

镁合金表面磁控溅射 CrAlTiN 镀层的制备技术研究

陈迪春, 蒋百灵, 吴文文, 李洪涛

(西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

[摘要] 使用闭合场非平衡磁控溅射离子镀技术, 通过改变偏压在镁合金表面制备了 CrAlTiN 镀层, 对镀层厚度、硬度、结合力和耐磨性进行了检测, 使用 SEM 和 XRD 分析了镀层的形貌和相组成, 结果表明: 通过改变偏压可以在镁合金表面沉积一层具有一定耐磨性能的 CrAlTiN 镀层; 偏压对镁基 CrAlTiN 镀层的结合力和耐磨性影响很大, 在偏压为 35V 时具有最好的结合力和耐磨性能, 随着偏压的增大, 镀层硬度提高, 致密性增强, 厚度降低; 镁基 CrAlTiN 镀层为柱状晶组织, 具有面心立方结构, 点阵类型与面心立方 CrN 相同。

[关键词] 镁合金; 磁控溅射; 偏压; CrAlTiN 镀层

[中图分类号] TG174.444

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)02-0008-03

Study on Preparation Technique of CrAlTiN Coatings on Magnesium Alloy by Magnetron Sputtering

CHEN Di-chun, JIANG Bai-ling, WU Wen-wen, LI Hong-tao

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

[Abstract] Using closed field unbalanced magnetron sputtering Ion plating, the CrAlTiN coatings were deposited on the magnesium alloy through changing bias. The thickness, hardness, adhesion and wear-resistance of coatings were tested, the morphologies and phase composition of coatings were investigated by SEM and XRD. The results showed that the CrAlTiN coatings can be deposited on the magnesium alloy by changing the bias. The hardness and compactness of coatings are improved with the increase of bias. The coatings have the best adhesion and wear-resistance while bias at 35V. The microstructure of CrAlTiN corresponds to that of fcc CrN.

[Key words] Magnesium alloy; Magnetron Sputtering; Bias; CrAlTiN coatings

0 引言

镁合金的轻质和良好的减振性能已引起汽车及轻工机械等制造行业的广泛关注^[1-3], 在加工手段和成型工艺日趋完善之后, 镁制品的市场开发已从最初的简单替代铝或其它金属制品向更能体现镁合金自身特点的优质市场拓展, 如转速上万甚至超过 5 万转的高速纺机、高速打印机及轻型印刷机传轴杆等。此类部件的设计及选材除要求轻质、减震外, 还要求部件表面具有高的硬度和耐磨性能。然综观当前所有的镁合金表面处理技术, 几乎都以解决其耐蚀性为主要目的^[4-8], 尚无适合镁合金精密制品表面耐磨改性的处理技术。与 PVD、CVD 和多弧离子镀等沉积技术相比, 闭合场非平衡磁控溅射离子镀具有沉积温度低、镀层均匀、重复性好等特点, 特别是沉积温度可低至 150℃, 尤其适宜于在镁合金这种低熔点、高活性金属表面上进行沉积改性^[9]。如能通过磁控溅射离子镀技术在镁合金表面沉积一层高硬耐磨的 CrAlTiN 涂层, 则有可能扩展镁合金在高档制品

领域的应用空间。

本试验通过改变偏压, 研究了采用闭合场非平衡磁控溅射在镁合金表面沉积 CrAlTiN 这一硬质膜的可能性。

1 试验方法

1.1 试验材料及沉积前处理

试验材料为 AZ31 镁合金, 其化学成分为: 3% Al、0.2% Mn、1% Zn, 余量为镁。试样尺寸为 30mm × 30mm × 5mm。

试样预处理: 首先用 400#、1 200# 水砂纸打磨, 然后用 2 500# 金相砂纸抛光。抛光完毕后, 用去离子水于超声波容器中清洗 30s, 最后脱水干燥。

1.2 沉积过程及镀膜工艺参数确定

沉积设备采用 UDP450 型闭合场非平衡磁控溅射离子镀系统, 其靶材分布如图 1 所示, 用氩气作为溅射气体, 反应气体为氮气, 氩气溅射压力为 4.0×10^{-3} Pa, 靶材与试样间的距离为 100mm, 镀层沉积前进行 10min 离子清洗。

沉积过程为: 1) 启动 Cr 靶, 沉积 Cr 金属层 10min; 2) 通入 N₂, 沉积 CrN 过渡层, 时间为 30min; 3) 启动 Ti 靶和 Al 靶, 沉积 CrAlTiN 层, 时间为 90min。

在沉积过程中采用同一基体负偏压, 在不同批次的试验中

[收稿日期] 2007-11-22

[基金项目] 国家 863 计划项目(2005AA33H010)

[作者简介] 陈迪春(1979-), 男, 江苏连云港人, 硕士, 主要从事材料微观结构的表征。

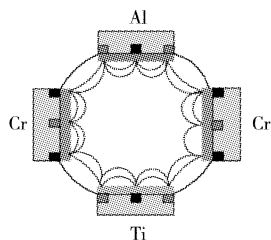


图 1 沉积体系的靶材分布图

Figure 1 Layout of targets in the deposition system

其它参数不变,基体负偏压依次为 30、35、40、45、50、55、60V。

1.3 镀膜性能检测

采用英国 Teer 公司的 BC-2 型球痕仪测量了镀层的厚度。显微硬度测定使用 HXS-1000 维氏硬度仪,载荷为 10g,加载时间为 10s。镀层结合力的检测使用 ST2200 型划痕试验机,其压头为金刚石压头,压头直径为 200 μm 。镀层耐磨性能的测试使用 POD-1 型摩擦磨损试验机,压头为直径 5mm 的 WC-Co 球,载荷为 2N,滑动速度为 20mm/s。在检测时,以摩擦力产生剧烈波动作为镀层失效标准,测定磨损时间。采用 JSM 6700F 场发射扫描电镜观察镀层的表面和截面形貌,使用岛津 X-7000 X 射线衍射仪分析镀层相组成。

2 试验结果及讨论

2.1 镀层的表面和截面形貌

图 2 分别是偏压为 30、40、50、60V 时镀层放大 40 000 倍的表面形貌,由图 2 可以看出,镀层表面密布三角锥颗粒,在偏压为 30V 时,颗粒棱角分明,颗粒大小约为 200~300nm,颗粒间可见明显的间隙;偏压为 40V 时,颗粒较 30V 时略有增大,颗粒间致密程度增强;在偏压为 50V 时,三角锥颗粒进一步增大,颗粒间的致密性进一步增强,颗粒角尖倾斜;在偏压达到 60V 时,颗粒大小不一,小颗粒紧密结合在一起,而大颗粒则凸出表面,颗粒角尖圆滑,各颗粒间已无明显间隙,非常致密。

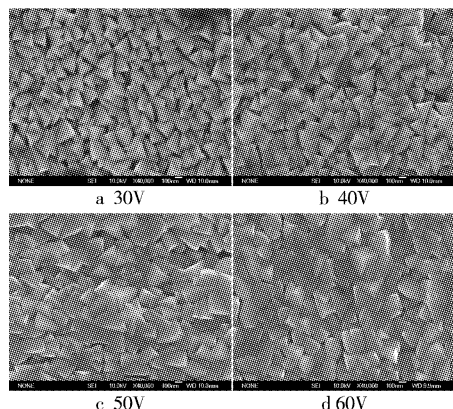


图 2 不同偏压 CrAlTiN 镀层的 SEM 表面形貌

Figure 2 Surface morphologies of CrAlTiN coatings at different bias

图 3 为 60V 偏压镀层的截面形貌,由图 3 可以发现,镀层整体厚度约为 2 μm ,其中白色区域为 Cr 金属层,厚度约为 100nm,沉积 Cr 层的目的是提高镀层与镁基体的结合力;Cr 层之上为 CrN 层,厚度约为 300nm;镀层的最表层为 CrAlTiN 层,厚度约为

1.5 μm 。由图 3 还可以发现,Cr 金属层、CrN 过渡层和 CrAlTiN 层之间没有明显的界面,这有利于降低镀层的内应力。镀层组织为细纤维状的柱状晶,柱状晶晶柱宽度小于 300nm。

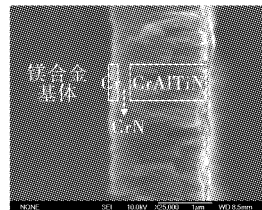


图 3 偏压为 60V 时 CrAlTiN 镀层的截面形貌

Figure 3 The cross-section morphology of the coating while bias at 60V

在磁控溅射离子镀镀层沉积过程中,偏压为薄膜中的沉积原子提供激活能,从而影响薄膜组织的生长。在偏压为 30V 时,沉积粒子能量较低,原子的表面扩散能力有限,附着在基体表面进而形核长大,晶粒细小呈现细纤维状,晶粒边界处的组织明显疏松,细纤维状组织由孔洞所包围,晶粒间存在大量空隙,致密度低,薄膜明显具有晶带 I 型组织结构特征^[10];而在偏压为 50~60V 时,偏压的增大使得沉积粒子的能量增强,粒子轰击的作用使镀层组织更为致密,其组织虽仍然保持细纤维状,但晶粒边界明显较为致密,晶粒间熔结凝聚,机械强度提高,孔洞和锥形状态减少,具有了晶带 T 型组织结构特征。

2.2 镀层的厚度和硬度

图 4 为其它沉积参数均相同的情况下,偏压从 30V 增大到 60V,其镀层厚度、显微硬度与偏压的关系。

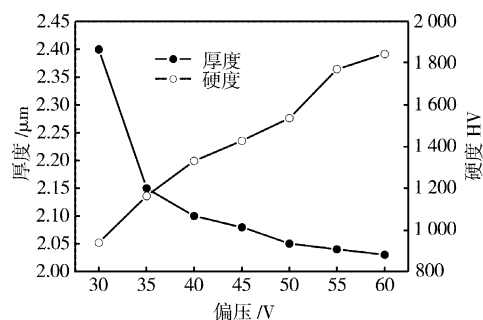


图 4 镀层厚度、显微硬度与偏压的关系

Figure 4 The relationship of thickness and hardness of coatings with bias

由图 4 可见,随着偏压的增大,镀层厚度随之降低。其中在 30~35V 阶段降低最为明显,由 2.4 μm 降到 2.15 μm ,此后降幅趋缓;偏压大于 50V 以后,相应镀层厚度的降低幅度已经很小;60V 偏压镀层的厚度为 2.03 μm 。而由图中显微硬度与偏压的关系可看出,随着偏压的增大,显微硬度急剧增大,偏压 60V 镀层的硬度几乎为 30V 镀层硬度的 2 倍。由于在沉积过程中偏压为沉积原子提供能量,不断轰击正在生长的镀层,使镀层更加致密,偏压为 30V 时,镀层组织疏松;而偏压为 35V 时,镀层的致密性显著提高,因此在沉积速率相同的情况下镀层厚度明显降低。而在偏压大于 50V 后,由镀层的表面形貌可以发现其柱状晶组织已非常致密,粒子轰击对镀层的压缩作用降低,所以镀层厚度降幅趋缓,而镀层组织结构的致密使镀层硬度显著提高。

2.3 镀层的耐磨性和膜基结合力

在镀层结合力检测过程中,首先施加 2N 的预载,然后在压头滑动的过程中逐渐加载,测定镀层剥落时的临界载荷。

由图5中临界载荷与偏压的关系可以看出,在偏压由30V增大到50V时,临界载荷先增大后降低,其中偏压35V镀层的临界载荷最高,为5.1N;而在偏压为55V和60V时,镀层的结合力小于2N的预载荷,临界载荷不可测。而由图5中镀层磨损时间随着偏压变化的趋势可以看出:镀层磨损时间随偏压增大先上升后下降,在偏压为35V时最好,可达958s,其后随偏压增大逐步降低,在偏压为50V时仅有92s。磨损时间和临界载荷随着偏压的增大具有同样的变化规律,说明影响镁基CrAlTiN镀层耐磨性的重要因素是膜基结合力,能否提高膜基结合力是镁基磁控溅射CrAlTiN镀层能否得到应用的关键因素。

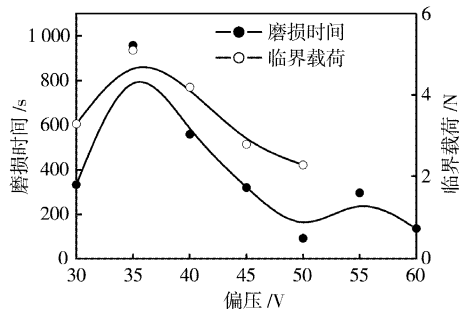


图5 镀层的磨损时间、临界载荷与偏压的关系

Figure 5 The relationship of the critical load and wearing time with bias

2.4 不同偏压镀层的XRD物相分析

对不同偏压下制备的镀层进行XRD物相分析,X射线入射角度为 3° 角固定,接收角为 $20^\circ \sim 70^\circ$,此时X射线所能穿透镀层深度小于 $1\mu\text{m}$,因此物相分析结果为表层CrAlTiN层的结构。

图6为30、40、50、60V偏压镀层的X射线衍射谱。衍射谱中30V和40V偏压的镀层中仅在 37.21° 和 62.99° 处出现了2个衍射峰;经分析发现,其分别为面心立方CrN(111)和(220)晶面的衍射峰,在偏压50V和60V的镀层中,除上述2个衍射峰外,还在 43.2° 处出现1个衍射峰,经分析,其为CrN(200)晶面的衍射峰。除了CrN的3个衍射峰外,镀层中没有其它物质的衍射峰,因此可以判断CrAlTiN镀层具有面心立方结构,点阵类型与面心立方CrN相同,是由CrN晶格中的Cr原子被Al、Ti原子取代所形成的。由衍射谱还可以发现,偏压增大,衍射峰宽化,说明随着偏压的增大,镀层晶粒细化。

3 结论

1) 通过改变偏压可以在镁合金表面沉积一层具有一定耐磨性能的CrAlTiN镀层。

2) 偏压对镁基CrAlTiN镀层的结合力和耐磨性影响很大,在偏压为35V时具有最好的结合力和耐磨性能,随着偏压增大,镀层硬度提高,致密性增强,厚度降低。

3) 镁基CrAlTiN镀层为柱状晶组织,具有面心立方结构,点阵类型与面心立方CrN相同。

[参考文献]

- [1] 刘正,王越,王中光,等. 镁基轻质材料的研究与应用[J]. 材料研究学报,2000,14(5):449-456

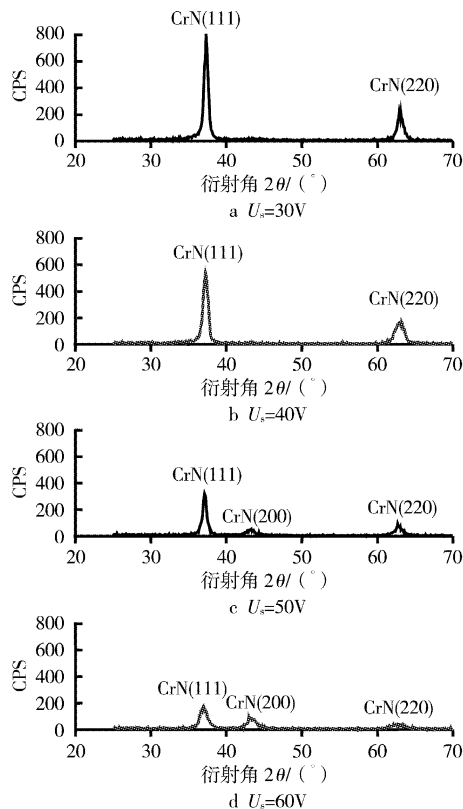


图6 不同偏压CrAlTiN镀层的X射线衍射图

Figure 6 XRD diffraction spectrum of coatings under different bias

- [2] 王渠东,吕宜振,曾小勤,等. 镁合金在电子器材壳体中的应用[J]. 材料导报,2000,14(6):22-24
- [3] 梁春林,刘宜汉,韩变华,等. 镁合金表面处理研究现状及发展趋势[J]. 表面技术,2006,35(6):57-60
- [4] 王建泳,成旦红,张庆,等. AZ31镁合金无氰化学镀镍工艺的研究[J]. 电镀与涂饰,2006,25(3):43-46
- [5] 陈飞,周海,姚斌,等. 镁合金表面离子注Ti耐蚀性能的研究[J]. 表面技术,2007,36(3):7-9
- [6] 蒋百灵,张先锋,朱静. 铝、镁合金微弧氧化技术研究现状和产业化前景[J]. 金属热处理,2004,29(1):23-29
- [7] 曲明,刘忆. AZ91D镁合金表面电弧喷涂铝锌涂层组织的研究[J]. 表面技术,2006,35(6):17-18
- [8] Bruckner J, Gunzel J, Richter E, et al. Metal plasma immersion ion implantation and deposition (MPIID): chromium on magnesium[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 103/104: 227-230
- [9] 徐滨士,刘世参. 表面工程新技术[M]. 北京:国防工业出版社,2002. 214-236
- [10] 唐伟忠. 薄膜材料制备原理、技术及应用[M]. 北京:冶金工业出版社,2003. 67-87

《表面技术》杂志

欢迎刊登广告

电话:023-68792193 68793154