

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.04.004

基体偏压对 H13 钢表面镀 TiAlCrN 薄膜结构和性能的影响

覃群, 付泽钰, 王天国*

(湖北汽车工业学院 材料科学与工程学院, 湖北 十堰 442002)

摘要: 为了提高 H13 模具钢的表面性能和使用寿命, 采用多弧离子镀技术在 H13 模具钢表面制备 TiAlCrN 薄膜, 研究了基体偏压对 H13 钢表面镀 TiAlCrN 薄膜结构和性能的影响。结果表明: 不同偏压下制备的 TiAlCrN 涂层表面都有不同大小的颗粒, 在偏压为 100 V 时, 大颗粒数量最少且均匀细小, 涂层表面质量较好。随着偏压增大, 制备涂层的 TiAlCrN(200)、TiAlCrN(220) 衍射峰峰强减弱, TiAlCrN(111) 面择优取向变强。随着偏压的增加, TiAlCrN 涂层的硬度、结合力都呈先增大后减小趋势。在偏压为 100 V 时, 有最大硬度值 2650.5 HV, 最大膜基结合力 26 N。随着偏压增加, TiAlCrN 涂层试样氧化增重率先减少再增加。在偏压为 100 V 时, 氧化增重率最低, 在此工艺参数下制备的 TiAlCrN 涂层高温抗氧化性能最佳。在偏压为 100 V 时, 制备的 TiAlCrN 涂层有最小的腐蚀电流密度, 耐腐蚀性能最佳。

关键词: TiAlCrN 薄膜; 多弧离子镀; 偏压; 氧化; 耐蚀性

中图分类号: TG156.88

文献标识码: A

Effect of substrate bias on structure and properties of TiAlCrN thin films deposited on H13 steel

Qin Qun, Fu Zeyu, Wang Tianguo*

(School of Materials Science and Engineering, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, China)

Abstract: In order to improve the surface properties and service life of H13 die steel, TiAlCrN film was prepared on H13 die steel by multi-arc ion plating technology. The effect of substrate bias on the structure and properties of TiAlCrN film deposited on H13 steel was studied. The results show that the TiAlCrN coating prepared under different bias pressures has particles of different sizes on the surface. When the bias voltage is 100 V, the number of large particles is the least, and the coating surface quality is good. With the increase of bias voltage, the diffraction peak intensity of TiAlCrN (200) and TiAlCrN (220) of the prepared coating decreases, and the preferred orientation of TiAlCrN (111) plane becomes stronger. With the increase of bias voltage, the hardness and adhesion of TiAlCrN coating first increase and then decrease. When the bias voltage is 100 V, the maximum hardness value is 2650.5 HV, and the maximum film-based adhesion force is 26 N. With the increase of bias voltage, the oxidation mass gain rate of TiAlCrN coating samples decreases first and then increases. When the bias voltage is 100 V, the oxidation mass gain rate is the lowest. The TiAlCrN coating prepared under this process parameter has the best oxidation resistance at high temperature. When the bias voltage is

收稿日期: 2023-01-31

修回日期: 2023-02-26

作者简介: 覃群(1981—), 女, 硕士, 副教授, email: qinqun0806@163.com

*通信作者: 王天国(1978—), 男, 博士, 教授, email: tgwang1978@sina.com

基金项目: 湖北省教育厅科学技术项目(Q20181802); 湖北省高等学校优秀中青年科技创新团队计划项目(T201811)

100 V, the prepared TiAlCrN coating has the lowest corrosion current density and the best corrosion resistance.

Keywords: TiAlCrN film; multi-arc ion plating; bias voltage; oxidation; corrosion resistance

H13 模具钢作为热作模具钢,具有较高的硬度、较好的耐磨性能及良好的耐热疲劳性能,被广泛应用于制造冲击载荷大的锻模、压铸模、热挤压模。H13 模具钢由于在工作时承受较大的载荷、强烈的摩擦以及高温氧化,常发生磨损、断裂等失效情况。已有研究表明:可以通过表面技术来提升模具表面性能。目前工业上常采用表面淬火、碳氮共渗、离子氮化等表面技术来提高 H13 模具钢表面性能,然而这些技术也存在着表层硬度提高不足,热疲劳性能较低、表面成分不均匀等问题^[1-5]。目前物理气相沉积技术也在模具材料表面处理方面得到了广泛应用,该技术以各种物理的方法在模具基体表面沉积多种硬质薄膜,从而提高模具表面性能。物理气相沉积技术处理温度比较低,模具表面处理后变形小,特别是精度要求高的模具只能采用物理气相沉积技术处理。多弧离子镀技术作为一种物理气相沉积技术,具有离化率高、沉积速率快、薄膜致密度高等优点在多种工业领域中得到广泛应用。

金属氮化物薄膜 TiAlN 具有高硬度、高耐磨性、强抗氧化性能及优良的韧性,已在刀具和模具等领域中得到广泛应用。但是 TiAlN 薄膜在高温下硬度和耐磨性较低,限制了其应用^[6]。TiAlCrN 薄膜是在 TiAlN 薄膜中加入 Cr 元素形成的四元硬质薄膜,具有较高的硬度、良好的耐磨性和耐腐蚀性^[7-9]。研究发现, TiAlCrN 涂层相较于 CrAlN 涂层和 TiAlN 涂层有着更优异的抗高温氧化性能^[10]。TiAlCrN 涂层氧化时可以生成一层由 Ti、Al、Cr 组成的致密氧化物层,可以阻止氧向基体内部扩散^[11]。周昆凤等^[12]在高速钢表面使用多弧离子镀技术制备 TiAlCrN 涂层,研究发现 TiAlCrN 涂层硬度可以达到约 3100 HV,约为高速钢基体的 4 倍,表面耐磨性能大大提高。程立军等^[13]在不锈钢基体上采用反应磁控溅射法制备 TiAlCrN 涂层,并研究了涂层的耐腐蚀性能及 Cr 含量对涂层性能的影响,随着 Cr 含量增加,涂层厚度先增加后减少,耐腐蚀性能逐渐增强,且明显优于不锈钢及 TiAlN 涂层。在多弧离子镀 TiAlCrN 薄膜时,基体偏压的作用是提供一个加速

电场,增加沉积粒子的能量,从而改变薄膜的结构和性能。唐明等^[14]采用电弧离子镀技术制备了 Al-CrSiN 涂层,研究基体偏压对涂层结构及力学性能的影响,适当提高基体偏压,可细化 AlCrSiN 涂层的晶粒,涂层结构更加致密,可显著提高 AlCrSiN 涂层的硬度、结合力及耐磨性能。付泽钰等^[15]研究了基体偏压对高功率脉冲磁控溅射制备 CrAlN 薄膜性能的影响,随着基体偏压提高,膜层的致密度提高,高偏压下制备的 CrAlN 薄膜抗氧化性能更好。

本文采用多弧离子镀技术在 H13 模具钢表面制备 TiAlCrN 薄膜,研究不同基体偏压对 TiAlCrN 薄膜的结构、力学性能、抗氧化性和耐腐蚀性能的影响。

1 实验

1.1 试样的制备

以尺寸为 20 mm×10 mm×8 mm 的 H13 模具钢为基体材料,将样品经过水砂纸研磨抛光,再分别用金属清洗剂和去离子水超声波清洗表面,然后用无水乙醇脱水,在真空干燥箱中烘干。镀膜实验选择纯度为 99.99% 的 Ti45 Al45Cr10 合金靶材,纯度为 99.99% 的氮气作为反应气体,纯度为 99.99% 的氩气作为保护气体,在 TSU-650 型多功能镀膜机上制备薄膜。先将镀膜机真空室内压强抽至 1.0×10^{-3} Pa,真空室内加热到 200 °C,通入氩气调节流量使炉内压强为 2 Pa,使用 400 V 负偏压对基体表面进行清洗,清洗时间为 20 min,然后通入氩气,调节炉内压强为 0.8 Pa,调节弧电流 70 A,在不通入氮气下,在试样基体表面沉积 TiCrAl 5 min 作为过渡层,然后调节控制氮气与氩气流量比为 8:2,分别采用偏压 50 V、100 V、150 V、200 V、250 V,制备 5 种 TiAlCrN 薄膜,沉积时间均为 60 min。

1.2 实验方法

采用 DX-2700 型 X 射线衍射仪 (XRD) 检测 TiAlCrN 薄膜表面的物相组成。为了确定通过 XRD 检测出各晶面的择优取向,利用织构系数 TC 来表征涂层中各晶面的择优取向,TC 计算公式(1)为:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{(1/n) \sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \quad (1)$$

公式中 $I_{(hkl)}$ 为涂层中(hkl)面的实际晶面衍射强度; $I_{0(hkl)}$ 为通过PDF衍射卡片查阅的标准(hkl)面的晶面衍射强度; n 为XRD衍射峰的数目。TiAlCrN薄膜的表面形貌观察在JSM-6510LV型扫描电子显微镜(SEM)上完成,硬度采用HV-1000型显微维氏硬度计测试,每个试样选取6个点进行测试,取平均值。薄膜与基体的结合力采用WS-2005型涂层附着自动划痕仪测量,平均加载速率为40 N/min,载荷40 N。抗氧化性能在SX-2.5-10型箱式电阻炉进行实验,将样品放入箱式电阻炉中加热至800℃,保温1 h,随炉冷却至室温。用精密天平称取氧化实验前后试样的质量,计算每组样品的氧化增重率。薄膜试样的耐腐蚀性能采用CHI660E电化学工作站检测,介质是3.5 wt.%NaCl溶液,测量电位扫描范围相对于开路电位-0.9~0.2 V,扫描速率为0.02 V/S。电化学测试采用三电极体系,辅助电极为纯铂

片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),工作电极为基体及TiAlCrN镀膜试样。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌

图1为不同偏压下(50 V、100 V、150 V、200 V和250 V)制备的TiAlCrN涂层的SEM表面形貌。可以看出不同偏压下制备的TiAlCrN涂层表面都有不同大小的固体颗粒,在偏压为100 V时大颗粒数量较少且均匀细小,涂层表面质量较好。这是因为随着偏压增大,离子携带的能量越大,在真空腔内加速射向基体表面后,可以与基体更好地结合,并且偏压增大后离子化率提高,与N反应的离子更多,所以形成缺陷较少、大颗粒较少的TiAlCrN涂层。但是当偏压过大后,离子能量过高,打在基体表面后可能形成一些不规则的小坑,并且偏压过大后,离子的溅射速度较快,在炉腔内不能完全与N反应,直接溅射到基体表面,将之前在基体表面已经沉积的TiAlCrN涂层破坏。

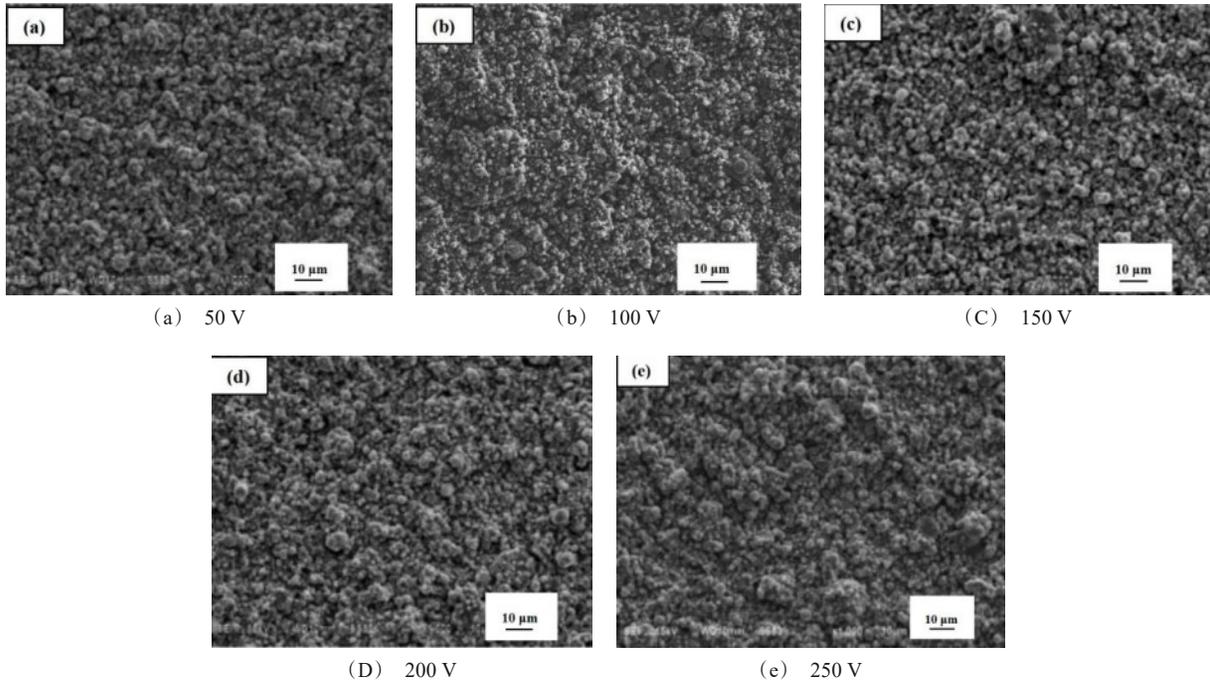


图1 不同偏压所得TiAlCrN薄膜的表面SEM形貌

Fig.1 Surface SEM morphologies of TiAlCrN films with different bias voltage

2.2 微观结构

图2为不同偏压下制备TiAlCrN涂层的XRD

图。从图中可以看出,制备的TiAlCrN涂层通过检测后发现表面主要有TiAlCrN(111)、TiAlCrN

(200)、TiAlCrN(220)等晶面,通过公式(1)计算得到不同偏压下制备 TiAlCrN 涂层个晶面的织构系数,结果见表1。从表1中可得,在不同偏压下制备涂层的 TiAlCrN(111)织构系数最大,因此制备的涂层呈 TiAlCrN(111)面择优取向。从图2可以看出,偏压对于制备的 TiAlCrN 涂层的相组成有很大影响,在偏压较小时,制备的 TiAlCrN 涂层的(111)、

(200)和(220)面衍射峰较高较宽,随着偏压增大,制备涂层的 TiAlCrN(200)、TiAlCrN(220)衍射峰峰强减弱, TiAlCrN(111)面择优取向变强,这说明偏压改变了涂层沉积时晶面的生长方向。在偏压增大后,靶材溅射的粒子携带更大的能量,在沉积到基体表面时改变了晶面的生长方向。

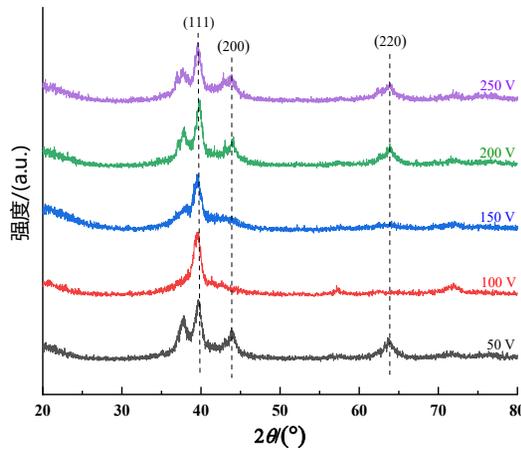


图2 不同偏压所得 TiAlCrN 薄膜的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of TiAlCrN films with different bias voltage

表 1 不同偏压所得 TiAlCrN 涂层的择优取向

Tab. 1 Preferred orientation of TiAlCrN films with different bias voltage

偏压/V	晶面(hkl)	织构系数TC
50	(111)	1.08
	(200)	0.95
	(220)	0.95
100	(111)	1.23
	(200)	0.86
	(220)	0.75
150	(111)	1.12
	(200)	0.94
	(220)	0.84
200	(111)	1.05
	(200)	0.97
	(220)	0.92
250	(111)	1.05
	(200)	0.98
	(220)	0.96

2.3 力学性能

图3为不同偏压下制备 TiAlCrN 涂层的显微硬度。由图3可见,随着偏压由 50 V 增加到 250 V, TiAlCrN 涂层的显微硬度逐渐增加,在偏压为 100 V 时达到最大值约 2650.5 HV,当偏压超过 100 V,涂层硬度逐渐减小。基体偏压较低时,由于溅射所产生的沉积粒子能量较低,导致在薄膜表面吸附粒子的迁移率低,此时形成的薄膜结构较为酥松,薄膜的硬度较小。当偏压超过 100 V 后,过高的偏压使 TiAlCrN 涂层的表面大颗粒数量增加,缺陷和孔隙增多,因此导致 TiAlCrN 涂层的显微硬度逐渐下降。

图4为不同偏压下制备 TiAlCrN 涂层的膜基结合力。由图4可见, TiAlCrN 涂层与基体的结合力随着偏压增加先升高后降低,在偏压为 100 V 时有最大值。结合力的大小受膜层质量影响,随着偏压增加,靶材溅射的离子获得更大能量,在真空腔内与 N 充分发生碰撞反应后,沉积在基体表面,形成质量较好、均匀致密的 TiAlCrN 涂层。随着偏压继续增大,靶材溅射的离子获得的能量过高,轰击作用过强,部

分溅射离子可能没有与N反应直接以大颗粒形式沉积在基体表面,造成TiAlCrN涂层的质量有所下降。同时过高的基体偏压会提高薄膜的残余应力,从而降低TiAlCrN薄膜与基体的结合力。

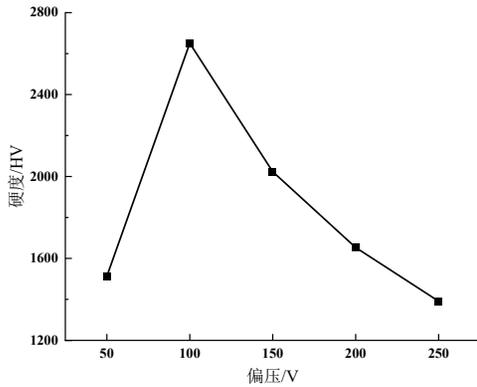


图3 不同偏压所得TiAlCrN薄膜的显微硬度

Fig. 3 Microhardness of TiAlCrN films with different bias voltage

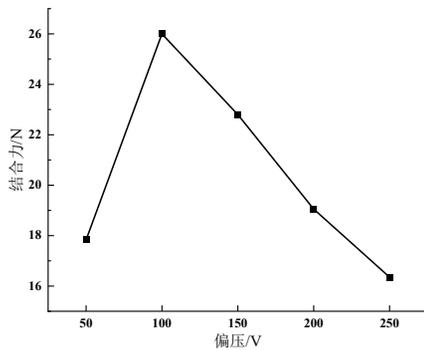


图4 不同偏压所得TiAlCrN薄膜与基体的结合力

Fig. 4 Adhesion strength of TiAlCrN films with different bias voltage

2.4 抗氧化性

图5为不同偏压下制备的TiAlCrN涂层在800℃氧化1h前后的质量增加率曲线,图6为不同偏压下制备的TiAlCrN涂层在800℃氧化1h后的XRD图谱。从图5可以得出,TiAlCrN涂层经过800℃氧化1h后质量增大。随着偏压增加,TiAlCrN涂层试样氧化增重率先减少在增加,在偏压为100V时,氧化增重率最低,说明在此工艺参数下制备的TiAlCrN涂层高温抗氧化性能最佳。这是因为在偏压为100V时,此时的薄膜致密性较好,薄膜中

的Al元素易于氧气作用,生成致密的 Al_2O_3 保护膜,可以抑制氧原子内扩散,保护基体不受氧化^[16]。从图6中可以看出,TiAlCrN涂层经过800℃氧化1h后,生成了Ti、Cr、Al的氧化物,并且还能检测出CrN及 Cr_2N 相,说明经过800℃氧化1h后,表面仍未完全被氧化,只是生成了部分Ti、Cr、Al的混合氧化物层,继续对基体产生保护。

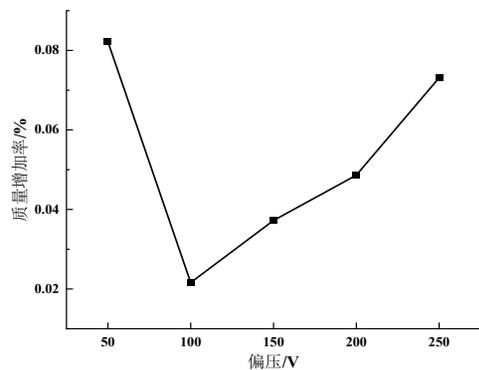


图5 不同偏压所得TiAlCrN薄膜在800℃氧化1h的质量增重率

Fig. 5 The mass gain rate curves of TiAlCrN films with different bias voltage at 800 °C for 1 h

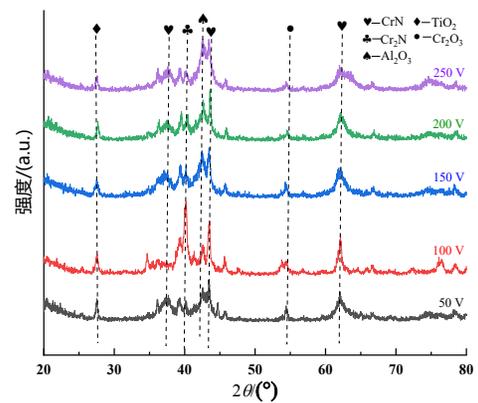


图6 不同偏压所得TiAlCrN薄膜在800℃氧化1h后的XRD谱图

Fig. 6 XRD patterns of TiAlCrN films with different bias voltage after oxidation at 800 °C for 1 h

2.5 耐蚀性

图7为不同偏压下制备TiAlCrN涂层的塔菲尔曲线图,表2为TiAlCrN涂层的塔菲尔曲线通过电化学工作站计算后的动电位极化腐蚀电位及腐蚀电

流密度。腐蚀电流密度越小,材料的腐蚀速率越慢,材料的耐腐蚀性能越优^[17-18]。从表2可见,随着偏压由50 V增加到100 V, TiAlCrN涂层的腐蚀电流密度逐渐减小,在偏压为100 V时,涂层具有最小的腐蚀电流密度,随着偏压超过100 V,涂层的腐蚀电流密度又逐渐增大。因此在偏压为100 V时,制备的TiAlCrN涂层耐腐蚀性能最佳。材料的腐蚀是先从材料表面的裂纹、空洞等缺陷处开始。当基体偏压

适中时,薄膜中TiAlCrN晶体结晶情况较好,涂层表面大颗粒数量少且细小均匀,此时薄膜的致密度较高,能够有效阻碍腐蚀溶液向内扩散,因此制备的TiAlCrN涂层在偏压为100 V时,耐腐蚀性能最佳。但当基体偏压过大时,过强的轰击作用可能造成晶格弛豫,薄膜晶体产生较多的缺陷,造成薄膜的耐腐蚀性能下降。

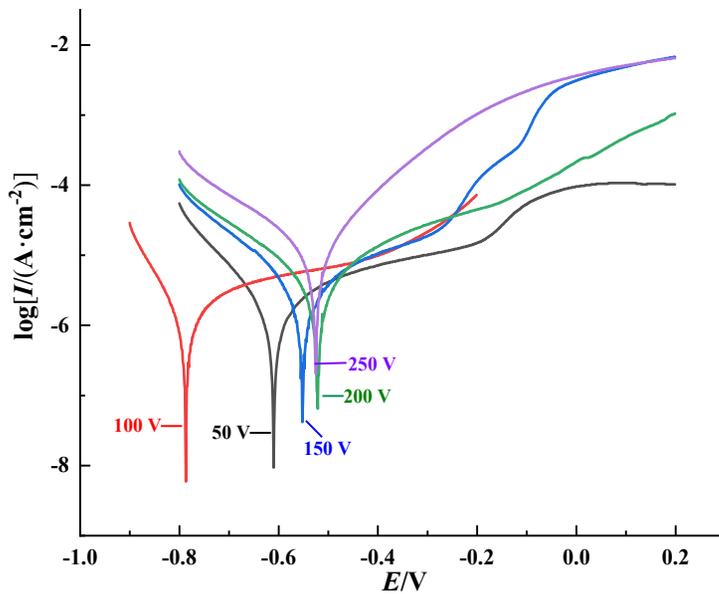


图7 不同偏压所得TiAlCrN薄膜的塔菲尔曲线

Fig. 7 The Tafel curves of TiAlCrN films with different bias voltage

表2 不同偏压所得TiAlCrN薄膜动电位极化数据

Tab. 2 Dynamic potential polarization data of TiAlCrN films with different bias voltage

偏压/V	SCE/V	$I/(A \cdot cm^{-2})$
50	-609.1	1.787×10^{-6}
100	-782.1	1.192×10^{-6}
150	-550.9	3.640×10^{-6}
200	-519.6	4.723×10^{-6}
250	-525.5	1.145×10^{-5}

3 结论

(1)在偏压为100 V时, TiAlCrN薄膜表面大颗粒数量较少且均匀细小,涂层表面质量较好。随着偏压增大,制备涂层的TiAlCrN(200)、TiAlCrN(220)衍射峰峰强减弱, TiAlCrN(111)面择优取向变强。

(2)随着偏压的增加, TiAlCrN涂层的硬度、结合力及耐腐蚀性能都呈先增大后减小趋势。在偏压为100 V时,涂层有最大硬度值2650.5 HV,最大膜基结合力26 N,最佳的耐腐蚀性能。

(3)当偏压为100 V时,此时的薄膜致密性较好,薄膜中的Al元素易于氧气作用,生成致密的Al₂O₃保护膜,可以抑制氧原子内扩散,保护基体不受氧化,涂层的高温抗氧化性最优。

参考文献

[1] 王晓莉, 张潇潇, 常富强, 等. 高温均匀化退火及淬火介质对H13钢组织和力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2020, 49(18): 116-118.

[2] 王井, 员霄, 罗京帅, 等. H13钢表面铁基、钴基熔覆层的组织与冲击韧性[J]. 材料保护, 2019, 52(3): 24-29, 94.

[3] 赵志刚, 王树奇, 张秋阳, 等. 高载荷作用下H13钢磨损

- 行为的研究[J]. 热加工工艺, 2020, 49(22): 63-67.
- [4] 周新军, 李萌蘖, 卜恒勇. 提高5CrNiMo模具钢力学性能的研究进展[J]. 热加工工艺, 2019, 48(14): 1-6.
- [5] 曹韩学, 唐浩兴, 贾从波, 等. 表面处理对模具钢耐蚀性能的影响[J]. 金属热处理, 2016, 41(7): 66-69.
- [6] 段利利. 基于PVD法制备TiAlN与TiSiN三元膜的组织与性能间关系研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2022.
- [7] 付泽钰, 王天国. 多弧离子镀TiAlCrN薄膜的制备及其抗氧化性能研究[J]. 材料保护, 2022, 55(5): 35-40.
- [8] 王赛玉, 蔺绍江, 陈肖. TiAlCrN涂层的高温氧化行为[J]. 中国表面工程, 2013, 23(8): 2267-2273.
- [9] Ma X F, Wu Y W, Tan J, et al. Evaluation of corrosion and oxidation behaviors of TiAlCrN coatings for nuclear fuel cladding[J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 358(25): 521-530.
- [10] Yamamoto K, Sato T, Takahara K, et al. Properties of (Ti, Cr, Al) N coatings with high Al content deposited by new plasma enhanced arc-cathode[J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 174: 620-626.
- [11] 胡涛, 朱丽慧, 刘振宇, 等. Si、Cr的加入对TiAlN涂层抗氧化性能的影响[J]. 硬质合金, 2014, 31(3): 155-160.
- [12] 周昆凤, 周志明, 涂坚, 等. 6W6Mo5Cr4V钢表面CrTiAlN复合涂层的性能研究[J]. 热加工工艺, 2020, 49(6): 113-115, 120.
- [13] 程立军, 宋庆功. 磁控溅射制备TiAlCrN硬质薄膜及其抗腐蚀性能[J]. 材料保护, 2009, 42(9): 16-18, 84.
- [14] 唐明, 代明江, 韦春贝, 等. 基体偏压对AlCrSiN涂层结构及力学性能的影响[J]. 材料导报, 2018, 32(9): 3099-3103.
- [15] 付泽钰, 王天国. 基体偏压对多弧离子镀制备CrAlN薄膜组织和性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(13): 942-947.
- [16] 杨玉婷, 郭巧琴. 蠕墨铸铁表面多弧离子镀CrTiAlN镀层抗氧化性研究[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(10): 15-19.
- [17] 李文生, 孙绪伟, 王永欣, 等. 多界面CrN/CrAlN涂层在海水环境中的腐蚀磨损性能研究[J]. 中国表面工程, 2022, 51(1): 69-78.
- [18] 郭巧琴, 李建平, 郭永春, 等. 多弧离子镀(Ti, Cr)N镀层耐蚀性研究[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(8): 6-9.