

多弧离子镀

Ti-Al-Zr-Cr-N系

复合硬质膜

赵时璐 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

013033628

TG174.44

03

内 容 简 介

多弧离子镀 Ti-Al-Zr-Cr-N 系 复合硬质膜

赵时璐 著



北 京

冶金工业出版社

2013



北航

C1640313

TG174.44

03

223880810

内 容 简 介

本书介绍了利用多弧离子镀技术,使用 Ti-Al-Zr 合金靶和纯 Cr 靶的组合方式,在 W18Cr4V 高速钢和 WC-80% Co 硬质合金两种基体上制备的 Ti-Al-Zr-Cr-N 系四元复合硬质膜,即 (Ti, Al, Zr, Cr) N 多元膜、(Ti, Al, Zr) N/(Ti, Al, Zr, Cr) N 和 CrN/(Ti, Al, Zr, Cr) N 多元双层膜及 TiAlZrCr/(Ti, Al, Zr, Cr) N 多元梯度膜。同时还分析了薄膜的成分、组织和结构,研究了薄膜的显微硬度、膜/基结合力、耐磨性能和抗高温氧化性能。

Ti-Al-Zr-Cr-N 系薄膜刀具可以增大机械加工的切削用量,提高刀具的表面质量,改善切削环境,延长刀具的使用寿命,使其适用于高速切削、干切削及难加工材料的加工。

本书可供从事材料表面改性,特别是从事真空镀膜技术研究开发及实际生产应用的科技工作者阅读,也可供材料表面工程专业的本科生和研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

多弧离子镀 Ti-Al-Zr-Cr-N 系复合硬质膜/赵时璐著.

—北京:冶金工业出版社,2013.2

ISBN 978-7-5024-6210-9

I. ①多… II. ①赵… III. ①金属覆层—离子镀—
硬质膜 IV. ①TG174.444

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 037840 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 杨盈园 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-6210-9

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2013 年 2 月第 1 版,2013 年 2 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32;7.5 印张;201 千字;228 页

28.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿信箱:ougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

在高速钢和硬质合金刀具表面镀 TiN 和 TiC 等硬质膜，可大大提高刀具的硬度和耐磨性，在刀具材料中已得到了大量的应用。但在工况恶劣的条件下，常规 TiN 和 TiC 薄膜刀具仍然不能满足需要，尤其在连续高速切削下，TiN 和 TiC 薄膜刀具的表面薄膜往往发生早期破坏。硬质薄膜综合性能改善的基本途径在于薄膜成分的多元化和薄膜构成的多层和梯度化。

已经制备成功的 (Ti, Al) N 二元氮化物膜具有较高的硬度、膜/基结合力、耐磨性和高温抗氧化性能，已实现了产业化并成为 TiN 的更新换代产品。继续向 (Ti, Al) N 中添加 Zr 或 Cr 元素形成的 (Ti, Al, Zr) N 或 (Ti, Al, Cr) N 三元氮化物膜具有比 (Ti, Al) N 更好的综合性能。但是同时添加 Zr 和 Cr 元素可形成新型的 (Ti, Al, Zr, Cr) N 四元氮化物膜，目前对这方面研究的文章和专著尚不多见。同时，(Ti, Al, Zr, Cr) N 膜采用双层和梯度结构设计，可以提高 (Ti, Al, Zr, Cr) N 膜与高速钢和硬质合金基体之间的匹配，增强膜/基结合性能。而且，多层界面可打断薄膜柱状晶的生长，阻碍裂纹的扩展和位错的运动，从而提高复合膜的硬度。

本书采用多弧离子镀技术，使用 Ti-Al-Zr 合金靶和 Cr 靶，在高速钢和硬质合金两种基体上制备 4 种 Ti-Al-

Zr-Cr-N 系复合硬质膜, 即 $(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Zr}, \text{Cr}) \text{N}$ 多元单层膜、 $(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Zr}) \text{N}/(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Zr}, \text{Cr}) \text{N}$ 和 $\text{CrN}/(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Zr}, \text{Cr}) \text{N}$ 多元双层膜及 $\text{TiAlZrCr}/(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Zr}, \text{Cr}) \text{N}$ 多元梯度膜。对这 4 种复合膜的成分、形貌、粗糙度和微观结构进行了表征, 并对这 4 种复合膜的硬度、膜/基结合力、摩擦磨损特性和抗高温氧化性能进行了研究, 获得了综合性能更为优良的复合硬质膜, 以满足刀具日益增加的使用性能的要求。

本书的出版得到了东北大学博士生导师刘常升教授、沈阳大学硕士生导师张钧教授的支持和鼓励, 他们在百忙之中审阅了书稿, 提出了宝贵的意见, 在此表示最衷心的感谢。

本书的完成得益于东北大学材料各向异性与织构工程教育部重点实验室, 沈阳大学先进材料制备技术辽宁省重点实验室, 沈阳大学表面改性技术与材料研究所的老师和研究生的有益讨论和大力支持; 参考了国内外相关的文献, 在此向以上老师、同学和文献的作者致以深切的谢意。

由于作者水平有限, 本书难免存在不妥之处, 敬请读者批评指正。

作 者

2012 年 11 月

目 录

1 硬质膜的研究进展	1
1.1 硬质膜概述	1
1.2 氮化物硬质膜的研究进展	5
1.2.1 单一金属氮化物膜	5
1.2.2 氮化物膜的多元化发展	6
1.2.3 多元氮化物膜的多层和梯度化设计	10
2 氮化物膜的应用现状	12
2.1 单一金属氮化物膜刀具	12
2.2 多元氮化物膜刀具	13
2.3 多元多层氮化物膜刀具	15
2.4 氮化物膜的其他应用	16
3 真空镀膜技术	18
3.1 真空镀膜技术概述	18
3.2 真空镀膜技术分类	21
3.2.1 真空蒸发镀膜技术	21
3.2.2 真空溅射镀膜技术	22
3.2.3 真空离子镀膜技术	24
3.2.4 束流沉积技术	27
3.2.5 化学气相沉积技术	29
3.3 多弧离子镀膜技术概述	32
3.3.1 离子镀膜技术发展	32
3.3.2 多弧离子镀膜技术特点	32

3.3.3 多弧离子镀技术原理	33
4 镀膜工艺参数与研究方法	37
4.1 多弧离子镀设备简介	37
4.2 实验材料	38
4.2.1 靶材的选择与制备	38
4.2.2 基材的选择与预处理	39
4.3 镀膜工艺参数的选择	40
4.3.1 基体负偏压	40
4.3.2 气体分压	41
4.3.3 弧电流强度	41
4.3.4 本底真空度	42
4.3.5 试样温度	43
4.3.6 试样转动速率	43
4.3.7 沉积时间	43
4.3.8 磁场	44
4.4 薄膜的表征方法	44
4.4.1 薄膜表面和断口形貌观察	44
4.4.2 薄膜成分分析	44
4.4.3 薄膜相结构分析	45
4.4.4 薄膜硬度测试	45
4.4.5 膜/基结合力测试	45
4.4.6 薄膜耐磨性能研究	46
4.4.7 薄膜抗高温氧化性能	47
5 (Ti,Al,Zr,Cr)N 多元单层膜的制备与微结构	48
5.1 (Ti,Al,Zr,Cr)N 膜制备	48
5.2 (Ti,Al,Zr,Cr)N 膜组织形貌	49
5.2.1 薄膜实物照片	49
5.2.2 薄膜表面形貌	50

5.2.3 薄膜表面粗糙度	53
5.2.4 薄膜断口形貌	53
5.3 (Ti,Al,Zr,Cr)N 膜成分	57
5.3.1 薄膜表面成分	57
5.3.2 薄膜成分离析	58
5.4 (Ti,Al,Zr,Cr)N 膜相结构	59
6 (Ti,Al,Zr,Cr)N 多元单层膜的性能	62
6.1 (Ti,Al,Zr,Cr)N 膜硬度和膜/基结合力	62
6.1.1 薄膜硬度	62
6.1.2 膜/基结合力	65
6.2 (Ti,Al,Zr,Cr)N 膜耐磨性	66
6.2.1 薄膜摩擦系数曲线	66
6.2.2 薄膜磨损表面形貌	72
6.3 (Ti,Al,Zr,Cr)N 膜的高温氧化行为	79
6.3.1 薄膜短时高温氧化	79
6.3.2 薄膜长时高温循环氧化	86
7 (Ti,Al,Zr)N/(Ti,Al,Zr,Cr)N 多元双层膜的制备与 微结构	93
7.1 (Ti,Al,Zr)N/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜制备	93
7.2 (Ti,Al,Zr)N/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜断口形貌	94
7.3 (Ti,Al,Zr)N/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜成分	97
7.3.1 薄膜断面成分	97
7.3.2 薄膜表面成分	100
7.4 (Ti,Al,Zr)N/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜相结构	101
8 (Ti,Al,Zr)N/(Ti,Al,Zr,Cr)N 多元双层膜的性能	104
8.1 (Ti,Al,Zr)N/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜硬度和膜/基结合力	104

8.1.1	薄膜硬度	104
8.1.2	膜/基结合力	105
8.2	(Ti,Al,Zr)N/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜耐磨性	106
8.2.1	薄膜摩擦系数曲线	106
8.2.2	薄膜磨损表面形貌	112
8.3	(Ti,Al,Zr)N/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜的 高温氧化行为	119
8.3.1	薄膜短时高温氧化	119
8.3.2	薄膜长时高温循环氧化	125
9	CrN/(Ti,Al,Zr,Cr)N 多元双层膜的制备与微结构	133
9.1	CrN/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜制备	133
9.2	CrN/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜断口形貌	134
9.3	CrN/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜成分	137
9.3.1	薄膜断面成分	137
9.3.2	薄膜表面成分	140
9.4	CrN/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜相结构	141
10	CrN/(Ti,Al,Zr,Cr)N 多元双层膜的性能	143
10.1	CrN/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜硬度和膜/基结合力	143
10.1.1	薄膜硬度	143
10.1.2	膜/基结合力	144
10.2	CrN/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜耐磨性	145
10.2.1	薄膜摩擦系数曲线	145
10.2.2	薄膜磨损表面形貌	151
10.3	CrN/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜的高温氧化行为	157
10.3.1	薄膜短时高温氧化	157
10.3.2	薄膜长时高温循环氧化	163
11	TiAlZrCr/(Ti,Al,Zr,Cr)N 多元梯度膜的制备 与微结构	172
11.1	TiAlZrCr/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜制备	172

11.2	TiAlZrCr/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜断口形貌	173
11.3	TiAlZrCr/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜成分	176
11.3.1	薄膜断面成分	176
11.3.2	薄膜表面成分	179
11.4	TiAlZrCr/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜相结构	180
12	TiAlZrCr/(Ti,Al,Zr,Cr)N 多元梯度膜的性能	183
12.1	TiAlZrCr/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜硬度和膜/ 基结合力	183
12.1.1	薄膜硬度	183
12.1.2	膜/基结合力	184
12.2	TiAlZrCr/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜耐磨性	185
12.2.1	薄膜摩擦系数曲线	185
12.2.2	薄膜磨损表面形貌	191
12.3	TiAlZrCr/(Ti,Al,Zr,Cr)N 膜的高温氧化行为	198
12.3.1	薄膜短时高温氧化	198
12.3.2	薄膜长时高温循环氧化	204
13	结论与展望	212
	参考文献	218

1 硬质膜的研究进展

随着现代科学技术的不断进步和金属切削工艺的快速发展,特别是高速切削、硬切削和干切削工艺的出现,对金属切削刀具提出了越来越高的要求。切削刀具表面薄膜技术是近几十年应市场需求发展起来的材料表面改性技术,它是利用硬质氮化物膜进行的刀具表面防护,既可有效地延长高速钢或硬质合金刀具的切削速度和使用寿命,又能发挥它的“硬质、强韧、耐磨和自润滑”的优势,从而大大提高了金属切削刀具在现代加工过程中的耐用度和适应性。近些年来,新型的薄膜材料和薄膜工艺方法不断地出现,使得薄膜刀具的应用也越来越广泛。目前,硬质反应膜技术在齿轮刀具和钻头等多数高速钢和硬质合金刀具中都有广泛的应用。

近年来,薄膜技术的进步使得制备硬质反应膜的方法不断进步,日趋复杂化和多样化;同时,硬质反应膜的种类也在不断更新,从单一的金属反应膜到二元合金反应膜,再朝着多元合金反应膜发展;而且从薄膜的层数来看,也从单层膜朝着多层膜和梯度膜的复合化方向发展。

1.1 硬质膜概述

目前,日益进步的工业技术对材料的综合性能提出了越来越高的要求,而硬质膜是提高材料性能的一种经济、实用的途径。硬质膜具有极好的硬度、优异的抗摩擦磨损性能、低的线膨胀系数、高的热导率以及与基体良好的相容性。此外,硬质膜往往还具有高的透光率,空穴的可移动性及优异的化学稳定性。硬质膜不但在常温下具有良好的综合性能,而且在高温环境下也具有较高的强度及优异的耐腐蚀、抗冲刷和抗磨损的能

力。硬质膜作为耐磨及防护薄膜使用，可以有效地降低各零部件的机械磨损及高温氧化倾向，从而延长零件的使用寿命，这些良好的综合性能使得硬质膜在工业材料尤其是刀具材料中有着重要的应用前景。

硬质膜根据主要用途，可分为耐磨薄膜、耐热薄膜和防腐薄膜。显然，上述三种薄膜的功能并不能截然分开。在使用中，同一薄膜往往要发挥多方面的防护作用：(1) 耐磨薄膜的使用目的是减少零件的机械磨损，因而薄膜一般是由硬度极高的材料制成的，其典型的例子是各种切削刀具、模具、工具和摩擦零部件。(2) 耐热薄膜被广泛应用于燃气涡轮发动机等需要在较高温度使用的机械零部件的耐热保护方面，其作用一是降低零部件的表面热腐蚀倾向；二是降低或部分隔绝零部件所承受的热负荷，从而延长零部件的高温使用寿命。(3) 防腐薄膜被应用于保护零部件不受化学腐蚀性气氛或液体的侵蚀，其应用的领域包括石油化工、煤炭气化以及核反应堆的机械零部件等方面。

硬质膜根据构成的物质，可分为高硬（金属）合金、高硬化合物（离子化合物和共价化合物）和高硬聚合物（硬质合金）等，其中发展最快、种类最多的是高硬化合物类。它是由钛（Ti）、锆（Zr）、铪（Hf）、钒（V）、铌（Nb）、铬（Cr）、钼（Mo）、钨（W）等第Ⅳ～Ⅵ过渡族元素，与硼（B）、碳（C）、氮（N）、氧（O）等第Ⅲ～Ⅵ族元素化合，或与第Ⅲ～Ⅵ族元素化合形成的高硬化合物。例如，单一的金属氮化物（TiN、CrN、AlN、ZrN、VN、TaN、NbN、HfN、BN、Si₃N₄），单一的金属碳化物（WC、TaC、CrC、ZrC、HfC、TiC、VC、BC、SiC），单一的金属硼化物（TiB₂、ZrB₂、TaB₂），单一的金属氧化物（TiO₂、ZrO₂、Cr₂O₃、Al₂O₃），单一的金属碳氮化物（TiCN），类金刚石薄膜，多元合金反应膜及多层、梯度复合膜（TiAlN、C-BN）等。

硬质膜根据化学键合的特性，可分成离子键、共价键和金属键：(1) 离子键硬质膜材料具有良好的化学稳定性，如 Al、Zr、Ti、Be 的氧化物属于这类薄膜，其中 Al₂O₃ 膜是最为常见的。

(2) 共价键硬质膜材料具有最高的硬度, 如 Al、Si 的氮化物、碳化物、硼化物及金刚石、类金刚石等薄膜都属于此类。(3) 金属键硬质膜材料具有较好的综合性能, 属于这类材料的大多是过渡族金属的碳化物、氮化物和硼化物。其中, 对 TiN 和 TiC 及其复合薄膜的研究最多, 它们的应用也最为广泛, 其性能见表 1-1。多元硬质膜的组元选择一般要考虑其单一反应膜的性能, 它们将直接影响到多元薄膜的性能。按其键合方式对这些硬质材料进行定性比较, 结果见表 1-2。其中对于金属键类的硬质材料来说, 又可分为氮化物、碳化物和硼化物, 其性能比较见表 1-3。由上述结果可知, 每一类薄膜都具有各自的优缺点, 所以硬质膜的优化可以通过多元及多层、梯度的复合方式来实现。

表 1-1 各种硬质膜的性能

硬质膜		密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	显微硬度 HV	弹性模量 /MPa	电阻率 / $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	线膨胀系数 / K^{-1}	键合 方式 ^①
氮化物膜	TiN	5.4	2950	2000	590×10^3	25	9.4×10^{-6}	M
	ZrN	7.32	2982	2000	510×10^3	21	7.2×10^{-6}	M
	VN	6.11	2177	1560	460×10^3	5	9.2×10^{-6}	M
	NbN	8.43	2204	1400	480×10^3	58	10.1×10^{-6}	M
	CrN	6.12	1050	1800	400×10^3	640	23×10^{-6}	M
	C-BN	3.48	2730	5000	660×10^3	1018	—	C
	Si_3N_4	3.19	1900	1720	210×10^3	1018	2.5×10^{-6}	C
	AlN	3.26	2250	1230	350×10^3	11015	5.7×10^{-6}	C
碳化物膜	TiC	4.93	3067	2800	470×10^3	52	$(8.0 \sim 8.6) \times 10^{-6}$	M
	ZrC	6.63	3445	2560	400×10^3	42	$(7.0 \sim 7.4) \times 10^{-6}$	M
	VC	5.41	2648	2900	430×10^3	59	7.3×10^{-6}	M
	NbC	7.78	3613	1800	580×10^3	19	7.2×10^{-6}	M
	TaC	14.48	3985	1550	560×10^3	15	7.1×10^{-6}	M
	Cr_3C_2	6.68	1810	2150	400×10^3	75	11.7×10^{-6}	M
	Mo_2C	9.18	2517	1660	540×10^3	57	$(7.8 \sim 9.3) \times 10^{-6}$	M

续表 1-1

硬质膜		密度 /g·cm ⁻³	熔点 /°C	显微硬度 HV	弹性模量 /MPa	电阻率 /μΩ·cm	线膨胀系数 /K ⁻¹	键合 方式 ^①
碳化物膜	WC	15.72	2776	2350	720 × 10 ³	17	(3.8 ~ 3.9) × 10 ⁻⁶	M
	B ₄ C	2.52	2450	4000	441 × 10 ³	5 × 10 ⁵	(4.5 ~ 5.6) × 10 ⁻⁶	C
	SiC	3.22	2760	2600	480 × 10 ³	105	5.3 × 10 ⁻⁶	C
硼化物膜	TiB	4.5	3225	3000	560 × 10 ³	7	7.8 × 10 ⁻⁶	M
	ZrB ₂	6.11	3245	2300	540 × 10 ³	6	5.9 × 10 ⁻⁶	M
	VB ₂	5.05	2747	2150	510 × 10 ³	13	7.6 × 10 ⁻⁶	M
	NbB ₂	6.98	3036	2600	630 × 10 ³	12	8 × 10 ⁻⁶	M
	TaB ₂	12.58	3037	2100	680 × 10 ³	14	8.2 × 10 ⁻⁶	M
	CrB ₂	5.58	2188	2250	540 × 10 ³	18	10.5 × 10 ⁻⁶	M
	Mo ₂ B ₃	7.45	2140	2350	670 × 10 ³	18	8.6 × 10 ⁻⁶	M
	W ₂ B ₅	13.03	2365	2700	770 × 10 ³	19	7.8 × 10 ⁻⁶	M
	LaB ₆	4.73	2770	2530	400 × 10 ³	15	6.4 × 10 ⁻⁶	M
	B	2.34	2100	2700	490 × 10 ³	1012	8.3 × 10 ⁻⁶	C
	AlB ₁₂	2.58	2150	2600	430 × 10 ³	2 × 10 ¹²	—	C
	SiB ₆	2.43	1900	2300	330 × 10 ³	107	5.4 × 10 ⁻⁶	C
氧化物膜	Al ₂ O ₃	3.98	2047	2100	400 × 10 ³	1020	8.4 × 10 ⁻⁶	C
	TiO ₂	4.25	1867	1100	205 × 10 ³	—	9 × 10 ⁻⁶	C
	ZrO ₂	5.76	2677	1200	190 × 10 ³	1016	(7.6 ~ 11) × 10 ⁻⁶	C
	HfO ₂	10.2	2900	780	—	—	6.5 × 10 ⁻⁶	C
	ThO ₂	10	3300	950	240 × 10 ³	1016	9.3 × 10 ⁻⁶	C
	BeO ₂	3.03	2550	1500	390 × 10 ³	1023	9 × 10 ⁻⁶	C
	MgO	3.77	2827	750	320 × 10 ³	1012	13 × 10 ⁻⁶	C

①M 为金属键, C 为共价键。

表 1-2 硬质材料的特性^①

下降特性	显微硬度	脆性	熔点	稳定性	线膨胀系数	结合强度
↓	C	I	M	I	I	M
	M	C	C	M	M	I
	I	M	I	C	C	C

①M 为金属键, C 为共价键, I 为离子键。

表 1-3 金属键类硬质材料的特性^①

下降特性	显微硬度	脆性	熔点	稳定性	线膨胀系数	结合强度
↓	B	N	C	N	N	B
	C	C	B	C	C	C
	N	B	N	B	B	N

①N 为氮化物膜, C 为碳化物膜, B 为硼化物膜。

1.2 氮化物硬质膜的研究进展

过渡族金属的氮化物由于具有熔点高、硬度高、热稳定性好、抗腐蚀性和抗氧化性好等特点, 被广泛用作刀具表面的强化材料, 以提高其基体的表面性能。根据氮化物膜的发展历程可将其分为三代: 第一代为单一的金属氮化物膜, 如人们熟知的 TiN 膜、CrN 膜和 ZrN 膜。由于过渡族金属的氮化物可在同类之间相互固溶, 利用这种特性可以制备复合型的氮化物膜, 即以 TiN 为基体, 加入其他元素进一步形成合金, 即第二代多元氮化物膜, 如 (Ti, Al)N 膜、(Ti, Cr)N 膜、(Ti, Zr)N 膜、(Ti, Al, Zr)N 膜和 (Ti, Al, Cr)N 膜。它们通过改善合金元素的构成, 成功地提高了薄膜的热硬性和耐高温性能。而进一步的改进发展旨在提高结合力、线膨胀系数的匹配等方面, 这些改善的结果取决于硬质膜构成的多层、梯度复合化, 即第三代氮化物膜。它们将不同性能的材料组合到同一体系中, 得到单一材料无法具备的新性能, 因而成为目前薄膜研究领域中最具应用潜力的方向之一, 以上这些形成了完整的高性能硬质反应薄膜体系。

1.2.1 单一金属氮化物膜

1.2.1.1 TiN 膜

20 世纪 80 年代, TiN 硬质膜获得了巨大的成功。TiN 是第一个产业化, 并在刀具行业得到广泛应用的薄膜。TiN 膜的硬度

为 2000HV 左右;薄膜韧性好,能承受一定程度的弹性变形;它的线膨胀系数与高速钢相近,与高速钢的结合强度高;薄膜开始氧化温度为 600℃,其抗腐蚀性和抗氧化性强、化学性能稳定性好;薄膜的摩擦因数小,具有抗磨损作用。

1.2.1.2 CrN 膜

CrN 硬质膜是最有希望替代 TiN 膜的材料之一。早期研究已证明,与 TiN 膜相比,CrN 膜可达到极高的沉积速率,且其工艺较易控制;CrN 膜硬度较低,为 1800HV 左右;薄膜具有优异的耐磨性,在抗微动磨损上表现尤佳;薄膜的抗氧化温度高达 700℃;但 CrN 膜脆性比较大,而且在镀膜过程中施加偏压可以得到接近于非晶体的光滑表面的薄膜。

1.2.1.3 ZrN 膜

ZrN 硬质膜的硬度为 2000 ~ 2200HV 左右;其耐磨性是 TiN 膜的 3 倍;薄膜与基体有很牢固的结合强度,因此有很高的耐冲击性;薄膜具有高熔点、低电阻率及较好的化学稳定性能;但 ZrN 的抗氧化性和抗损伤性较差,抗氧化温度为 550℃ 左右。

1.2.2 氮化物膜的多元化发展

在工况恶劣的条件下,常规 TiN 膜的应用受到了挑战。例如 TiN 薄膜刀具以 70 ~ 100m/min 的高速度切削时,刀尖及切削刃附近会产生很大的切削力和强烈的摩擦热而使基体发生塑性变形及软化,薄膜易于开裂;由于基体的强度和薄膜与基体间的结合力不够,不能给予 TiN 膜有力的支撑,薄膜往往发生早期破坏;TiN 膜在较高的温度下(大于 550℃),其化学稳定性变差,容易氧化成疏松结构的 TiO_2 ;此外,高温下依附在薄膜表面的其他元素也容易向薄膜内扩散,导致深层性能的下降。于是,各国纷纷着手开发新型的复合膜技术,新的多元薄膜体系可以使薄膜的成分离析效应降低,并明显地提高薄膜的综合

性能,以满足切削技术的发展对薄膜刀具性能日益提高的要求。

新的多元薄膜体系的发展是从 TiN 膜开始,并沿着几个主要方向逐渐推进:(1)从提高薄膜的初始氧化温度方面的发展,主要代表为(Ti,Al)N 薄膜;(2)从薄膜的硬度,特别是红硬性方面的发展,主要代表为(Ti,Zr)N 薄膜;(3)从更宽泛的综合性能方面的发展,主要有(Ti,Al,Zr)N 薄膜、(Ti,Al,Cr)N 薄膜及在此基础上添加 Y、Si、Hf、Mo、W 等微量元素而形成的更多元的复合硬质薄膜。

1.2.2.1 (Ti,Al)N 膜

向 TiN 膜中添加 Al 元素形成的(Ti,Al)N 膜,以其优异的性能尤其是高温抗氧化性能,引起了世界各国的关注,并逐渐成为 TiN 膜的更新换代产品。薄膜的抗氧化温度高达 $750 \sim 800^{\circ}\text{C}$,当温度超过约 750°C 时,Al 元素使薄膜的外表面转化为 Al_2O_3 ,它可以阻止薄膜进一步的氧化,大大降低了 TiN 膜在高速切削时的氧化磨损,这起到了保护刀具的作用。

(Ti,Al)N 作为一种新型的薄膜材料,其硬度为 2800HV 左右。而且,薄膜的硬度与添加的 Al 含量有很大的关系。图 1-1 所示为 $(\text{Ti}_{1-x},\text{Al}_x)\text{N}$ 膜的显微硬度随 Al 含量的变化曲线,从

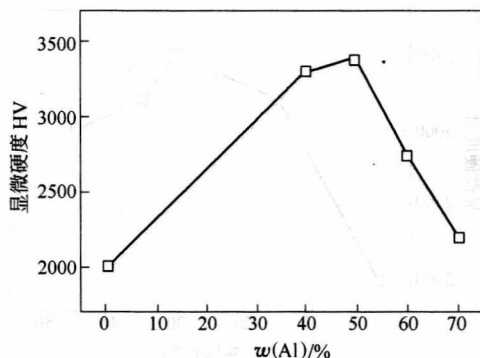


图 1-1 $(\text{Ti}_{1-x},\text{Al}_x)\text{N}$ 膜的显微硬度随 Al 含量的变化曲线