

多元合金化强化 TiN 复合镀层的研究进展

Research Development of TiN Multi-elements

Alloying Coatings

居 毅^{1,2}, 李宗全¹

(1 浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027;

2 浙江理工大学 表面工程研究所, 杭州 310018)

JU Yi^{1,2}, LI Zong-quan¹

(1 Department of Materials Science and Technology,

Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2 Institute of Surface

Engineering, Zhejiang Sci-tech University, Hangzhou 310018, China)

摘要: 多元合金化是提高 TiN 镀层的有效途径之一,也是目前研究的热点。本研究综述了多元合金化 TiN 复合镀层的最新进展,详述了 $Ti(C_xN_{1-x})$, $(Ti, Al)N$, $(Ti, Nb)N$, $TiSiN$, $TiBN$, TiC_3N_4 复合镀层的工艺、结构和性能,指出了今后 TiN 镀层的研究方向。

关键词: TiN; 多元合金镀层; 摩擦; 磨损

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)06-0062-05

Abstract: Multi-element alloying is one of the methods to improve the properties of TiN coatings, which has been widely investigated. The new development and trends of the researches on multi-elements alloying coatings have been introduced. The processes, structure and properties of the multi-elements alloying coatings of $Ti(C_xN_{1-x})$, $(Ti, Al)N$, $(Ti, Nb)N$, $(Ti, Cr)N$, $TiSiN$, $TiBN$, TiC_3N_4 have been described. The perspective of the related research has been given.

Key words: TiN; multi-elements alloying coating; friction; wear

TiN 复合镀层的多元合金化强化是提高镀层质量的一个重要途径。过渡金属的二元碳化物和氮化物在多数情况下既可在同类之间互溶,也可在不同类别之间互溶,这种特征表示有可能形成三元或更多元的固溶体镀层。一般认为镀层的硬度与价电子浓度之间有着密切的关系,在价电子浓度为 8.4~8.5 时镀层硬度达到最大值。通过适当的方法,将氮化物、碳化物、氧化物和硼化物优化组合,可以形成各种复合型的化合物和固溶体镀层,促进 TiN 镀层性能的进一步提高。

1 $Ti(C_xN_{1-x})$ 复合镀层

$Ti(C_xN_{1-x})$ 镀层是在 TiN 镀层发展起来的一种新型 TiN 复合镀层。TiN 镀层具有良好的综合性能,但用于机械工业中的刀具、模具,其硬度就显得偏低, TiC 的硬度虽然高,但镀层的韧性相对较差,在高载荷或非连续切削冲击下,镀层易发生脆裂,从而影响工件寿命和工件质量。

$Ti(C, N)$ 复合镀层具有比 TiN 镀层更高的硬度和比 TiC 镀层更好的韧性及化学稳定性,因此,最受研究者的关注,具有很好的应用前景^[1-3]。

采用电弧离子镀制备 $Ti(C_xN_{1-x})$ 镀层^[4],靶材为高纯 Ti,通过改变 CH_4 和 N_2 的相对流量调节镀层 C, N 比例,真空室内压力为 0.3Pa,弧压 20V,弧电流 60A,基体偏压为 -250V,沉积时间 40min,在高速钢基体上沉积了 4mm 的 $Ti(C_xN_{1-x})$ 镀层。经电子探针 (EMPA) 微区分析,在镀层中 C, N 含量无论如何变化, C, N 含量之和约为 46.5% ± 1.5% (质量分数);在沉积过程中,改变反应气体的分压,使复合镀层中 TiN 和 TiC 的比例改变;对 X 小于 0.6 的镀层, (111) 方向仍然为择优取向。当 $X = 0.9$, 出现 (220) 取向,随 C 含量的增加 Ti(C, N) 的 (111) 择优取向减弱,并且在 C 含量较高时出现 (220) 择优取向,这可能是表面能和畸变能共同作用的结果^[5,6]。研究结果表明:复合镀层比 TiN, TiC 镀层有更好的综合性能,硬度高,镀层与基体的结合力强,抗磨损性能优越,切削性能优于 TiN 和 TiC 镀层。除了电弧离子镀制备以外,可用 PCVD

法制备 Ti(C, N) 复合镀层^[7-10]。脉冲直流 PCVD 法在 H13 钢基体上制备了 Ti(C, N) 复合镀层^[11], 研究表明: 当反应气体中 CH₄ 的比例较低时, 镀层存在 TiC 和 TiN 两相共存。随 CH₄ 比例升高, TiC 相含量逐渐升高, 成为主相, 同时 N 原子以置换原子的形式存在于 TiC 晶格中; C 元素的加入, 使得 TiN 镀层的晶粒细化, 同时阻止了 TiN 柱状晶组织的形成, 并使镀层致密化, 从而改善了镀层质量; 当镀层中的两相共存时, Ti(C, N) 衍射峰相对于单相 TiC 衍射峰有明显宽化, 说明两相共存的形成阻止了晶粒的长大, 使镀层的晶粒尺寸趋于细化, 而晶粒细化对于提高镀层的硬度和韧性都是非常有益的。上述方法制备的 Ti(C, N) 镀层进行无润滑条件下的摩擦磨损实验^[12], 考察两种不同沉积条件下制备镀层的摩擦磨损性能, 结果表明: Ti(C, N) 镀层具有较高的硬度、良好的结合力, 相对于 TiN 镀层, 该镀层有更低的摩擦系数和更好的耐磨性能。摩擦系数的降低将有助于发挥良好的减摩作用。

2 (Ti, Al)N 复合镀层、(Ti, Nb)N 复合镀层和 (Ti, Cr)N 复合镀层

(Ti, Al)N 复合镀层是一种具有比 TiN 镀层更好的抗氧化和摩擦学性能的硬质陶瓷镀层, 可采用溅射、多弧离子镀、等离子体增强化学气相沉积^[13] 和离子注入等多种方法制备。不同的制备方法和 Ti, Al 含量与镀层的性能有显著的影响。Raveh 等^[14] 采用 CVD(ECR-MWCVD) 与 PVD(RF-PVD) 相结合的方法, 在 N₂ + Ar 气氛中沉积梯度的 (Ti, Al)N 镀层。XPD 分析结果表明在微波功率较低 (< 100W) 时, 镀层具有 (111) 择优取向的结构, 当微波功率较高时 (> 300W) 镀层为非晶结构。Mitsuo 等^[15] 采用 Al 离子束照射 TiN 镀层, 发现 Al 的注入使 XRD 峰高略有降低, 并出现了未知相; 高温氧化实验结果表明, 经注入处理后镀层的抗氧化性能得到改善, 起始氧化温度向高温方向移动, 其性能与其他方法制备的 (Ti, Al)N 性能类似, 结合微结构分析表明, 采用 Al 离子束注入的方法也能制备性能良好的 (Ti, Al)N 多元镀层。张德元等^[16] 采用多弧离子镀方法, 用纯钛靶和纯 Al 靶沉积了 (Ti, Al)N 镀层, 发现镀层有单一 (Ti, Al) 的 fcc 相组成, Al 的存在使表面质量和致密性下降, 当 Ti/Al 约为 3 时, 镀层具有最高的硬度 (HV 2259) 和最好的耐磨性。镀层能有效地防止粘着磨损, 耐磨性能优于 TiN 镀层^[17]。顾艳红等^[18] 用多弧离子镀方法在高速钢基体上沉积了不同 Ti, Al 比例的 (Ti, Al)N 镀

层, 结果表明: Al 的引入使镀层的硬度明显提高。当 Al 含量约 50% (质量分数) 时, 有较高的硬度, Al/Ti 达到 3 时, 硬度 HV 可上升到 2800 以上; XRD 分析结果表明, 所有 (Ti, Al)N 试样都由面心立方晶格的 (Ti_{0.5}Al_{0.5}) 相组成; 摩擦实验表明, 随着 Al 含量的增加, GCr15 与 (Ti, Al)N 镀层之间的摩擦系数下降, 减摩性能提高, 并且随 Al 含量的增加, (Ti, Al)N 镀层的耐磨性能提高。因此, (Ti, Al)N 镀层是一种很好的耐磨镀层。

(Ti, Nb)N 复合镀层是一种最近开发的新型镀层。选用在元素周期表中与 Ti 族相邻的过渡金属 Nb 作为合金化元素, 制备 (Ti, Nb)N 复合镀层^[19]。该镀层的制备采用电弧离子镀法, 靶材分别为纯 Ti 和纯 Nb, 通过控制 Ti 和 Nb 靶的阴极弧电流, 对 (Ti, Nb)N 镀层的 Ti, Nb 相对含量的成分进行控制, 基体试样为高速钢, Ar 与 N₂ 的比例为 1: 1, 沉积过程中的试样偏压为 -300V, 总弧流为 154~180A, 沉积温度为 400~450℃。实验结果表明: (Ti, Nb)N 镀层具有与 TiN 相同的面心立方结构; 镀层的择优取向为 (111)。(Ti, Nb)N 镀层的显微硬度 HK 在 2400~3500 之间, 高于普通 TiN 的显微硬度 HK 2400, 且随 Nb/Ti 相对含量比例的变化在 Ti 原子分数为 0.45 时有一极大值。置换固溶强化是提高镀层硬度的主要原因。由于目前缺少该类镀层的摩擦磨损实验数据, 因此很难评价该镀层的摩擦学性能, 但从镀层显微硬度提高来看, 对提高耐磨性能是有一定的促进作用。

(Ti, Cr)N 复合镀层也是一种较好的耐磨复合镀层。采用阴极电弧法^[20], 选用纯 Ti 和纯 Cr 靶可制备 (Ti, Cr)N 镀层, 另外也可采用 Ti+Cr 粉末合金靶制备 (Ti, Cr)N 镀层。实验结果表明: 镀层中的 Cr 含量与偏压的大小有关, 当偏压的绝对值升高, 镀层中的 Cr 含量下降。用 Ti+Cr 合金靶沉积的镀层, 其镀层中的 Cr 含量比纯 Ti 和 Cr 靶镀层的 Cr 含量要高。当镀层中含 Cr 为 10% (原子分数) 时, 镀层中由单一均匀的 (Ti, Cr)N 相组成。其余成分配比下, 镀层均由两相组成, 即立方结构的 (Ti, Cr)N 和六方结构的 β-(Cr, Ti)₂N, 其中, (Cr, Ti)N 相比比例相对较大。(Ti, Cr)N 的择优取向为 (111) 面, β-(Cr, Ti)₂N 择优取向为 (200) 面。(Cr, Ti)N 的晶粒度随 N₂ 分压的升高而减少, 而 β-(Cr, Ti)₂N 的晶粒度则随 N₂ 分压的升高而增大。当含 Cr 为 27.5% (原子分数) 时, 镀层的硬度达到最大值 (HV 3720~3860)。Cr 元素的加入有助于提高镀层和基体的结合力, 从而有利于镀层质量的提高。

3 Ti-Si-N 复合镀层、Ti-B-N 复合镀层和 Ti-C₃N₄ 复合镀层

除在镀层中渗入非金属元素 C 可改善 TiN 镀层性能外, 还可通过渗入 Si、B 等非金属元素强化 TiN 镀层。通过化学气相沉积(CVD)、等离子体辅助化学气相沉积(PCVD)和物理气相沉积(PVD)方法, 可制备 Ti-Si-N 复合镀层、Ti-B-N 复合镀层和 Ti-C₃N₄ 镀层^[21-23]。

Ti-Si-N 复合镀层是近年来在 TiN 镀层基础添加 Si 形成的超硬镀层。研究发现, 在 TiN 镀层中引入 Si 有可能形成纳米复合镀层, 从而显著提高镀层的硬度(接近金刚石)、抗高温氧化性能和断裂韧性^[24-26]。Veprek 等^[27]用 CVD 方法制备了 TiN/Si₃N₄ 纳米复合镀层。该镀层由粒径小于 10nm 的 TiN 纳米晶和非晶 Si₃N₄ 相构成。镀层的微结构不同于多层镀层的周期性结构, 而是类似于混凝土状的结构: TiN 纳米晶散布在非晶 Si₃N₄ 所构成的三维网基体中。当镀层中的 Si 原子分数约为 10% 时, 镀层的硬度大于 40GPa。Vaz 等^[28]采用反应射频溅射方法, 以纯 Ti 及纯 Si 作为靶材, 通过分别控制两种靶的功率以获得不同 Ti/Si 比值的镀层。实验结果表明: Si 含量较低($x = 0.05$)时, 镀层具有(111)择优取向, 晶粒度为 8nm; 当 $x = 0.12 \sim 0.22$ 时, 镀层具有(220)择优取向, 晶粒度为 6~7nm; 当 $x = 0.30 \sim 0.37$ 时, 镀层具有(200)择优取向, 晶粒度为 5~6nm。由此可见, Si 的引入很大程度上是起到了细化晶粒的作用。研究结果也显示: 沉积工艺的偏压对镀层中的择优取向和晶粒均有较大的影响。正偏压时具有(111)择优取向, 晶粒度为 23~34nm。负偏压时, 随着偏压绝对值的增大, 镀层由(200)向(220)取向转变, 晶粒度也由 7nm 变为 5nm。当 $x = 0.12\% \sim 0.22\%$ 时, 镀层具有(220)择优取向的细晶组织, 镀层的硬度也达到最大值 58GPa。2000 年 Veprek 报道了硬度大于 80GPa 的 TiN/Si₃N₄/TiSi₂ 纳米复合镀层^[29]。Zhang 等^[30]采用离子束辅助沉积(IBAD)方法制备了 Ti_{1-x}Si_xN_y 纳米复合镀层, 研究了镀层的硬度和耐磨性等力学性能, 发现在 Si/Si+Ti 为 0.23 时(即 Ti_{0.77}Si_{0.23}N_y)时, 镀层的硬度达到 42GPa。可以认为纳米复合镀层由于其独特的微观结构, 可以有效地抑制镀层中裂纹的形成和生长, 从而使镀层具有超硬的特征。TiN/Si₃N₄ 纳米复合镀层的超硬现象受到了研究者的高度关注, 同时由于该镀层制备方法简单, 具有超高的硬度和优良的化学稳定性, 使得该镀层在耐磨和抗氧化等方面具有广阔的应用前景。采用工业型脉冲等离子增强化学气相沉积法制备

的 Ti-Si-N 复合镀层^[31], 经球-盘高温摩擦磨损实验, 研究表明: Ti-Si-N 复合镀层的显微硬度高于 TiN 镀层的硬度, 前者的抗磨性能显著优于后者, 但两者与 GCr15 钢对摩时的摩擦系数均较大(室温时为 0.8, 400℃时下为 0.7)。同室温条件下相比, Ti-Si-N 镀层在 400℃下与 GCr15 钢球对摩时的摩擦系数有所减少, 而比磨损率有所增大; 在室温和 400℃以下, Ti-Si-N 镀层的抗磨性能随 Si 含量增加而有所降低, 这可能是由于导电性较差的 Si 使得组织粗化所致。

Ti-B-N 复合镀层是在 TiN 镀层中渗入 B 元素, B 元素的渗入使 Ti 镀层的性能进一步改善。目前, 制备 Ti-B-N 镀层的主要方法有等离子增强化学气相沉积、溅射沉积、多弧离子等方法。Rother 等^[32]采用阴极电弧沉积方法, 在 WG-6%Co 硬质合金基体上, 沉积了 Ti-B-N, 沉积时采用含 B 为 0.35% (原子分数) 的铸造 Ti-B 合金。研究表明: Ti-B-N 复合镀层的硬度比 TiN 镀层要低。然而, Ti-B-N 复合镀层在高温下具有较高的硬度, 当在 700℃, 1h 回火处理, Ti-B-N 复合镀层的硬度提高, 而 TiN 镀层则显著下降。由此可见, Ti-B-N 镀层具有较好的热稳定性。Yang 等^[33]用电子束蒸发离子镀方法, 在高速钢基体上沉积了 Ti-B-N 复合镀层。分析显示镀层中的 B 分布是均匀的, 同时在镀层与基体之间存在一个过渡区。过渡区的存在可保证镀层和基体有良好的结合。实验结果还同时表明: 随着 B 含量的增加, 镀层的 HV 值提高, 当 B 原子分数为 16.0%, N 为 42.0%, Ti 为 42%, 镀层硬度到 40GPa。Heau 等^[34]用磁控溅射法制备 Ti-B-N。分别用 Ti 和 TiB₂ 靶及 Ti-B 烧结合金靶。以 TiB 和纯 Ti 靶制备的镀层, 通过控制 N₂ 的分压和 Ti 靶的功率, 以获得不同成分的 Ti-B-N 镀层, 结果显示: 镀层的硬度与镀层的成分有着密切的关系。当 B、N 含量增加, 硬度也随之增加, 当镀层的成分为 15% B, 35% N 和 55% B, 15% N 时, 硬度达到最大值(50GPa)。结构分析表明这两组成分的镀层, 其结构分别为类 TiN 和类 TiB₂ 结构。采用 Ti-B 合金靶制备 Ti-B-N 镀层时, 镀层的组织与 N₂ 的分压有密切关系, 当 N₂ 流量增大到一定值时, 镀层出现 TiN 相和非晶 BN 相。两种靶制备的 Ti-B-N 复合镀层均有很好的结合力。

Ti/C₃N₄ 复合镀层是一种新的复合镀层。1989 年 Cohen 教授推断 C₃N₄ 的硬度可超过金刚石的硬度, 这种共价化合物的晶体结构类似于 N-Si 间共价化合物 β-Si₃N₄, 因此被称为 β-C₃N₄^[35]。制备 TiN/C₃N₄ 复合镀层, 主要是利用廐形体生长现象, 以易晶化的 TiN 为模板, 强迫 C₃N₄ 晶化, 文献[36-38]介绍了 C₃N₄ 的镀层的制备方法。采用阴极封闭型非平衡磁

场直流反应磁控溅射法^[39]在 W6Mo5Cr4V2 钢上制备 Ti/C₃N₄ 复合镀层,反应气体为 Ar 和 N₂,靶材为纯 Ti 和石墨靶,前者溅射电压-400~420V,溅射电流 5A,后者溅射电压-580V,溅射电流 2~7A,基体偏压为-150V。实验结果表明:TiN/C₃N₄ 复合镀层的平均显微硬度为 33.72GPa,结合力在 58~76N 之间,具有较高的硬度和结合强度。

4 结束语

新型的 TiN 镀层的研究方向主要在这几个方面:

(1) TiN 镀层的多元合金化进一步优化。

(2) TiN 镀层的耐磨、减摩设计。通过 TiN 镀层的成分设计,在保持镀层与基体有良好结合力,镀层具有一定硬度和强度的前提下,渗入金属、非金属元素和共沉积化合物,使复合镀层表面摩擦系数降低达到自润滑的效果,如 TiN-MoS₂, TiN-DLC 和 TiN-CNTs 等。

(3) TiN 镀层的优质过渡层和多层设计。由于优质的过渡层与 TiN 镀层之间有良好的结合力,能形成合理的硬度梯度分布,良好的组织匹配,以及纳米多层镀层具有超硬效应,从而使得复合镀层的抗疲劳、耐磨性、塑抗变力、抗腐蚀性性能显著改善。

(4) TiN 复合镀层的微观结构与性能关系的研究,建立 TiN 复合镀层强化、减摩、防腐等方面的理论模型,进一步探索镀层质量的科学评价体系。

(5) TiN 复合镀层在特殊领域如苛刻摩擦条件、高温氧化等方面的适应性研究。

参考文献

- [1] GUU Y Y, LIN J F, AI C F. The tribological characteristics of titanium nitride, titanium carbonitride and titanium carbide coatings [J]. The Solid Film, 1997, 302: 193-200.
- [2] LARLSSON L, HULTMAN L, JOHANSSON M P, et al. Growth, microstructure and mechanical properties of arc evaporated TiC_xN_{1-x} films [J]. Surf Coat Technol, 2000, 126: 1-14.
- [3] CABRIEL H M, KLOOSH K. Morphology and structure of ion-plated TiN, TiC and Ti(C, N) coatings [J]. Thin Solid Films, 1984, 118: 243-247.
- [4] 李明升, 王福会, 孙超, 等. 电弧离子镀 Ti(C_xN_{1-x}) 薄膜的结构和力学性能研究[J]. 材料保护, 2002, 35(12): 10-12.
- [5] QUA EYAEGENS C. Experimental study of the growth evolution from random towards (111) preferential orientation of PVD TiN coatings [J]. Thin Solid Films, 1995, 258: 170-173.
- [6] SCHNEIDER J M, VOEVODIN A, REBHOLZ C, et al. X-ray diffraction investigations of magnetron sputtered TiCN coatings [J]. Surf Coat Technol, 1995, 74/75: 312-319.
- [7] YAN P X, HUI P, ZHUN W G, et al. Investigation of the pulsed plasma for deposition of thin film materials [J]. Surf Coat Technol, 1999, 102: 175-181.
- [8] BRESSAN J D, HESSER, SILVA E M. Abrasive wear behavior of high speed steel and hard metal coated with TiAlN and TiCN [J]. Wear, 2001, 250: 561-568.
- [9] SU Y L, KAO W H. Optimum multilayer TiN-TiCN coatings for wear resistance and actual application [J]. Wear, 1998, 223: 119-130.
- [10] RIE K T, GEBAUER A, WIIHLE J. Plasma assisted CVD for low temperature coatings to improve the wear and corrosion resistance [J]. Surf Coat Technol, 1996, 86/87: 498-506.
- [11] 王昕, 马大衍, 马胜利, 等. 脉冲直流 PCVD 制备 Ti(C, N) 薄膜及其组织结构分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(2): 204-206.
- [12] 马胜利, 马大衍, 王昕, 等. 脉冲直流等离子体辅助化学气相沉积 TiN 和 TiCN 薄膜摩擦磨损特性研究[J]. 摩擦学报, 2003, 23(3): 179-182.
- [13] KIM B J. Study on the characteristics of thin film prepared by PECVD[D]. Seoul: Seoul National University, 1998.
- [14] RAVCH A, WEISS M, SHNECK R. Optical emission spectroscopy as a tool for designing and controlling the deposition of graded (TiAl)N layers by ECR-assisted reactive RF sputtering [J]. Surf Coat Technol, 1999, 111: 261-268.
- [15] MITSUO A, UCHIDA S, NIHIRA N, et al. Improvement of high-temperature oxidation resistance of titanium nitride and titanium carbide films by aluminum ion implantation [J]. Surf Coat Technol, 1998, 103/104: 98-103.
- [16] 张德元, 邓鸣, 彭文屹, 等. 多弧离子镀(Ti_xAl_y)N 系超硬薄膜中 Al 的作用[J]. 材料科学与工程, 1997, 15(2): 61-64.
- [17] EFEOGLU I, ARNELL R D, TINSTON S F. The mechanical and tribological properties of titanium aluminium nitride coatings formed in a four magnetron closed-field sputtering system [J]. Surf Coat Technol, 1993, 57: 117-121.
- [18] 顾艳红, 王成彪, 刘家浚. 氮化钛铝薄膜的制备及其摩擦学性能的研究[J]. 中国表面工程, 2004, (5): 33-37.
- [19] 高玉周, 陈军, 林国强, 等. 电弧离子镀(TiNb)N 硬质薄膜的成分、结构与硬度[J]. 大连海事大学学报, 2004, 30(1): 81-84.
- [20] VETTER J, SCHOOLL H J, KNOTEK O. (TiCr)N coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation [J]. Surf Coat Technol, 1995, 74/75: 286-291.
- [21] MA S L, LI Y H, XU K W. Investigation on processing of industrial set-up plasma enhanced chemical vapor deposition with pulsed DC power [J]. Surf Coat Technol, 2000, 131: 131-135.
- [22] HOLUBAR P, JILEK M, SIMA M. Nanocomposite ne-TiAl-SiN and ne-TiN-BN coatings: their applications on substrates made of cemented carbide and results of cutting tests [J]. Surf Coat Technol, 1999, 120-121: 184-188.
- [23] MITTERER C, MAYRHOFER P H, BESCHLIESSER M, et al. Microstructure and properties of nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings [J]. Surf Coat Technol, 1999, 120/121: 405-411.
- [24] VEPREK S, REIPRICH S. Concept for the design of novel superhard coatings [J]. Thin Solid Film, 1995, 268: 64-71.

- [25] VEPREK S, NIEDERHOFER A, MOTO K, et al. Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in ne-TiN/a-Si₃N₄/a-and ne-TiSi₂ nanocomposites with $H_v = 80$ to ≥ 105 GPa [J]. Surf Coat Technol, 2000, 133/134: 152–159.
- [26] VAZ F, REBOUTA L, GOUDEAU P, et al. Characterisation of Ti_{1-x}Si_xN_y nanocomposite films [J]. Surf Coat Technol, 2000, 133/134: 307.
- [27] VEPREK S, REIPROCH S, SHIZHI L. Superhard nanocrystalline composite materials: the TiN/Si₃N₄ system [J]. Applied Physics Letter, 1995, 66: 2640–2642.
- [28] VAZ F, REBOUTA L. Physical, structural and mechanical characterization of Ti_{1-x}Si_xN_y films [J]. Surf Coat Technol, 1998, 108/109: 236–240.
- [29] VEPREK S, ARGON A S. Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites [J]. Vac Sci Technology, 2002, B20: 650–664.
- [30] ZHANG C H, LUO J B, LI W Z, et al. Mechanical properties of nanocomposite TiN/Si₃N₄ films synthesized by ion beam assisted deposition (IBAD) [J]. Tribol, 2003, 124: 445–447.
- [31] 马大衍, 王昕, 马胜利, 等. 脉冲直流等离子体增强化学气相沉积 Ti-Si-N 纳米薄膜的摩擦磨损特性 [J]. 摩擦学报, 2003, 23 (6): 476–479.
- [32] ROTHER B, KAPPL H. Effects of low boron concentrations on the thermal stability of hard coatings [J]. Surf Coat Technol, 1997, 97: 163–168.
- [33] YANG Q Q, ZHAO L H, WEN L S. Study of the composition

and properties of EB-ion plating Ti-B-N coatings [J]. Surf Coat Technol, 1996, 78: 27–30.

- [34] HEAU C, TERRAT J P. Ultra hard Ti-B-N coatings obtained by reactive magnetron sputtering of a Ti-B target [J]. Surf Coat Technol, 1998, 108/109: 332–339.
- [35] 顾有松, 张永平, 常香容, 等. 理论预言的氮化碳超硬薄膜研究新进展 [J]. 物理, 1999, 28(8): 479–484.
- [36] YU D L, TIAN Y J, HE J L. Preparation of CN_x/TiN_y multilayers by ion beam sputtering [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 233: 303–311.
- [37] ZENG X T. TiN/NbN superlattice hard coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering [J]. Surf Coat Technol, 1999, 113: 75–79.
- [38] BRIOTMAN E, HELLGREN N, WNSTRAND O, et al. Mechanical and tribological properties of CN_x films deposited by reactive magnetron sputtering [J]. Wear, 2001, 248: 55–64.
- [39] 熊学辉, 傅强, 潘春旭. TiN/C₃N₄ 复合涂层的显微结构特征及其与性能的关系 [J]. 机械工程材料, 2003, 27(5): 13–15.

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y404277); 浙江省科技厅重点资助项目(2005C24309)

收稿日期: 2005-09-13; 修订日期: 2006-03-23

作者简介: 居毅(1961-), 男, 教授, 博士研究生, 从事纳米材料及表面工程研究. 联系地址: 浙江理工大学科技处 程华(310018)。

(上接第 19 页)

从表 3 可以看出, 在 2μm 光谱段反射率为 96.17%, 在 3.66μm 光谱段, 反射率为 96.89%, 可以满足红外相机以及相关红外相机在 2.0~3.5μm 光谱段的应用要求。但要用于近红外和可见光谱还需进一步提高。

从 CF/PEEK 样镜反射率测试结果还可以看出, 高反射率的光谱范围不太宽, 说明样镜的形面面型不太好, 影响了反射率。要获得更宽光谱范围高反射率, 就必须将反射镜形面面型精度提高, 这是惟一的途径。PEEK 镜面层采用的原材料有待进一步实验, 本研究表明应采用 PEEK 均质材料。当试样厚度小于 10 mm, 抛光方法和试样厚度均需要进一步研究, 而且必须有用反射镜制造的专用模具。

3 结论

(1) 镜面层成型不能采用模压法制造, 只能采用注射成型工艺。

(2) 镜面层只能采用纯 PEEK 树脂, 现在无法采

用其他材料增强。

(3) 采用 AS4c 单向织物/PEEK 预浸料压制成的反射镜基板, 复合 PEEK 树脂制成反射镜, 在 2.0~3.5μm 红外光谱段可达到反射率的要求, 在 2μm 光谱段的反射率为 96% 以上, 3.5μm 光谱段的反射率为 96.89%。

参考文献

- [1] ICI. Fabric material handbook [M]. U K: ICI, 1986.
- [2] FIBERITE. Thermoplastic composites products handbook [M]. USA: FIBERITE, 1999.
- [3] VICTREX. Poly ether ether ketone products handbook [M]. JAPAN: VICTREX, 2000.

基金项目: 先进复合材料国防科技重点实验室基金资助项目(51460010101JS4903)

收稿日期: 2005-12-01; 修订日期: 2006-03-25

作者简介: 李元珍(1952-), 女, 高级工程师, 主要从事树脂基结构复合材料的研究, 联系地址: 北京 81 信箱 3 分箱(100095)。