

# 脉冲偏压占空比对电弧离子镀 TiAlN 涂层的影响

付志强, 苗志玲, 岳文, 王成彪, 康嘉杰, 朱丽娜, 彭志坚

(中国地质大学(北京)工程技术学院, 北京 100083)

**摘要:** 通过优化电弧离子镀工艺参数改善 TiAlN 涂层结构及性能对 TiAlN 涂层应用具有重要的实用价值。本研究利用脉冲偏压电弧离子镀制备了 TiAlN 涂层, 研究了偏压占空比对 TiAlN 涂层结构及性能的影响, 结果发现: 随着占空比增加, 涂层表面缺陷密度和表面粗糙度先降低后增大, 占空比为 70% 时, 制备的涂层表面缺陷密度和表面粗糙度最低。随着占空比增加, 涂层的硬度和耐磨性得到明显改善, 但占空比超过 50% 后继续增加占空比反而降低了涂层的硬度和耐磨性。TiAlN 涂层与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球对磨时的主要磨损机制为黏着磨损和氧化磨损。

**关键词:** 电弧离子镀; 脉冲偏压; 占空比; TiAlN 涂层

**中图分类号:** TG174.444

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)11-3482-05

TiN 涂层具有硬度高、耐磨性好、耐蚀性好、摩擦系数低、导电率高及色泽鲜艳等优点, 在切削刀具、模具、机械零件、装饰用品及电子器件等领域获得了广泛应用<sup>[1,2]</sup>。随着现代工业产品的升级换代, 传统 TiN 涂层难以满足高性能切削刀具、模具及机械零件等产品对涂层性能提出的苛刻要求, 其硬度、抗氧化性能、热稳定性和摩擦磨损性能有待于进一步改善<sup>[3]</sup>。掺杂 Al、Si、B 等元素可显著改善 TiN 涂层的性能<sup>[3-5]</sup>, 目前已研制出多种多元 TiN 基涂层, 其中 TiAlN 涂层应用最为广泛<sup>[3,6]</sup>。

目前, 电弧离子镀<sup>[6,7]</sup>、磁控溅射<sup>[8]</sup>、离子束辅助沉积<sup>[9]</sup>及脉冲激光沉积<sup>[10]</sup>等多种方法被用于制备 TiAlN 涂层。与其他方法相比, 电弧离子镀具有离子化率高、离子能量高、膜层硬度高、膜/基结合力好、绕镀性好、便于工业化生产等优点, 是工业界广泛应用的氮化物、碳化物硬质耐磨涂层制备方法<sup>[6-7,11]</sup>。

为了改善电弧离子镀 TiAlN 涂层的微观结构及性能, 人们对 TiAlN 涂层的电弧离子镀工艺进行了较系统的研究。结果发现: 偏压幅值、氮分压和沉积温度对 TiAlN 涂层的表面形貌、致密度、硬度、内应力及耐磨性影响较大<sup>[12]</sup>。靶材的成分、制备方法及其微观结构对 TiAlN 涂层的结构和性能也有明显影响<sup>[13]</sup>。涂层的成分、结构及性能与其制备过程中的沉积粒子能量密切相关<sup>[14]</sup>。改变基体偏压可调控沉积粒子的能量, 进而改善涂层的结构及性能。Du 等发现适当增加偏压幅值可改善 TiAlN 涂层的硬度、膜基结合力和耐磨性<sup>[15]</sup>。

采用直流偏压模式时, 持续的高能粒子轰击会产

生较高的基体温升, 这限制了离子镀适用的基体材料范围, 并导致涂层中产生高的内应力和结构缺陷<sup>[16]</sup>。脉冲偏压使基体温度和偏压幅值的独立调控成为可能, 可在较低基体温度下利用电弧离子镀制备出高膜/基结合力、高硬度、低应力的硬质耐磨层<sup>[17]</sup>。此外, 脉冲偏压模式有利于抑制电弧离子镀涂层的大液滴<sup>[18]</sup>。偏压幅值、占空比和频率是脉冲偏压的 3 个重要参数。但目前关于占空比对涂层结构及性能影响的研究还鲜见报道<sup>[19]</sup>, 尽管发现适当的占空比有利于改善涂层的表面形貌及硬度<sup>[19,20]</sup>, 但占空比对 TiAlN 涂层摩擦磨损性能的影响尚未见诸报道。

本研究利用脉冲偏压电弧离子镀制备了 TiAlN 涂层, 系统研究了占空比对涂层表面形貌、相结构、显微硬度及摩擦磨损性能的影响。

## 1 实验

TiAlN 涂层采用 MIP-8 型多弧离子镀设备沉积, 采用高纯 TiAl 合金靶, 沉积参数为: 靶电流 80 A, 偏压幅值-200 V, 工件架转速 3 r/min, 靶-基距 300 mm, 镀膜本底真空度  $2 \times 10^{-2}$  Pa, N<sub>2</sub> 分压 0.6 Pa, 沉积温度 200 °C, 沉积时间 90 min, 占空比 10%~100%。

试样基体材料采用 316L 不锈钢和单面抛光单晶硅片, 为了获得良好的膜/基结合强度, 镀膜前基体材料经过严格的超声波清洗和干燥, 在沉积前利用高能钛离子对试样进行高能离子轰击清洗以进一步去除试样表面污染, 并在沉积 TiAlN 涂层前首先镀制了

收稿日期: 2017-11-10

基金项目: 国家自然科学基金(51275494); 中央高校基本科研业务费专项资金(2652015084)

作者简介: 付志强, 男, 1970 年生, 博士, 教授, 中国地质大学(北京)工程技术学院, 北京 100083, 电话: 010-82320255, E-mail: fuzq@cugb.edu.cn

Ti/TiN 梯度过渡层。

用 JEOL-6301F 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察原始试样和磨损试样的表面形貌。用 Nanomap-D 型三维形貌仪测量试样的表面粗糙度和厚度并计算沉积速率。用 D/Max-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析涂层的相结构。用 MH-6 型显微硬度计测量薄膜显微硬度, 测试条件为: 载荷 0.249 N, 保荷时间 10 s。利用 MS-T3000 型球-盘摩擦磨损试验仪进行摩擦磨损实验, 实验条件为: 干摩擦, 半径 3 mm 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  球 (硬度 HV 1500 MPa 左右), 法向载荷 1.96 N, 转速 400 r/min, 时间 60 min; 摩擦磨损实验后利用 Nanomap-D 型三维形貌仪测量磨损率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌

不同占空比时制备的 TiAlN 涂层的表面形貌 SEM 照片如图 1 所示。可以看出, 占空比从 10% 增加到 70% 时, 涂层表面的颗粒和凹坑等缺陷的数量逐渐减少, 但继续增加占空比反而使涂层表面的缺陷数量又有所增加。其原因在于: 弧源喷溅出的大液滴在飞向试样的过程中逐渐接收电子而处于负电位<sup>[21]</sup>, 随着占空比的增加, 大液滴受到更大的工件负偏压的排斥力而不容易到达基体表面; 此外, 高能粒子对基片的轰击和加热效应随着占空比的增加而更为显著, 这些会抑制结合力较差的大液滴在试样表面沉积, 从而减少了涂

层表面缺陷。但当占空比由 70% 增加到 100%, 即工件负偏压模式由脉冲模式转变为直流模式时, 基片附近的等离子体鞘层中正离子密度增大、电子密度减少, 大液滴在经过基片附近的等离子体鞘层时其携带的负电荷会被正离子中和, 大液滴表面携带的负电荷数量减少<sup>[22]</sup>, 大液滴受到处于负电位的基体的排斥力减小, 这使更多的大液滴到达基体表面, 因而占空比为 100% 时制备的涂层具有较多的大液滴。表面形貌随着占空比的变化导致占空比 70% 时的涂层表面粗糙度最低, 如图 2 所示。

### 2.2 沉积速率

图 3 显示了占空比对 TiAlN 涂层沉积速率的影响规律。可以看出, 随着占空比的增加, 涂层沉积率先略有增加, 但当占空比达到 30% 后, 继续增加占空比反而使沉积速率降低。这是因为适当增加占空比会吸引更多正离子到达基体表面, 从而增加了沉积速率; 但当占空比超过 30% 后, 大部分离子都受到负偏压的吸引达到基体, 继续增加占空比仅仅使到达基体表面的粒子略有增加; 但与此同时, 高能粒子对基片进行溅射清洗的时间延长反而会降低涂层的沉积速率。

### 2.3 相结构

不同占空比时制备的 TiAlN 涂层 XRD 图谱如图 4 所示。可以看出, 制备的 TiAlN 涂层由面心立方结构的 TiAlN 相和少量六方晶系的  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  相组成。随着占

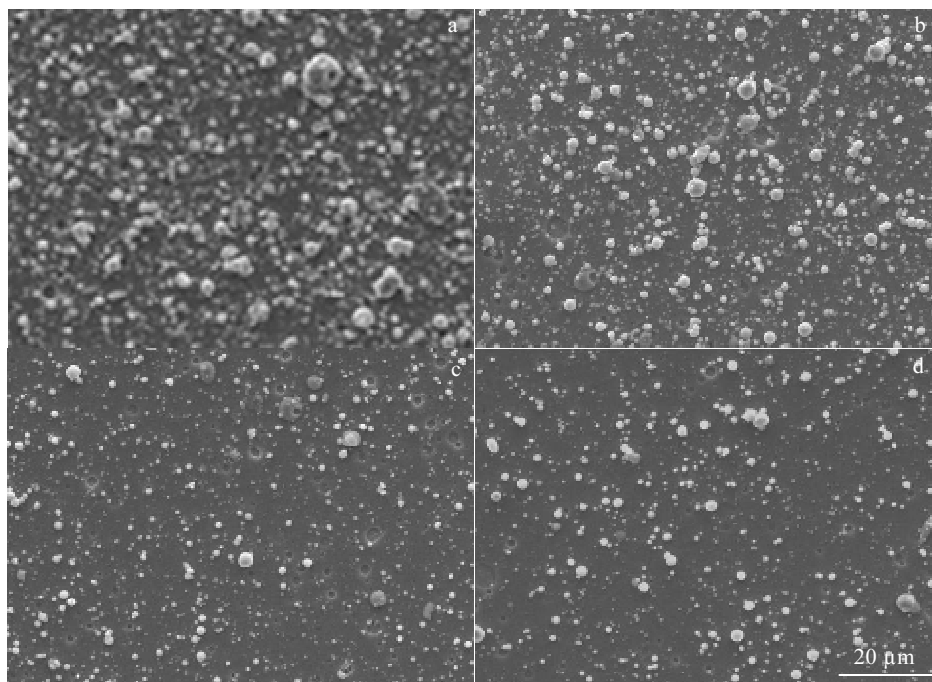


图 1 不同占空比时制备的 TiAlN 涂层表面形貌 SEM 照片

Fig.1 SEM images of TiAlN coating surface deposited at various duty ratios: (a) 10%, (b) 50%, (c) 70%, and (d) 100%

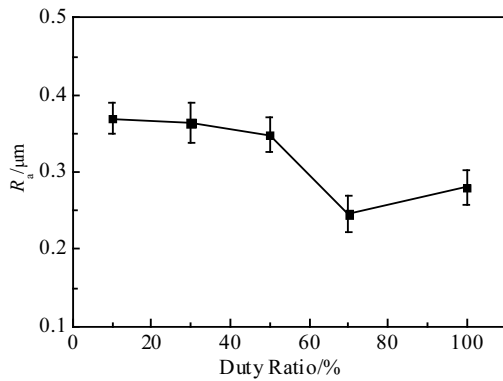


图 2 占空比对 TiAlN 涂层表面粗糙度  $R_a$  的影响

Fig.2 Effect of duty ratio on surface roughness  $R_a$  of TiAlN coatings

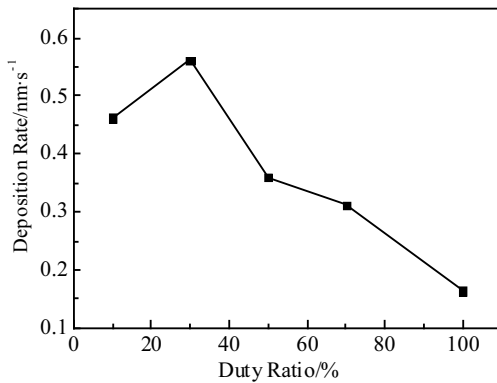


图 3 占空比对 TiAlN 涂层沉积速率的影响

Fig.3 Effect of duty ratio on deposition rate of TiAlN coatings

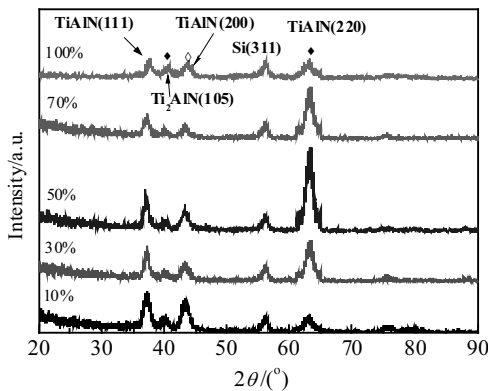


图 4 不同占空比时制备的 TiAlN 涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of TiAlN coatings deposited at various duty ratios

空比的增加, TiN 相的(200)衍射峰强度明显增加, 而 TiAlN 相的(111)和(200)衍射峰强度略有减小; 但占空比超过 50%后, 继续增加占空比反而导致 TiAlN 相和  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  相的衍射峰强度降低。其原因在于: 生长织构的形成是涂层生长过程中表面能和应变能的竞争变化引起的<sup>[21,22]</sup>; 随着占空比的增加, 等离子体密度和离子轰击强度增加, 沉积温度升高, 吸附原子迁移率增大, 这有利于降低涂层内的内应力和弹性应变, 获得低表面能的(220)取向。但占空比超过 50%后继续增加占空比, 会导致高能粒子对生长的涂层轰击太强烈, 强烈的离子轰击在涂层中产生了大量晶体缺陷, 这降低了涂层的结构完整性, 从而导致 TiAlN 相和  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  相的衍射峰强度随着占空比的增加而降低。

### 2.4 显微硬度

图 5 为占空比对涂覆 TiAlN 的 316L 不锈钢样品显微硬度的影响。由于与涂层的厚度相比, 压痕的深度较大, TiAlN 涂层试样的硬度不能反映涂层的本征硬度, 但可根据测得的复合硬度定性分析涂层硬度与占空比的关系。可以看出, 随着占空比的增加, 试样硬度表现出先增大后降低的趋势, 当占空比为 50%时试样硬度最高。TiAlN 涂层的择优取向对其硬度有显著影响<sup>[23]</sup>, 占空比为 50%, 涂层的(220)择优取向最为明显, 且高的沉积温度和吸附原子迁移率时制备的涂层致密度较好, 这有利于涂层获得高的硬度; 此外, 占空比为 50%时 TiAlN 涂层微观缺陷最少, 也有利于增大涂层硬度。

### 2.5 摩擦磨损性能

图 6 为占空比对涂覆 TiAlN 的 316L 不锈钢样品的摩擦系数和磨损率的影响。可以看出, 随着占空比的增加, 涂覆 TiAlN 的 316L 不锈钢样品的摩擦系数和磨损率均呈现先减小后增大的趋势, 获得最低摩擦

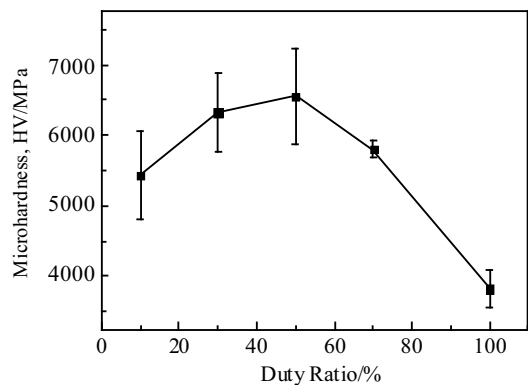


图 5 占空比对涂覆 TiAlN 的 316L 不锈钢样品显微硬度的影响

Fig.5 Effect of duty ratio on microhardness of TiAlN-coated 316L stainless steel plates

系数和磨损率对应的占空比分别是 70%和 50%。其原因在于：当占空比为 70%时，涂层表面硬度较低的大液滴缺陷最少，涂层的硬度较高，因而在摩擦磨损过程中，对磨副与涂层发生黏着的可能性小，摩擦系数最低；当占空比为 50%时，制备的涂层硬度最高，此时试样的耐磨性改善最为显著。

不同占空比时制备的涂覆 TiAlN 的 316L 不锈钢样品的磨痕形貌照片如图 7 所示。可以看出，涂覆 TiAlN 的 316L 不锈钢样品的磨痕表面存在明显的塑性变形和碾压特征。利用能谱仪对不同区域进行成分分析发现：在塑性变形区域，除了涂层和基体的组成元素外，来自对磨球的 Si 元素含量较高，这是典型的黏着磨损特征；在碾压区域，O 元素的含量较高，这是由于在磨损过程中，试样表面微凸体被碾压并氧化所致。当占空比较低时，TiAlN 涂层表面硬度较低且具有较多软的大液滴，在磨损过程中容易与对磨副发生剧烈的黏着，因而摩擦系数和磨损率较高。随着占空比增加，涂层的硬度增加，表面大液滴较少，黏着磨损变得轻微，试样的磨损由黏着磨损为主转化为黏着磨损和氧化磨损共存，导致摩擦系数和磨损率减小。但占空比由 70%增加到 100%时，涂层的硬度降低，表面大液滴增多，这导致了黏着磨损变得更为明显，这使得摩擦系数和磨损率增大。

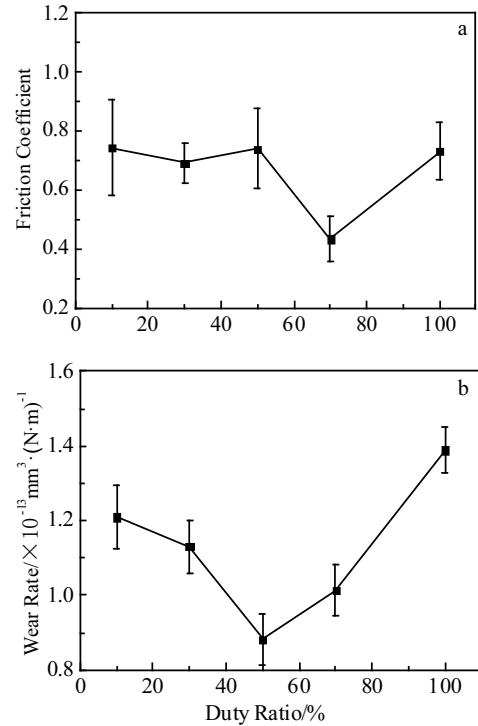


图 6 占空比对涂覆 TiAlN 的 316L 不锈钢样品的摩擦系数和磨损率的影响

Fig.6 Dependence of friction coefficient (a) and wear rate (b) of TiAlN-coated 316L stainless steel plates on duty ratio

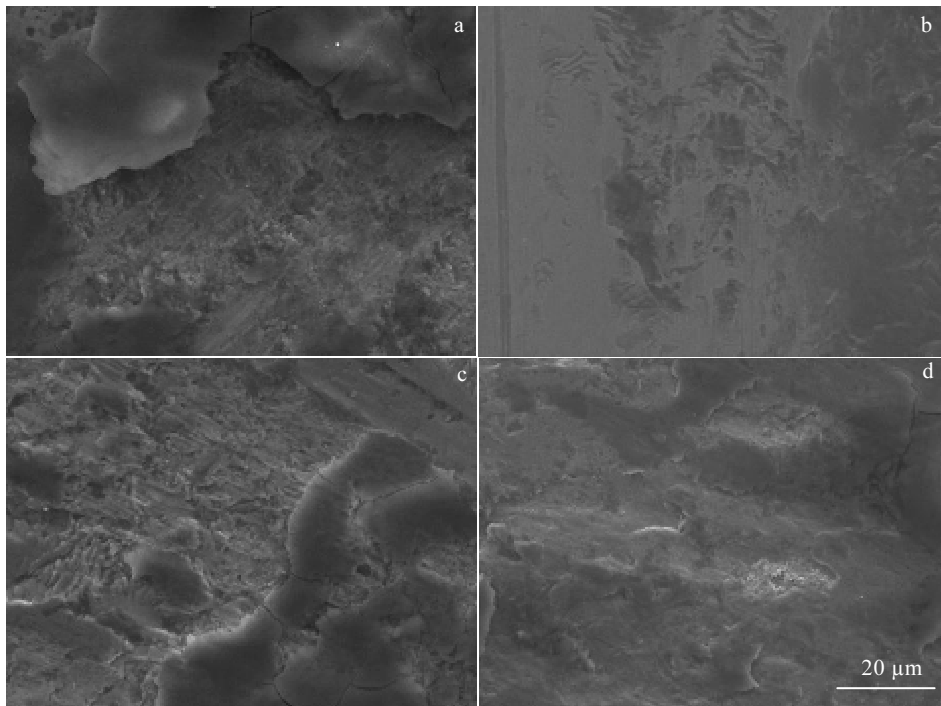


图 7 不同占空比时制备的涂覆 TiAlN 的 316L 不锈钢样品磨痕形貌 SEM 照片

Fig.7 Worn surface SEM images of TiAlN-coated 316L stainless steel samples obtained at various duty ratios: (a) 10%, (b) 50%, (c) 70%, and (d) 100%

### 3 结 论

1) 随着占空比的增加, 涂层表面大液滴缺陷密度和表面粗糙度呈现出先减小后增大的趋势, 占空比为 70% 时涂层表面形貌最佳。

2) 涂层的硬度和耐磨性均随着占空比的增加表现为先改善后变差的规律, 占空比为 50% 时涂层具有明显的(200)取向, 硬度和耐磨性最好。

#### 参考文献 References

- [1] Zhang S Y, Zhu W G. *J Mater Process Tech*[J], 1993, 39: 165
- [2] Arshi N, Lu J, Joo Y K *et al. Mater Chem Phys*[J], 2012, 134(2-3): 839
- [3] Li H Y, He H B, Han W Q *et al. Int J Precis Eng Man*[J], 2015, 16(4): 781
- [4] Diserens M, Patscheider J, Levy Y F. *Surf Coat Tech*[J], 1998, 108(3): 241
- [5] Rupa P K P, Chakraborti P C, Mishra S K. *Thin Solid Films*[J], 2014, 564: 160
- [6] Bobzin K, Bagcivan N, Ewering M *et al. Surf Coat Tech*[J], 2014, 257: 58
- [7] Yousaf M I, Pelenovich V O, Yang B *et al. Surf Coat Tech*[J], 2015, 282: 94
- [8] Ait-djafer A Z, Saoula N, Aknouche H *et al. Appl Surf Sci*[J], 2015, 350: 6
- [9] Shang H F, Li J, Shao T M. *Appl Surf Sci*[J], 2015, 310: 317
- [10] Lackner J M, Waldhauser W, Ebner R *et al. Thin Solid Films*[J], 2004, 468(1-2): 125
- [11] Dai Dahuang(戴达煌), Zhou Kesong(周克崧), Yuan Zhenhai(袁镇海) *et al. Modern Surface Technology Science of Materials*(现代材料表面技术科学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004: 472
- [12] Liu Chonglin (刘崇林). *Research on Properties and Structure of TiAlN Coatings on Cemented Carbide Cutting Tools by Ion Plating*(硬质合金刀具离子镀 TiAlN 镀层结构及性能研究)[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2014
- [13] Li C, Yang Y, Wu M J *et al. Surf Coat Tech*[J], 2015, 275: 309
- [14] Pagon A M, Partridge J G, Hubbard P *et al. Surf Coat Tech*[J], 2010, 204(21-22): 3552
- [15] Du H, Xiong J, Zhao H B *et al. Appl Surf Sci*[J], 2014, 292: 688
- [16] Lin G Q, Bai X, Dong C *et al. Surf Coat Tech*[J], 2005, 194(2-3): 325
- [17] Wang X Q, Zhao Y H, Yu B H *et al. Vacuum*[J], 2011, 86(4): 415
- [18] Huang M D, Lin G Q, Zhao Y H *et al. Surf Coat Tech*[J], 2003, 176(1): 109
- [19] Wei Y Q, Chen X X, Tian X B *et al. Vacuum*[J], 2013, 89: 185
- [20] Wei Y Q, Gong C Z. *Appl Surf Sci*[J], 2011, 257(17): 7881
- [21] Cai F, Chen M H, Li M X *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43: 3374
- [22] Zhou T, Liu D W, Zhang Y *et al. J Alloy Compd*[J], 2016, 688: 44
- [23] Zhao S S, Zhao Y H, Cheng L S *et al. Acta Metall Sin*[J], 2017, 30(2): 176

## Influence of Duty Ratio of Pulsed Bias on TiAlN Coatings Deposited by Arc Ion Plating

Fu Zhiqiang, Miao Zhiling, Yue Wen, Wang Chengbiao, Kang Jiajie, Zhu Lina, Peng Zhijian

(School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Parameter optimization of arc ion plating process so as to improve the structure and properties of TiAlN coatings has important practical value for the application of TiAlN coatings. In this paper, TiAlN coatings were prepared by pulsed bias arc ion plating. The influence of duty ratio of pulsed bias on the structure and properties of TiAlN coatings was studied. Results show that the density of surface defects and surface roughness of TiAlN coatings first decrease and then increase with the increase in the duty ratio; and the density of surface defects and surface roughness are the lowest when the duty ratio is 70%. The micro-hardness and wear resistance of TiAlN coated samples are first improved with the increase in the duty ratio, while the further increase in the duty ratio to above 50% has an adverse effect on the micro-hardness and wear resistance. The main wear mechanism of TiAlN coatings are adhesive wear and oxidation wear when Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ball is used as the friction pair.

**Key words:** arc ion plating; pulsed bias; duty ratio; TiAlN coatings

Corresponding author: Fu Zhiqiang, Ph. D., Professor, School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82320255, E-mail: fuzq@cugb.edu.cn