

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2017.06.002

## 镀膜温度对 30CrMnSiNi2A 表面多弧离子 镀氮化钛薄膜力学性能的影响

陈伟<sup>1</sup>, 佟玮<sup>1</sup>, 淡婷<sup>1</sup>, 邹松华<sup>1</sup>,  
郭小红<sup>1</sup>, 耿亚辉<sup>1</sup>, 陈岱松<sup>2</sup>

(1. 首都航天机械公司, 北京 100076; 2. 中国运载火箭技术研究院 总体设计部, 北京 100076)

**摘要:** 针对 30CrMnSiNi2A 材料表面多弧离子镀氮化钛薄膜后, 材料力学性能出现波动的问题, 研究了镀膜温度对材料力学性能的影响规律, 优化了镀膜温度控制范围。结果表明, 控制镀膜  $\theta$  为 200 °C 可保证制备得到的氮化钛薄膜的纵向冲击力不低于 47 J, 当镀膜  $\theta$  高于 260 °C 后, 温度进入二次回火区间, 材料脆性会上升。

**关键词:** 氮化钛; 温度; 30CrMnSiNi2A; 二次回火

中图分类号: TG174.444 文献标识码: A

## Effect of Temperature of TiN Multi Arc Ion Plating on Mechanical Performance of 30CrMnSiNi2A

CHEN Wei<sup>1</sup>, TONG Wei<sup>1</sup>, DAN Ting<sup>1</sup>, ZOU Songhua<sup>1</sup>, GUO Xiaohong<sup>1</sup>,  
GENG Yahui<sup>1</sup>, CHEN Daisong<sup>2</sup>

(1. Capital Aerospace Machinery Company, Beijing 100076, China; 2. Beijing institute of Astronautical Systems Engineering, Beijing 100076, China)

**Abstract:** Effect of temperature of TiN multi arc ion plating on 30CrMnSiNi2A mechanical performance was researched for dealing with the mechanical performance fluctuation caused by the TiN multi arc ion plating, and the temperature controlling range was optimized. Results showed that: on the 30CrMnSiNi2A surface, when temperature was 200 °C, the Ak could be ensured not lower than 47 J, when temperature was higher than 260 °C, the temperature was entered into secondary tempering temperature range during the plating process and the material brittleness was risen.

**Keyword:** TiN; temperature; 30CrMnSiNi2A; secondary tempering

### 引言

30CrMnSiNi2A 是一种常见的高强钢, 它广泛地应用于航空航天行业中。由于这种材料具有较高

的氢脆敏感性, 一般不采用电镀方法作为其表面处理方式。多弧离子镀法镀制氮化钛薄膜由于处理过程中无析氢反应发生、与基体结合力牢固<sup>[1-2]</sup>、同时具备优良的耐磨性和一定的耐腐蚀性<sup>[3-4]</sup>, 因此

收稿日期: 2017-01-20

修回日期: 2017-03-07

成为了航空航天行业中于 30CrMnSiNi2A 表面采用的一种常见的表面处理工艺<sup>[5]</sup>。但是,当 30CrMnSiNi2A 材料经 900℃ 淬火抗拉强度达到 (1650 ± 100) MPa 后,二次回火温度区间仅为 (300 ± 20)℃。不同于磁控溅射法镀制氮化钛薄膜可实现低温镀制<sup>[6-7]</sup>,多弧离子镀法镀制氮化钛薄膜过程若不控制镀膜温度,则零件  $\theta$  可达 300℃ 以上,进入材料二次回火温度区间,出现“回火脆”(表现为纵向冲击功低于 47J),使零件在服役环境中受拉应力时,在低于极限抗拉强度的条件下会出现脆断现象。由于这种脆断在断裂前很难被发现,因此留下了严重的质量隐患。因此,本文以 30CrMnSiNi2A 作为实验基材,开展相关工艺研究,以纵向冲击功(以下称为 Ak 值)为评价指标控制多弧离子镀法镀制氮化钛薄膜工艺的镀膜温度,在保证薄膜性能的基础上,得到一种不影响材料纵向冲击功(Ak ≥ 47J)的工艺参数体系,保证材料在服役环境中正常使用。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

以 30CrMnSiNi2A 为基材,基材极限抗拉强度为 (1650 ± 100) MPa,试块尺寸为 (10.6 ± 0.2) mm × (10.6 ± 0.2) mm × (55 ± 0.6) mm。镀制薄膜前同炉批热处理试块纵向冲击功见表 1。

表 1 镀膜前同炉批热处理试块的 Ak 值

序号	试块 1	试块 2	试块 3
Ak/J	63	65	66

### 1.2 实验流程

镀制薄膜的工艺流程为:领料→机械加工→淬火→回火→力学性能测试→精磨→金刚砂打磨→超声波清洗→抽真空→镀膜→检验→交付。

### 1.3 检测方法

1) 按照 GB/T229-1994 的相关规定进行纵向冲击功测试。

2) 使用 S-3700N 型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope,简称 SEM)观察纵向冲击试块断面微观形貌。

## 2 结果与讨论

当镀膜  $\theta$  为 200℃ 以下时,为了验证多弧离子镀法镀制氮化钛薄膜的镀膜温度对 30CrMnSiNi2A 材料纵向冲击功的影响,设计了如表 2 所示的工艺试验。

表 2 表面处理冲击韧性检测结果

试样编号	$\theta/^\circ\text{C}$	Ak/J	试样编号	$\theta/^\circ\text{C}$	Ak/J
纵向-1	140	53	2-2	140	59
纵向-2	140	59	3-1	160	65
纵向-3	140	55	3-2	160	65
纵向-1	160	57	3-3	160	66
纵向-2	160	59	3-4	160	63
纵向-3	160	56	4-1	160	48
1-1	200	54	4-2	160	52
1-2	200	63	5-1	140	53
2-1	140	60	5-2	140	55

从表 2 中数据可以看出,在三种试验温度下,Ak 值均满足指标要求,即 Ak ≥ 47J。但是,当  $\theta < 200^\circ\text{C}$  得到的氮化钛膜层与基体结合力不佳,出现了明显的膜层脱落、起粉的情况,说明这种温度虽然可保证材料纵向冲击功不受影响,但是无法保证膜层质量。出现这种现象的原因,可能是由于控制炉温较低,使用于弧光放电的靶源数量不足,导致 Ti 在反应釜中离化率偏低、入射能力偏低,造成形成的薄膜致密性较差的缘故。因此,多弧离子镀法镀制氮化钛薄膜的温度  $\theta$  不可低于 200℃。

为了进一步验证镀膜温度对材料纵向冲击性能的影响,进行了补充试验,研究当镀膜炉温控制在不超过 200℃、不超过 260℃ 以及 400℃ 状态下,试块纵向冲击功的差异,设计了如表 3 所示的试验方案,得到的数据如表 4 所示。

表 3 纵向冲击功试块试验方案

试验序号	工艺条件	件数	炉数
1	炉温 $\theta$ 为 200℃	20	2
2	炉温 $\theta$ 为 260℃	20	2
3	不控制炉温 $\theta$ 为 400℃	20	2

表4 试验结果统计表(Ak/J)

序号	200℃-1	200℃-2	260℃-1	260℃-2	400℃-1	400℃-2
1	57	56	43	47	36	42
2	51	54	55	52	36	38
3	54	54	48	48	38	36
4	54	59	71	39	36	42
5	60	58	37	46	34	40
6	62	49	42	44	36	39
7	58	61	44	56	39	40
8	56	59	43	43	37	39
9	57	51	51	42	39	34
10	64	56	51	41	34	36
11					36	37

当炉温提升至  $\theta$  为 200℃ 以上时, 镀制的薄膜均未出现起粉、脱落的现象, 同时薄膜厚度稳定的保持在 1 ~ 3  $\mu\text{m}$ 。但从表 4 中数据可以看出, 除 200℃ 外, 控制炉温  $\theta$  为 260 及 400℃ 时, Ak 值均出现小于 47J 的情况。

使用假设检验的方法分析各温度下 Ak 值的差异, 并分析各温度下得到的 Ak 值的过程能力。

1) 各温度下 Ak 值差异性分析。

首先分析 200、260℃ 下镀制氮化钛的试块纵向冲击功 Ak 的差异。使用双样本 T 假设检验的方法进行验证。令原假设  $H_0$  为 Ak(200℃) 的均值 = Ak(260℃) 的均值, 被择假设  $H_1$  为 Ak(200℃) 的均值  $\neq$  Ak(260℃) 的均值, 分析过程见表 5。

表5 200与260℃的双样本 T

$\theta/^\circ\text{C}$	$n$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\sigma_s$
200	20	56.50	3.83	0.86
260	20	47.15	7.60	1.70

双样本 T 检验和置信区间: 200 260

差值 =  $\mu(200) - \mu(260)$

差值估计值: 9.35

差值的 95% 置信区间: ( 5.45 ,13.25)

差值 = 0 (与  $\neq$ ) 的 T 检验: T 值 = 4.91 P 值 = 0.000 自由度 = 28

可以发现,  $P=0.000$  且二者均值差为 9.35, 证明二者具有显著差异, 所以拒绝原假设, 故从现有的数据可以认为, 在 200℃ 和 260℃ 下镀制的试块,

纵向冲击功有显著差异。图 1 为 200 与 260℃ 温度下 Ak 值差异的箱线图。

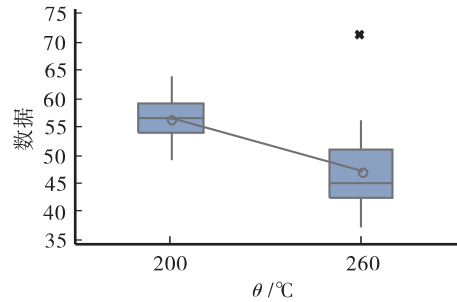


图1 200与260℃下的Ak值的差异分析

同理, 分析 200℃ 下与 400℃ 条件下镀制氮化钛薄膜的试块, 纵向冲击功均值的差异。分析过程见表 6。

表6 200与400℃的双样本 T

$\theta/^\circ\text{C}$	$n$	$\bar{x}$	$\sigma$	$\sigma_s$
200	20	56.50	3.83	0.86
400	22	37.45	2.34	0.50

差值 =  $\mu(200) - \mu(400)$

差值估计值: 19.045

差值的 95% 置信区间: ( 17.019 21.071)

差值 = 0 (与  $\neq$ ) 的 T 检验: T 值 = 19.20

P 值 = 0.000 自由度 = 30

均值的差值为 19.045, 且  $P=0.000$ , 同样拒绝原假设。故从现有的数据可以认为, 在 200℃ 下与在 400℃ 得到的试块, 纵向冲击功有显著差异。图 2 为 200 与 400℃ 温度下 Ak 值差异的箱线图。

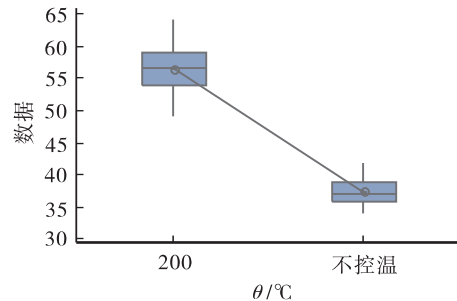


图2 200与400℃下的Ak值的差异分析

2) 不同温度下镀制氮化钛薄膜过程能力的差异分析。

为了进一步规范工艺参数, 在现有数据的基础上, 以 Ak 值为参考, 分析了不同温度下镀制氮化钛薄膜的过程能力。

a. 200 °C 下镀制氮化钛薄膜的过程能力分析 (考虑不同炉) 如图 3 所示。从图 3 中可知,在 200 °C 下,以 Ak 值为参考,过程受控,且数据符合正态分布。故可采用正态过程能力指数 (Complex Process Capability Index 制程指数,简称 Cpk) 评价过程能力,Cpk 是过程能力满足产品质量标准要求(规格范围等)的程度。从能力图 3 中可以看出,Cpk = 0.91,满足一般符合性要求。从能力直方图中可以看出,全部试验得到的 Ak 值均高于规格下限 47 J,满足技术要求。

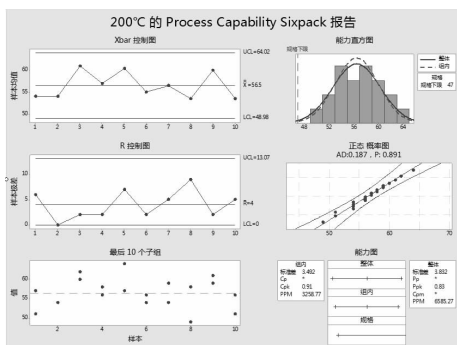


图 3 200 °C 下的过程能力分析

b. 260 °C 下镀制氮化钛薄膜的过程能力分析 (考虑不同炉) 如图 4 所示。从图 4 中可知,在 260 °C 下,以 Ak 值为参考,过程受控,且数据符合正态分布。故应采用 Cpk 评价过程能力,从能力图 4 中可以看出,Cpk = -0.01,已不满足一般性要求。从能力直方图中可以看出,已有部分试验得到的 Ak 值低于规格下限 47 J,不满足技术要求。

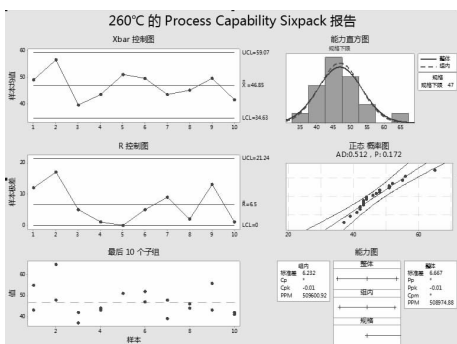


图 4 260 °C 下的过程能力分析

c. 400 °C 条件下镀制氮化钛薄膜的过程能力分析如图 5 所示。从图 5 中可知,在 400 °C 条件下,以 Ak 值为参考,过程受控,且数据符合正态分布。故应采用 Cpk 评价过程能力,从能力图 5 中可以看出,Cpk = -1.36,过程能力极差。从能力直方图中可以看到,

所有 Ak 值低于规格下限 47 J,不满足技术要求。

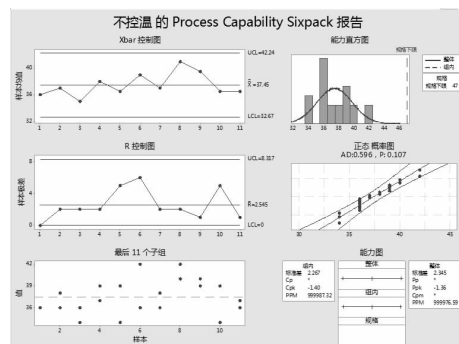


图 5 400 °C 条件下的过程能力分析

在确定控制炉温  $\theta$  为 200 °C 后,研究了该炉温下膜层其他性能。研究发现,膜层显微硬度在 1600 HV 左右, $\delta$  在 2  $\mu$ m 左右,满足使用要求。

为了研究镀膜温度影响材料纵向冲击功的原理,观察了试样断口的微观形貌,得到的典型微观形貌如图 6 所示。

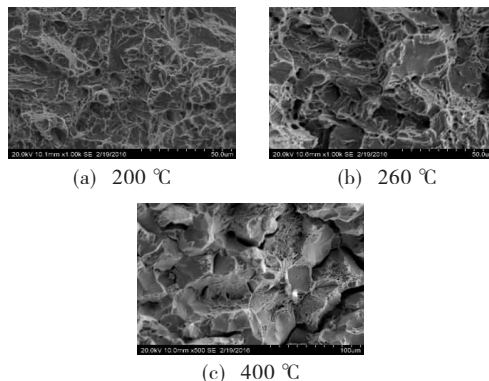


图 6 试块断口形貌

从图 6(a) 中可以看出,断口形貌以韧性断裂形貌为主,未见明显的脆断形貌。图 6(b) 中韧窝和解理台阶两种断裂形貌均存在,而图 6(c) 中则以解理台阶为主的脆性断裂形貌。这说明,当氮化钛镀膜  $\theta$  为 200 °C 时,试块断裂方式为韧性断裂,当  $\theta$  上升至 260 °C 时,试块断裂方式为韧性断裂和脆性断裂的混合断裂方式。当温度进一步上升时,断裂方式完全变为脆性断裂方式。可能的原因是,当镀膜  $\theta$  大于 260 °C 后,材料进入二次回火温度区间,出现“回火脆”,导致材料脆性增加,因此材料断裂方式转为脆性断裂方式<sup>[8-9]</sup>。

综上所述,当镀膜  $\theta$  在 200 °C 时,材料纵向冲击功满足大于 47 J 的要求,试块断裂方式为韧性断裂,镀膜温度未进入二次回火区间。(下转第 16 页)

- [6] 唐艳冬,李德福. ODS 清洗替代技术为清洗行业带来的机遇和挑战[J]. 清洗世界, 2007, 23(9): 32-37.
- [7] 徐冬霞,雷永平,张冰冰,等. 无 VOC 免清洗助焊剂的研制及性能测试[J]. 北京工业大学学报, 2007, 33(12): 1320-1324.
- [8] 司士辉,肖辉. 无铅焊锡线中无卤素免清洗助焊剂的研制[J]. 电子工艺技术, 2007, 28(5): 264-267.
- [9] 徐安莲,邓小安,石波. 零卤免清洗助焊剂的研制[J]. 现代表面贴装资讯, 2011, 4(4): 42-44.
- [10] 林延勇,李国伟,夏志东,等. 无铅焊料用免清洗助焊剂的研究[J]. 电子工艺技术, 2008, 29(1): 12-15.
- [11] 王常亮,刘欢,周健,等. Sn-Zn-Al 无铅钎料的助焊剂研究[J]. 电子元件与材料, 2009, 28(12): 60-67.
- [12] 曹华玮. 来自欧洲的绿色环保型焊接材料—西班牙笛佳卜绿色环保型铜材助焊剂[J]. 现代焊接, 2005, 34(4): 31-32.
- [13] 丁飞. 无挥发性有机物无卤素低固含量水基免清洗助焊剂: 中国, 1843684 [P/OL]. 2008-09-24 [2010-09-29].
- [14] 徐冬霞,田金峰,王东斌,等. 活化剂对锡铋系低温无铅焊料用助焊剂润湿性能的影响研究[J]. 热加工工艺, 2014, 43(11): 38-43.
- [15] 周永馨,雷永平,夏志东,等. 溶剂对助焊剂性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2009, 28(9): 69-72.
- [16] 郑家春,杨晓军,雷永平,等. 表面活性剂在助焊剂中的应用及展望[J]. 天津工业大学学报, 2011, 30(4): 57-61.
- [17] 马海涛,王来,马洪列,等. 一种 SnZn 系无铅钎料用助焊剂及其制备方法: 中国, 200710010114. 4 [P]. 2007-10-16.
- [18] 郑家春,杨晓军,雷永平,等. 复配表面活性剂对无铅助焊剂润湿性能影响的研究[J]. 焊接材料, 2011, 41(7): 79-84.
- [19] 钟金春,郝志峰,吴青青,等. 免清洗水性助焊剂主要组分的选择及其缓蚀性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2012, 32(1): 37-40.
- [20] 杨雅婧,赵麦群,吴道子,等. 成膜剂对低松香型助焊剂性能的影响[J]. 电子工艺技术, 2014, 35(3): 125-127.
- [21] Yang E, Doss S K, Peterson P. Electroless Ni-Cu-P alloy in an atmospheric gas chamber [J]. Plating and Surface Finishing, 1988, 12(12): 60-64.
- [22] Maedam, Kahashi K T. Flip chip interconnection using no-clean flux: EP, 1374297 [P]. 2004-01-02.
- [23] Master, R N, Star R. No clean flux for flip chip assembly: US, 6103549 [P]. 2000-08-15.
- [24] Lin Yan-Yong, Li Guo-wei, Xia Zhi-dong et al. Study of a New No-clean Flux for Lead-free Solder [J]. Electronics Process Technology, 2008, 29(1): 12-15.

(上接第 8 页)

### 3 结论

以材料纵向冲击功为研究指标,采用平行试验的方法,优化了多弧离子镀法镀制氮化钛薄膜的最佳镀膜温度,当镀膜温度不同,材料纵向冲击功存在明显差异。当镀膜  $\theta$  为 200 °C,材料纵向冲击功满足大于 47 J 的要求,同时过程能力指数  $C_{pk} = 0.91$ ,满足一般要求。

观察试块断口微观形貌可知,随着镀膜温度的提高,试块断裂方式由韧性断裂转变为脆性断裂,这是由于当镀膜温度  $\theta$  升高至 260 °C 以上时,材料进入二次回火区间,材料出现明显脆性。

### 参考文献

- [1] Soroka E, Lyashenko B. Tribological behavior and cutting performance of PVD-TiN coating/substrate system with discontinuous surface architecture [J]. Rare Metal Materials And Engineering, 2011, 40(4): 580-584.
- [2] 徐富春,王永菊,林秀华,等. 多弧离子镀 TiN 与不同金属基材间的接触界面与表面特征 [J]. 化学物理学报, 2012, 15(1): 69-74.
- [3] 张洪涛. 物理气相沉积技术制备的硬质涂层耐腐蚀的研究进展 [J]. 材料导报, 2002, 16(8): 15-23.
- [4] 张轩鹏,郭亚鑫,华帅,等. 304 不锈钢表面 TiN 涂层的耐腐蚀性能 [J]. 表面技术, 2015, 45(4): 40-45.
- [5] 肖娜,杜菲菲,邢韵. TiN 薄膜沉积条件对组织结构和结合力的影响 [J]. 材料与冶金学报, 2015, 14(3): 211-216.
- [6] 白秀琴,李健. 磁控溅射 TiN 薄膜低温沉积技术及其摩擦性能研究 [J]. 润滑与密封, 2006, 177(5): 14-17.
- [7] 白秋琴,李健. 低温磁控溅射与普通多弧离子镀 TiN 薄膜的摩擦性能比较 [J]. 中国表面工程, 2006, 19(1): 12-16.
- [8] 陈迪. 低合金钢回火脆研究的进展 [J]. 金属材料与热加工工艺, 1980, 1(1): 15-27.
- [9] 袁书强,沈正祥,周春华,等. 不同热处理条件下 30CrMnSiNi2A 钢的组织性能研究 [J]. 材料科学与工艺, 2015, 23(2): 125-128.