性能结构材料。

了物相、结构分析,衍射条件为:Cu靶,管压40kV、管电流25mA,采用连续扫描(扫描速度为0.06°/s);用WS-2004涂层附着力自动划痕仪测定了薄膜的结合力;用JEOL JSM-5900LV型扫描电镜(SEM)进行了断口形貌的观察;最后进行加工试验并对试验结果进行了分析讨论。

表1 热阴极离子镀CrNx薄膜的制备工艺

工艺编号	主弧电流 (涂层时)	基体偏压 /V	氮气分压 /10 ⁻² Pa	涂层时间 /min
1	140A	200	0.3	30
2	140A	100	0.8	40
3	140A	50	1.0	45
4	150A	100	1.0	30
5	150A	50	0.8	35
6	160A	150	1.0	40
7	160A	100	0.3	35
8	160A	50	0.5	30

2 结果与讨论

2.1 XRD分析及讨论

由于工艺条件的差异,制备的CrNx薄膜的XRD图谱差异较大,因此本文仅列出了具有典型特征的1、2、3、5号工艺制备的CrNx薄膜样品的XRD图谱,如图1、图2、图3、图4所示。从图中可以看出,热阴极离子镀技术可以制备出CrN和Cr₂N薄膜,根据不同的工艺条件,可以得到不同结构的CrNx薄膜。工艺1、工艺2得到的是CrN和Cr₂N薄膜,且CrN为面心立方结构。工艺3和工艺5得到

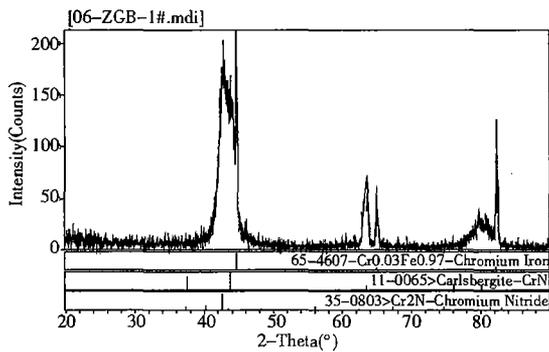


图1 1号工艺XRD衍射图谱

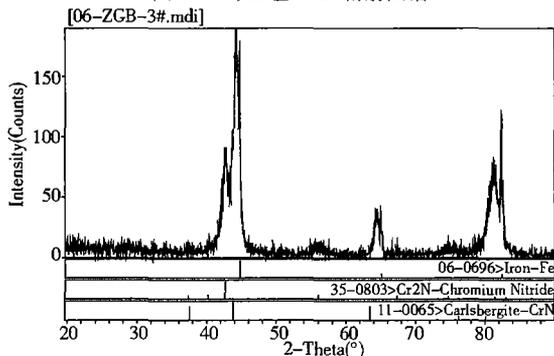


图2 2号工艺XRD衍射图谱

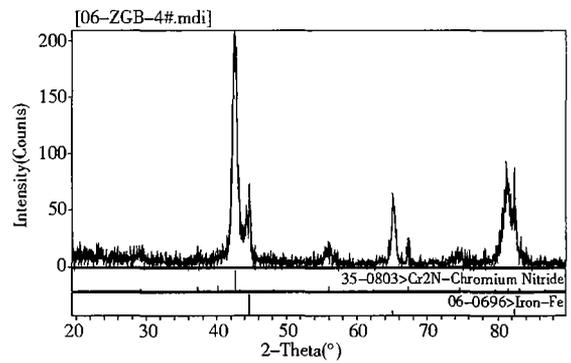


图3 3号工艺XRD衍射图谱

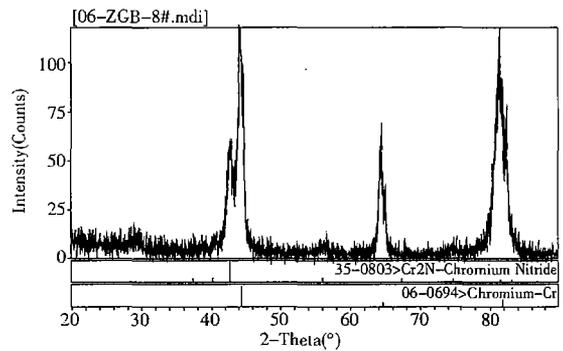


图4 5号工艺XRD衍射图谱

的是Cr₂N薄膜,无CrN生成。工艺5还出现了Cr相,且Cr₂N为密排六方结构。图5、图6是模拟计算得到的CrN、Cr₂N结构示意图。从表1可以看出工艺5相对于工艺3的N₂分压较小。有文献^[4]指出,少量的N原子填隙进入简单立方的Cr金属晶格,形成密排六方的Cr₂N结构,此时薄膜中主要以Cr和Cr₂N结构共存,因此出现Cr和Cr₂N的衍射峰。1号工艺出现了Cr-Fe固溶相,说明在较低的电场条件与非平衡状态下,可能实现薄膜中Cr原子与基体中Fe原子的互扩散,固溶相的形成对提高膜基结合强度有很大贡献。从1、2号工艺的XRD衍射图谱中发现,CrN衍射峰较宽,主要原因是在CrNx薄膜中,CrN具有面心立方结构,N原子位于八面体

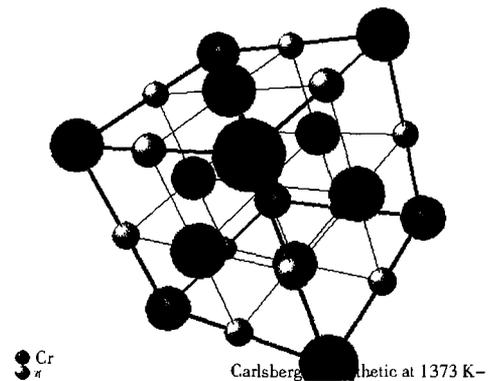


图5 面心立方结构的CrN

间隙处,由于离子轰击作用,并产生级联碰撞、辐照损伤、离位峰等效应,使得 CrN 相不能严格地满足化学配比,而存在一定的 N 原子缺位,使 CrN 薄膜晶格常数具有一定的不确定性,从而使 CrN 衍射峰出现宽化现象^[5-6]。

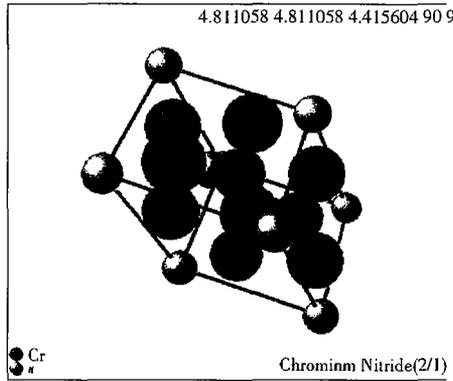


图6 密排六方结构的 Cr₂N

2.2 结合力的测定

膜-基结合强度是评判膜层质量的一个重要标准,表2列出了8个工艺试样的膜-基结合强度值。从表2可以看出,8个工艺的试样都具有较好的膜-基结合力,都不小于30N,其中4号工艺试样最小为30N,5号工艺试样达到最大结合强度68N,划痕测试图如图7所示。从表1中4、5号工艺可以看出,当主弧功率一定时,在一定范围内,偏压对薄膜结合力占主导作用。随着基体偏压升高,薄膜内应力从拉应力转变为压应力,且随着偏压升高压应力逐渐增大;基体偏压增大,粒子对薄膜的轰击作用增强,薄膜呈现高的压应力,膜-基结合力下降。上述分析表明5号试样结合强度值最高,工艺最佳,但是出现固溶相的1号试样的薄膜结合强度值并没有达到最大,具体原因需要进一步研究。

表2 1~8号工艺试样的结合强度值

工艺编号	1	2	3	4	5	6	7	8
结合强度值/N	34	31	36	30	68	32	41	40

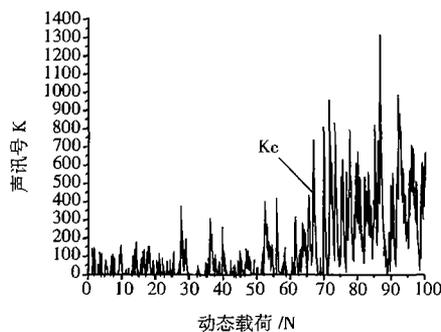


图7 5号试样结合强度测试图

2.3 断口分析

图8、图9、图10为1、2、5号工艺试样断口形貌特征图谱。从图中可以看出,1、2、5号工艺试样随着基体偏压的降低,膜厚成递增趋势,它们的膜厚分别是2.1μm、2.5μm、4.1μm,薄膜都呈现致密的细柱状晶。1号工艺试样膜最薄,可能是由于偏压最大、氮气分压最小、涂层时间最短的原因。偏压在一定范围内增大,轰击能量低,溅射效应不明显,能促进膜层表面原子的扩散迁移,促进晶核的形成。若偏压过高,轰击能量高,离子携带的能量注入或沉积于薄膜内部,对表面沉积原子的激活和增强迁移作用反而减弱^[7]。一般情况下认为膜的厚度随镀膜时间的增加而增加。1、5号工艺试样薄膜与基体结

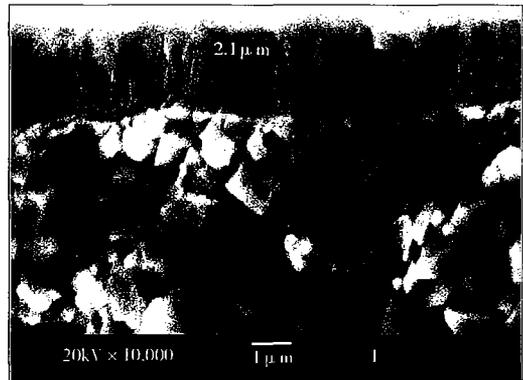


图8 1号试样断口分析图

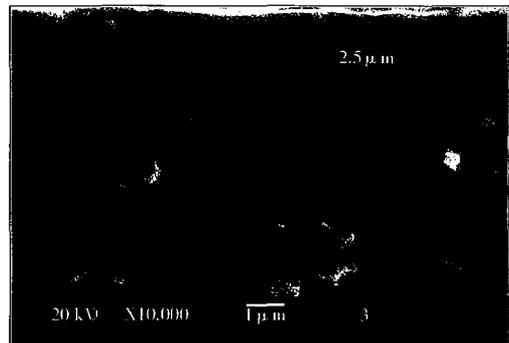


图9 2号试样断口分析图



图10 5号试样断口分析图

合较好,结合处连续致密,但2号工艺所制备的薄膜与基体结合处出现了颗粒剥落,由于异物颗粒的存在,使得薄膜和基体的结合变得不连续,从而降低了膜-基结合强度。

2.4 加工试验

取5号工艺对CrWMn二次引伸模、内环翻边模和高碳高铬Cr12MoV冲模做了涂层生产试验。CrWMn二次引伸模、内环翻边模加工对象均为0.5mm厚的1Cr18Ni9Ti薄板,高碳高铬Cr12MoV冲模加工对象为0.3mm厚的1Cr18Ni9Ti薄板,对比结果如表3所示。从表3可以看出,在加工工件数量方面,镀层后CrWMn二次引伸模是未镀层的4倍;镀层后CrWMn内环翻边模是未镀层的2.88倍;镀层后Cr12MoV冲模是未镀层的6.25倍。镀层模具较未镀层模具加工工件数量成倍的增加,提高了生产效率;镀层模具较未镀层模具的寿命有了数倍提高,减缓了模具的失效。

表3 未镀层模具与镀层模具加工试验结果对比

模具类型	加工工件数量	
	未镀层	镀层
CrWMn二次引伸模	20	80
CrWMn内环翻边模	25	72
Cr12MoV冲模	8万	50万

3 结论

(1)利用热阴极离子镀技术能够制备出CrNx硬质薄膜。在不同的工艺条件下,可以制备出具有面心立方结构和密排六方结构的CrN和Cr₂N混合相薄膜;也可得到Cr₂N单相或Cr₂N、Cr混合相薄

膜。在一定的工艺条件下,热阴极离子镀制备的CrNx薄膜中含有Cr_{0.03}Fe_{0.97}固熔相。

(2)所制备的CrNx薄膜结合力都较好,最高结合强度达到68N。膜层的断面形貌呈现细小致密的柱状晶,膜-基结合处连续致密。

(3)CrNx镀层能使模具加工工件数量增加数倍,大大提高了生产效率和模具寿命,减缓了模具的失效。

参 考 文 献

- [1] P. Panjan, B. Navinsek, A. Cvelbar, et al. Oxidation of TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN and TiN/CrN Multilayer Hard Coatings Reactively Sputtered at low Temperature [J]. Thin Solid Films, 1996, 298: 281-282.
- [2] S. B. Sam, K. S. Gill. Surf. Coat. Growth and Characterization of Cathodic Arc Evaporated CrN, (TiAl)N and (TiZr)N films [J]. Surface and Technology, 1994, 152: 68-69.
- [3] M. Bin-Sudin, A. Leyland, A. S. James, et al. Substrate Surface Finish Effects in Duplex Coatings of PAPVD TiN and CrN with Electroless Nickel-phosphorus Interlayer [J]. Surface and Coating Technology, 1996, 81: 215-217.
- [4] 田俊红. 磁控溅射制备CrNx薄膜及其结构和性能研究[J]. 真空与低温, 2007, 13(3): 159-162.
- [5] Jensen H, Jensen U M, Sorensen G. Reactively Sputtered Cr Nitride Coatings Studied Using the Acoustic Emission Scratch Test Technique [J]. Surf Coat Technol, 1995, 74-75: 297-305.
- [6] 钟彬, 苟伟, 李国卿, 等. 氮气含量对CrNx薄膜相结构及摩擦磨损性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(3): 134-137.
- [7] 王兵, 赖祖武, 江崇滨. 轰击能量对离子束增强沉积CrN薄膜微观结构和硬度的影响[J]. 真空科学与技术, 1996, 16(1): 5-9.

(编校:叶超)

(上接82页)

6 结论

交通诱导对解决城市交通拥挤具有很大的应用前景,而其中核心问题为路网交通流的动态均衡分配。本文通过分析驾驶员驾驶行为及其与Nash均衡理论的联系,结合Logit路径选择模型得出驾驶员对诱导策略的接受程度表达式,初步得出动态交通流分配模型。

参 考 文 献

- [1] 石小法, 王炜, 卢林, 等. 交通信息影响下的动态路径选择模

型研究[J]. 公路交通科技, 2000, 17(4): 35237.

[2] 林震, 杨浩. 交通信息诱导系统对出行选择的影响分析[J]. 交通运输系统工程与信息, 2002(4): 21-24.

[3] 石小法, 王炜. 高度信息化条件下的动态配流模型[J]. 东南大学学报, 2001, 21(2): 90-93.

[4] 黄智芳, 鲁丛林. 诱导信息条件下驾驶员路径选择行为研究[J]. 公路工程, 2007, 32(4): 167-168, 177.

[5] 高自友, 任华玲. 动态交通流分配模型及其算法[M]. 北京: 人民交通出版社, 2005.

(编校:夏书林)