

钛合金表面百微米级 Ti/TiN 多层复合涂层性能研究

杨方亮¹, 王彦峰²

(1.中国核动力研究设计院, 成都 610213; 2.西安建筑科技大学, 西安 710055)

摘要: **目的** 提高 TiN 硬质涂层的厚度及各项力学性能。**方法** 采用等离子增强 PVD 技术在钛合金 (TC4) 基体表面制备多层复合 Ti/TiN 涂层, 对涂层进行扫描电镜 (SEM) 分析, 采用划痕法表征涂层的结合强度, 用维氏显微硬度计测试涂层的显微硬度, 利用销盘式摩擦磨损试验仪评价涂层的摩擦磨损性能。**结果** 制备的多层复合 Ti/TiN 涂层厚度最高可达 100 μm , 且未发生剥落等失效, 结合强度相对于单层 TiN 提高了近 3 倍。由于 Ti、TiN 的多层复合调制作用, 制备的 Ti/TiN 显微硬度测试表明复合涂层的显微硬度高达 2700 HV_{0.025}, 同时, 涂层在原有耐磨性能优良的基础上具备自润滑减摩作用, 经过近 20 000 m 的磨损测试, 复合涂层的摩擦系数低至 0.25 左右, 且未完全失效。**结论** 多层复合结构能够有效提高 TiN 硬质涂层的厚度, 制备的 Ti/TiN 多层复合涂层的各项力学性能显著提高。

关键词: Ti/TiN 复合涂层; PVD; 显微硬度; 结合强度; 摩擦性能; 自润滑

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)03-0096-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.03.014

Properties of Hundred-Micron Ti/TiN Multilayer Composite Coating on Titanium Alloy

YANG Fang-liang¹, WANG Yan-feng²

(1.Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China;

2.Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China)

ABSTRACT: The work aims to improve thickness and various mechanical properties of TiN hard coating. Ti/TiN multilayer composite coatings were prepared by virtue of plasma enhanced PVD technology on the surface of Ti alloy (TC4) substrate. Microstructure of Ti/TiN coating was analyzed by using the scanning electron microscope (SEM). The bonding strength was characterized by means of scratch test, micro hardness was determined by Vickers and friction-wear resistance was evaluated by using ball-on-disk abrasion apparatus. The Ti/TiN multilayer composite coating prepared was 100 μm thick, free from such failures spalling. Its bonding strength was nearly three times than that of the monolayer TiN coating. Because of complex modulation of Ti and TiN multilayers, the micro hardness was up to 2700HV_{0.025}. Meanwhile, the coating showed excellent self-lubricant and antiwear effects in addition to original favorable wear resistance. The friction coefficient of composite coating was about 0.25 after nearly 20 000 m of wear test without complete failure. The thickness of the hard coating can be improved by the multilayer composite structure and various mechanical properties of Ti/TiN multilayer composite coating are also enhanced remarkably.

KEY WORDS: Ti/TiN composite coating; PVD; micro hardness; bonding strength; wear property; self-lubrication

收稿日期: 2016-10-31; 修订日期: 2016-12-26

Received: 2016-10-31; Revised: 2016-12-26

作者简介: 杨方亮 (1979—), 男, 高级工程师, 主要从事核反应堆结构设计工作。

Biography: YANG Fang-liang (1979—), Male, Senior engineer, Research focus: designing of the Nuclear reactor structure.

以 TiN 为代表的金属氮化物硬质涂层, 由于较高的表面硬度、与基体的结合力强、耐磨性能优良等优点而被作为工件的表面防护涂层, 显著提高了其表面服役性能^[1-5]。目前工程应用领域中的 TiN 涂层厚度为 3~10 μm , 防护效果有限, 然而进一步提高 TiN 涂层的厚度就会引发涂层与基体之间的剥落及开裂。究其原因这是由于涂层沉积过程中内部积聚的热应力无法得到有效的缓解与释放, 这种热应力是由于涂层与基体的晶格结构、弹性模量等物理性能不匹配造成的, 随着涂层厚度的增加, 热应力积聚越来越明显, 涂层出现剥落的几率越来越大, 显著影响到涂层的疲劳寿命、结合强度等^[6-7]。因此, 如何缓解这种热应力是有效提高 TiN 涂层厚度的关键所在。

多层复合结构能够在涂层内部以及涂层与基体界面处形成有效的应力分布梯度, 可大大缓解涂层内部的热应力, 避免热应力的积聚, 提高涂层的结合强度^[8-12], 有望获得厚度超过 100 μm 的超厚涂层。然而, 尚未见有采用多层复合结构将 TiN 涂层厚度提高到百微米级的研究报道, 也未能表征超厚 TiN 涂层的各项力学性能。在本文的研究中, 利用等离子增强 PVD 技术, 以 Ti 为调制层, 在 TC4 合金表面探索超厚多层复合 Ti/TiN 涂层的制备工艺, 并详细研究了调制比为 0.2 的 Ti/TiN 多层复合涂层的力学性能。

1 实验方法

实验基材选用 316L 不锈钢, 切割成 30 mm×30 mm×2 mm 的方块, 机械抛光至镜面, 经除油、超

声波清洗等预处理步骤, 放入真空室, 选用高纯钛靶材, 在 Ar/N 等离子体气氛中沉积 Ti/TiN 多层复合涂层。将基片打磨抛光至镜面, 并经丙酮除油、超声波清洗, 烘干后放入镀膜室, 预抽真空度至 3×10^{-3} Pa。真空室温度恒定为 300℃, 通入高纯氩气, 同时调节基材偏压至 -1200 V, 打开 Ti 电弧靶材, 对试样进行 15 min 的 Ti 离子清洗, 之后将偏压降低至 -300 V, 在基材表面预镀钛形成钛过渡层, 以改善膜基界面的结合状态, 提高结合力。镀膜参数: 工作真空为 0.3 Pa, 工作气氛为 Ar/N₂ 等离子体气氛, N₂ 作为反应气体, 沉积偏压为 -50~-100 V。在膜层沉积过程中, 交替沉积 Ti、TiN 层, 涂层制备中, 设定 Ti/TiN 多层复合涂层的调制比 $\lambda=0.2$, 其中 λ 代表复合结构中 Ti 与 TiN 单层厚度的比值。同时, 制备了单层 TiN 涂层, 以便于与多层复合 Ti/TiN 涂层进行性能对比,

用 JSM-6700F 型扫描电镜观察膜层的断面多层复合结构形貌, 用 MH-5 型显微硬度仪表征膜层的显微硬度, 测试载荷为 25 g, 保压时间 10 s。利用 WS-97 自动加载划痕仪表征涂层与基体的结合强度。膜层的摩擦磨损实验在 HT-500 球盘式磨损试验机上进行, 直径 6 mm 的 GCr15 球作为摩擦副进行无润滑滑动摩擦, 法向施加 3 N 的载荷, 销盘转速为 560 r/min, 测试时间为 40 min, 磨损 20 000 m。

2 结果与讨论

2.1 Ti/TiN 多层复合涂层断面结构形貌

图 1 分别为单层 TiN 涂层、6 周期复合 Ti/TiN 涂

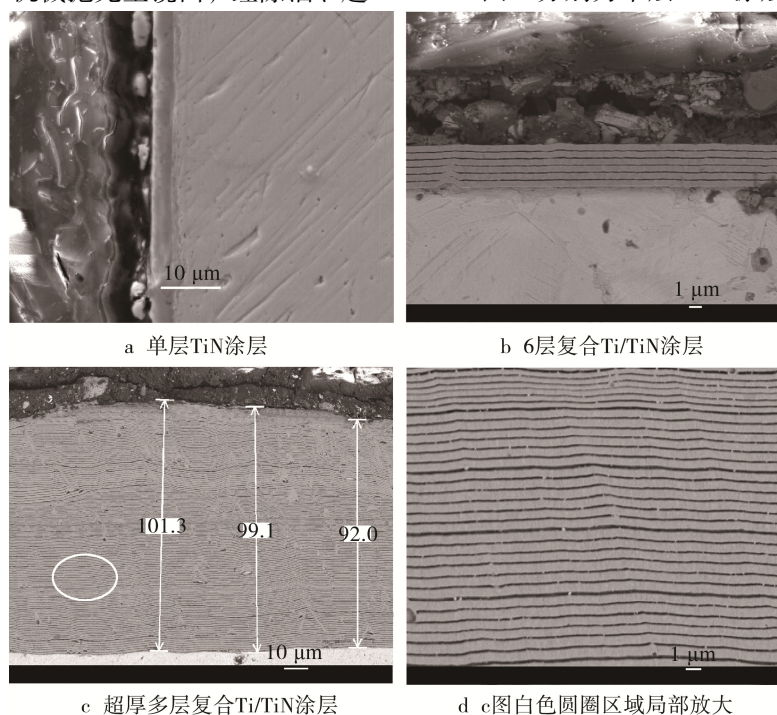


图 1 不同结构下 Ti/TiN 多层复合涂层的断面结构形貌

Fig.1 Cross-sectional morphologies of Ti/TiN coatings with different composite structures: a) monolayer TiN coating, b) Ti/TiN coating with 6 layers, c) Ti/TiN coating with thickness over 100 μm , d) local area of Fig.1c

层以及进行了多周期超厚多层复合 Ti/TiN 涂层的断面形貌。涂层分别呈现出了单层 TiN (图 1a)、6 层复合 Ti/TiN (图 1b) 以及多周期复合 Ti/TiN (图 1c) 的结构, 图 1d 是图 1c 中白色圆圈区域的局部放大。从图 1 可以看出, 不论是单层还是多层复合结构, 涂层与基体之间的结合均非常致密, 界面处无明显结构缺陷。正是由于通过多周期交替复合的沉积, 最终形成了图 1c 所示的超厚 Ti/TiN 多层复合涂层, 其厚度最高可达 100 μm 以上。

在本次的制备工艺中, Ti 调制层的厚度约为 100 nm, 单层 TiN 层的沉积厚度约为 500 nm。分析认为, 正是由于纳米级厚度 Ti 调制层的作用, 使 TiN 层的生长连续性被打断, 阻断了在 TiN 层生长过程中内部热应力的持续积聚, 使得单层 TiN 内部积聚的热应力被限制在一个很低的水平, 从而使整个 Ti/TiN 涂层体系内部的热应力被均匀分散于每个 Ti/TiN 的调制单元内, 形成了一个均匀的应力场分布, 避免了涂层厚度因热应力集中而发生剥落, 从而实现了超厚多层复合 Ti/TiN 涂层的制备。

2.2 Ti/TiN 多层复合涂层结合强度及韧性定性表征

由于硬质涂层在显微硬度、弹性模量等性能上与金属基体存在很大差异, 单一涂层在沉积过程中存在的热应力积聚现象难以避免。当涂层厚度超过 10 μm 后, 其内部积聚的热应力足以将涂层从基体表面剥离。即使涂层不发生剥落, 单一涂层与基体较低的结合强度也会导致其在随后的服役过程中会过早地发生失效。为确定多层复合结构对涂层/基体结合强度的影响, 本文采用目前通用的划痕法, 分别表征了单一 TiN 涂层及多层复合 Ti/TiN 涂层与基体的结合强度, 测试结果如图 2 所示。

测试结果表明, 在本次试验条件下, 当加载力达到 25 N 左右时, 单层 TiN 体系已经出现了明显、连续的声发射信号, 表明涂层在该临界载荷下已经发生了破裂失效, 而多层复合 Ti/TiN 涂层的临界失效载荷则相应地提高到了 57 N, 这表明多层复合结构能够显著提高硬质涂层与基体的结合强度。而且, 从声信号的连续程度可以看出, 相对于单层 TiN 涂层, 多层复合结构的破裂声信号是不连续的间断产生, 表明涂层的破裂也是间断的。在起初出现声信号时, 涂层最表面的 Ti/TiN 复合层首先破裂, 随着加载力的增加, 涂层呈现次第破裂的模式。由此可以推断, 多层复合 Ti/TiN 涂层的实际结合力可能要高于 57 N。对涂层的显微硬度进行测试表明, 多层结构的 Ti/TiN 涂层其表面显微硬度明显高于单一 TiN 涂层, 而经过多周期循环制备的超厚 Ti/TiN 涂层的表面硬度更是高达 2750HV_{0.25}, 是单一 TiN 涂层表面硬度(1008HV_{0.25})

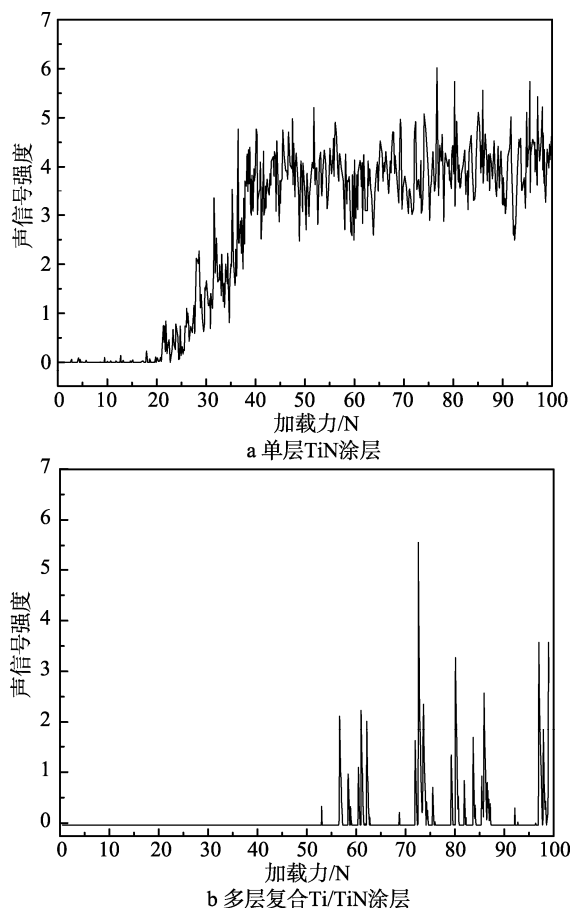


图 2 单层 TiN 及多层 Ti/TiN 复合涂层结合力测试

Fig.2 Combined strength of monolayer and multilayer of Ti/TiN coatings

的近 3 倍。另外, 从图 3 两种结构涂层的表面显微压痕形貌可以看出, 在相同外加载荷 (50 g) 作用下, 单层 TiN 表面显微压痕周边出现了脆性裂纹, 而超厚 Ti/TiN 多层复合涂层表面显微压痕边缘清晰, 无任何脆性裂纹产生, 涂层的韧性显著加强。综合上述测试结果, 不难看出, 由于多层复合结构的微观调制作用, Ti/TiN 复合涂层在厚度显著增加的同时, 涂层的结合力与表面显微硬度同步增加, 而且其韧性也得到了很好的强化。

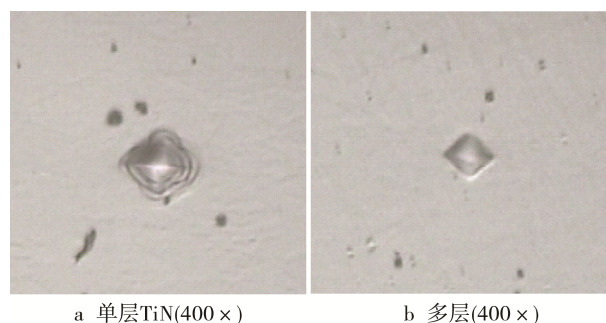


图 3 单层 TiN 及多层 Ti/TiN 复合涂层显微压痕形貌

Fig.3 Micro indent of monolayer and multilayer of Ti/TiN coatings

众所周知,单一 TiN 硬质涂层极易在涂层与基体界面处产生硬度、弹性模量的突变,从而使单层 TiN 涂层在冲击载荷或高的接触载荷作用下发生脆裂,如图 3a 所示,此即所谓的“蛋壳效应”。而在多层复合结构中,软硬交替的 Ti/TiN 涂层通过交替过渡形成的层状复合结构能够进一步缓冲外加载荷对涂层的冲击作用,获得较高的表面弹性形变抗力,提高其表面硬度。由于形成了软硬交替的多层复合结构体系,可提供一个剪切应变区,硬而脆的膜层在法向载荷作用下弯曲而不发生脆性断裂,同时,裂纹在强度低的界面发生偏转,裂纹尖端由于塑性变形被强度高的界面包围,抑制了裂纹的扩展,提高了涂层的抗断裂强度,从而提高了其韧性^[13-15]。另外,纳米级厚度 Ti 调制层的存在实现了界面处涂层与基体性能的弹性过渡,分散了 TiN 涂层沉积过程中积聚的热应力,增强了膜层内部的结合性能,从而相应地提高了涂层的结合性能。

2.3 Ti/TiN 多层复合涂层摩擦磨损性能

硬质涂层的摩擦磨损特性是衡量其服役性能的主要技术指标。一般来讲,硬质涂层耐磨性能主要取决于涂层的表面硬度以及在磨损过程中是否有减摩相的形成。涂层的表面硬度越高,其抵抗磨损的抗力就越强,耐磨性也就越好。同时,如果在磨损过程中,涂层与摩擦副形成的摩擦接触面有相应减摩相的生成,将会显著降低体系的摩擦系数,提高其耐磨性能。单层 TiN 及超厚多层复合 Ti/TiN 涂层在相同测试条件下摩擦系数测试结果如图 4 所示。

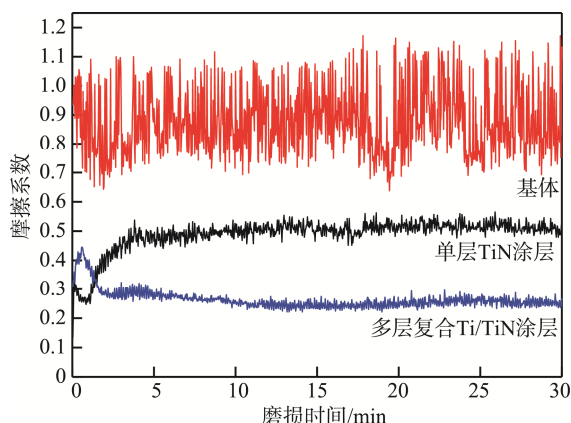


图 4 不同结构体系 TiN 涂层的磨损性能测试

Fig.4 Wear properties of TiN coatings with different structure

测试结果表明,在本次试验条件下,相比于无涂层保护的基体 TC4 合金(其平均摩擦系数约为 0.9),TiN 涂层明显提高了体系的摩擦学性能,尤其是多层复合 Ti/TiN 涂层体系更是将基体的平均摩擦系数由原来的 0.9 左右显著降低至 0.25 左右,在提高耐磨性

能的同时,具备一定的减摩性能,体系的摩擦性能大大提高。利用扫描电子显微镜观察多层复合 Ti/TiN 涂层磨损 20 000 m 后磨痕的表面形貌,如图 5 所示,单层 TiN 涂层表现出典型的磨粒磨损,涂层表面磨损非常严重,布满磨痕缺陷,磨痕内部涂层大面积剥落。而多层复合 TiN 涂层表面的磨痕均匀,呈现出深浅不一的犁沟状磨损形貌,但未出现任何剥落的迹象。对“犁沟”内部进行局部区域的能谱扫描分析,“犁沟”内部的成分如表 1 所示,仍旧存在 TiN 涂层成分。这就表明,在经过近 20 000 m 的磨损后,涂层依然未失效。由此可以推断出,多层复合 Ti/TiN 涂层的磨损失效呈现的是由表面到内部的渐进式梯度磨损,当前一周期的 Ti/TiN 磨损后,后一周期的 Ti/TiN 层继续参与磨损。

分析表明,多层复合 Ti/TiN 涂层具有良好的耐磨减摩性能与其涂层结构有关。一方面,多层复合结构显著提高了涂层的表面硬度与韧性,较高的表面硬度会显著提高膜层的耐磨性能^[16],同时涂层较强的韧性又能够缓解磨损载荷对涂层表面的冲击作用,间接降低摩擦副与试样表面之间的接触压力,从而延长其磨损寿命;另一方面,纳米级厚度的 Ti 调制层由于其较软,显然能够在摩擦接触面充当类似于固体润滑膜的角色,这层 Ti 的润滑膜可直接导致膜层摩擦系数的大幅降低。

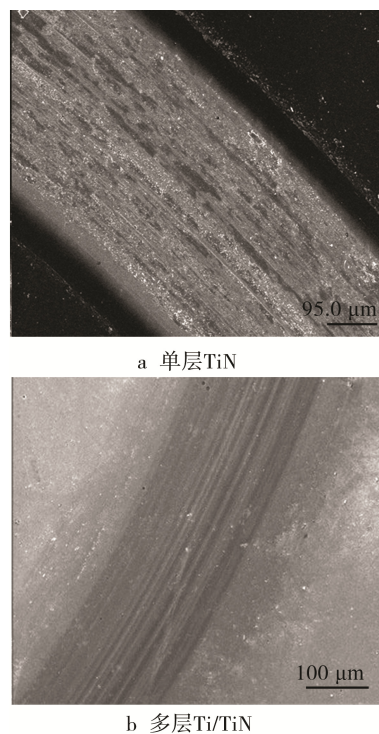


图 5 单层 TiN 及多层复合 Ti/TiN 涂层磨痕形貌

Fig.5 Wear track morphology of Monolayer TiN coating (a) and multilayer Ti/TiN coatings (b)

表 1 磨痕表面能谱成分分析
Tab.1 Energy spectrum analysis of wear track

元素	原子数分数/%
Ti K	62.3
N K	37.7
总量	100

3 结论

采用多层复合结构,使得在钛合金基体表面 TiN 涂层的厚度能够增加到 100 μm 以上,而且涂层与基体的结合致密,涂层的各项力学性能得到显著提高。纳米级厚度的 Ti 调制层对于涂层结合强度以及性能的提高至关重要。形成多层复合增强效应在进一步提高涂层表面显微硬度的同时,使得硬质涂层的韧性得到进一步强化。同时,Ti 调制层能够在磨损条件下充当固体润滑膜的角色,产生自润滑效应,显著改善 TiN 硬质涂层的摩擦磨损性能。

参考文献:

- [1] CHENG H E, WEN Y W. Correlation between Process Parameters, Microstructure and Hardness of Titanium Nitride Films by Chemical Vapor Deposition[J]. Surface & Coating Technology, 2004, 179(1/2): 103—109.
- [2] WEI Yong-qiang, GONG Chun-zhi. Effects of Pulsed Bias Duty Ratio on Microstructure and Mechanical Properties of TiN/TiAlN Multilayer Coatings[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(17): 7881—7886.
- [3] WANG Yan-feng, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, et al. Mechanical Properties of the Plasma-enhanced Magnetron Sputtering Si-C-N Coatings[J]. Applied Surface Science, 2010, 257: 1—5.
- [4] CHEN Tian, XIE Zhi-wen, GONG Feng, et al. Correlation between Microstructure Evolution and High Temperature Properties of TiAlSiN Hard Coatings with different Si and Al Content[J]. Applied Surface Science, 2014, 314: 735—745.
- [5] SHUM P W, TAM W C, LI K Y, et al. Mechanical and Tribological Properties of Titanium Aluminium Nitride Films Deposited by Reactive Close-field Unbalanced Magnetron Sputtering[J]. Wear, 2004, 257(9/10): 1030—1040.
- [6] TEIXEIRA V. Mechanical Integrity in PVD Coatings Due to the Presence of Residual Stresses[J]. Thin Solid Films, 2001, 392(2): 276—281.
- [7] KHOR K A, GU Y W. Thermal Properties of Plasma-sprayed Functionally Graded Thermal Barrier Coatings[J]. Thin Solid Films, 2000, 372(1/2): 104—113.
- [8] NAOTO K, MASARU K, AKISHIGE S, et al. Elastic and Plastic Energies in Sputtered Multilayered Ti-TiN Films Estimated by Nanoindentation[J]. Surface & Coating Technology, 2000, 126(2/3): 131—135.
- [9] LEE D K, LEE S H, LEE J J. The Structure and Mechanical Properties of Multilayer TiN/(Ti_{0.5}Al_{0.5})N Coatings Deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition[J]. Surface & Coating Technology, 2002, 169/170: 433—437.
- [10] XU Jun-hua, KOICHIRO Hattori, YUTAKA Seino, et al. Microstructure and Properties of CrN/Si₃N₄ Nano-structured Multilayer Films[J]. Thin Solid Films, 2002, 414(2): 239—245.
- [11] ZHANG Jin, XUE Qi, LI Song-xia. Microstructure and Corrosion Behavior of TiC/Ti(CN)/TiN Multilayer CVD Coatings on High Strength Steels [J]. Applied Surface Science, 2013, 280: 626—631.
- [12] ALI R, SEBASTIANI M, BEMPORAD E. Influence of Ti-TiN Multilayer PVD-coatings Design on Residual Stresses and Adhesion[J]. Materials & Design, 2015, 75: 47—56.
- [13] CHENG Y H, BROWNE T, HECKERMAN B. Mechanical and Tribological Properties of TiN/Ti Multilayer Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205: 146—151.
- [14] ZHOU Da-peng, PENG Hui, ZHU Liu, et al. Microstructure, Hardness and Corrosion Behaviour of Ti/TiN Multilayer Coatings Produced by Plasma Activated EB-PVD[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 258: 102—107.
- [15] LI Jian-zhong, ZHENG Hua. Theo Sinkovits et al. Mono- and Multiple TiN/(Ti) Coating Adhesion Mechanism on a Ti-13Nb-13Zr Alloy[J]. Applied Surface Science, 2015, 355: 502—508.
- [16] WANG Yan-feng, MA Sheng-li, CHU P. Toughness of the Si-C-N Hardcoatings[J]. Surface Engineering, 2010, 26(8): 571—576.