

钢带表面蒸镀钛膜试验研究

李俊翰, 孙 宁, 邹 宇, 赖 奇, 廖先杰, 马 兰, 杨绍利

(攀枝花学院, 四川 攀枝花 617000)

摘 要:采用电子束真空蒸镀法,通过改变走带速度在钢带表面蒸镀沉积钛膜。采用XRD、FIB、划痕试验等方法对钛膜的物相组成及结构、截面形貌、膜基结合力进行了研究。结果表明:钛膜的晶体结构为密排六方结构,在不同走带速度下均呈现出强烈的(002)晶面择优取向。当走带速度由1 m/min提高到4 m/min时,钛膜的膜厚由744.7 nm提高到855.9 nm,膜基间的结合力呈快速下降后趋于平缓的态势,本试验范围内的最大结合力为24.78 N。

关键词:钢带;钛膜;蒸镀;电子束

中图分类号:TF823,TG174.44

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2020)05-0077-04

DOI:10.7513/j.issn.1004-7638.2020.05.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者
聊科研

Study on Titanium Film Deposited on Steel Belt Surface via Evaporation

Li Junhan, Sun Ning, Zou Yu, Lai Qi, Liao Xianjie, Ma Lan, Yang Shaoli

(Panzhihua University, Panzhihua, 617000, Sichuan, China)

Abstract: The titanium thin film was deposited via electron beam vacuum evaporation on the surface of steel belt by changing the tape travel speed. The phase composition and structure, cross-sectional morphology and film-base bonding force of the titanium film were studied by XRD, FIB, scratch test and other methods. The results show that the titanium film has a close-packed hexagonal structure, and it presents an intense preferred orientation at (002) lattice plane at different tape travel speeds. With the tape travel speed increased from 1 m/min to 4 m/min, the titanium film thickness increases from 744.7 nm to 855.9 nm, and the bonding force between the Ti-film and substrates decreases rapidly and then tends to be gentle. Within the tentative range, the maximum bonding force is 24.78 N.

Key words: steel belt, titanium film, evaporation, electron beam

0 引言

随着钢铁材料的应用领域日趋广泛,服役环境越来越恶劣,其耐腐蚀问题亟待解决^[1]。据统计,全世界每年因腐蚀造成的直接经济损失为7 000亿~10 000亿美元^[2],我国每年因腐蚀造成的经济损失也高达5 000亿元以上,约占国民生产总值(GDP)的5%^[3]。攀枝花是我国著名的资源型城市,目前

已探明钒钛磁铁矿约 9.8×10^9 t^[4]。其中,二氧化钛的储量 8.73×10^8 t,钛资源探明储量为世界的1/4,居世界首位^[5]。钛除了密度小、比强度高、热导率小、热膨胀系数小、高熔点等优异的物理性质之外,还具有一个显著的特点就是其优异的耐腐蚀性能。当钛金属在外部腐蚀介质中会在表面生成一层致密氧化膜,可以有效阻止介质对金属基体内部的腐蚀^[6]。因此,在钢带表面涂层镀膜是一种经济而有

收稿日期:2020-06-18

基金项目:四川省科技计划项目资助(2018FZ0090);绿色催化四川省高校重点实验室开放基金资助(LYJ1909)。

作者简介:李俊翰(1985—),女,四川达州人,博士研究生,主要从事钒钛磁铁矿资源开发、钒钛新材料研制及应用,E-mail:pasunning@163.com。

效的优选防腐手段,对于提升普通钢带的耐蚀性、耐磨性和装饰性等性能,以及拓展钢带的使用范围,延长其使用寿命具有重要意义。

目前,磷化、铬化、电镀、热浸镀和彩涂等传统涂镀工艺虽然成本低,但存在环境污染严重、应用范围窄、成膜性能差等问题^[7]。笔者采用高能电子束真空蒸镀法在钢带表面镀钛膜制备钢钛复合材料,利用钛本身优异的耐腐蚀性能,可以适用于环境污染较严重,普通钢材容易生锈的领域,大大扩展了材料的使用领域和使用寿命。本研究对于助推本地钢铁钒钛产业的转型升级,延伸攀枝花钛产业链,促进攀西国家级战略资源创新开发试验区的健康持续发展具有重要作用。

1 试验

1.1 试验材料

试验所用的主要材料有钢带和钛材,钢带作为镀膜的基底材料,钛材作为电子束蒸镀的靶向原料。其中钢带购买自攀枝花某企业,厚度 0.5 mm。钛材是将购买的 0 级海绵钛在电子束熔炼炉中熔铸成钛锭,随后采用电火花线切割机将纯钛锭切割成适当大小放置于坩埚中。钛材的主要化学成分如表 1 所示,钢带基体的化学组成见表 2。

表 1 钛材的主要化学组成
Table 1 The main chemical compositions of titanium

Ti	Fe	Si	Al	V	C
99.07	0.024	0.002 1	0.838	0.001 6	0.037

表 2 钢带基体的化学组成
Table 2 The main chemical compositions of steel belt substrate

Fe	Si	Cr	C	其他
87	0.2	12	0.14	0.66

从表 1 可以看出,钛材的主要化学组分是钛,其次为铝、碳、铁,还含有微量的硅和钒,钛的含量达到 99% 以上,完全能够满足钢带镀钛膜所需的靶材要求。表 2 中,钢带基底主要含有 87% 的铁,12% 的铬,另外还有少量的碳和硅等成分。

1.2 试验步骤

本试验主要包含原料准备、系统抽真空、调试电子枪、开卷、真空预处理、真空镀膜、真空冷却、收卷、取样

等工序。整个工艺过程为:完成钢带的穿带和钛靶的放置以后,启动真空系统对各大真空单元抽真空,使真空度达到稳定工作要求。然后,启动电子枪加热熔化坩埚中的蒸镀材料,达到稳定蒸发状态后,启动预处理和辅助沉积系统。随后,开卷进行连续真空镀膜。为了防止膜层进入大气氧化,要先进行真空冷却后再收卷。整个镀膜过程结束后,打开镀膜钢卷,用切割机在镀膜钢带的一定位置取样,再使用剪板机将块样切成 1 cm² 或 1.5 cm² 的小方块试样以备表征测试。

1.3 分析表征

本研究利用日本 Rigaku 公司生产的 Smartlab 3 多功能 X 射线衍射仪(XRD)对膜层的结晶结构和物相进行分析,测试条件为 CuK_α 靶($\lambda = 1.540 5 \text{ \AA}$),步长为 0.033°,扫描速度 5°/min,扫描范围 20°~100°。使用聚焦离子束(FIB)对镀膜样品的截面形貌、膜层结构、膜基结合状态进行研究分析;采用 Retec HST-200 划痕测试仪来测试膜层与基体的结合力,在钛膜样品表面施予金刚石压头线性连续递增的加载力并作直线运动,对摩擦力(F_x)、载荷(F_z)、摩擦系数等参数进行实时记录采集,试验条件为加载速率 50 N/min,横向移动速度 0.1 mm/s,载荷范围 0.1~50 N。

2 试验结果与分析

2.1 XRD 分析

图 1 为走带速度分别为 1、2、3、4 m/min 时,钛膜的 XRD 谱图。可以看出,2 θ 为 44.66°、65°的位置出现了 2 个衍射峰,对比标准 PDF 卡片(JCPDS No. 65-4899)可知,钢带基底为体心立方结构的铁素体相,2 个衍射峰分别对应 Fe 相(110)和(200)晶面。对比标准 PDF 卡片 JCPDS No. 89-5009 可知,2 θ 为 35.17°、38.46°、40.25°、53.09°、70.77°、82.39°的 6 个衍射峰分别对应密排六方(hcp)结构 α -Ti 的(100)、(002)、(101)、(102)、(103)和(004)晶面。走带速度小于 3 m/min 时,钛膜中无明显铁素体相;当提高到 4 m/min 时,出现了明显的铁素体相。不同走带速度下,钛膜均呈现出强烈的 α -Ti(002)晶面择优取向,其他晶面的变化趋势不明显。

2.2 钛膜截面形貌分析

为了研究钛膜的膜厚变化以及膜/基结合界面情况,采用 FIB+FESEM 测试技术对样品截面进行了表征,图 2(a)、(b)、(c)、(d)分别为走带速度 1、2、3、4 m/min 条件下钛膜的截面形貌。

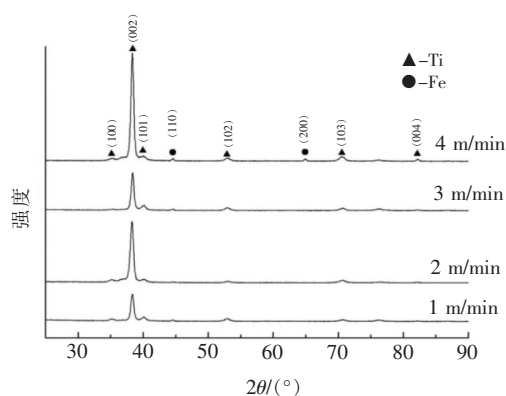
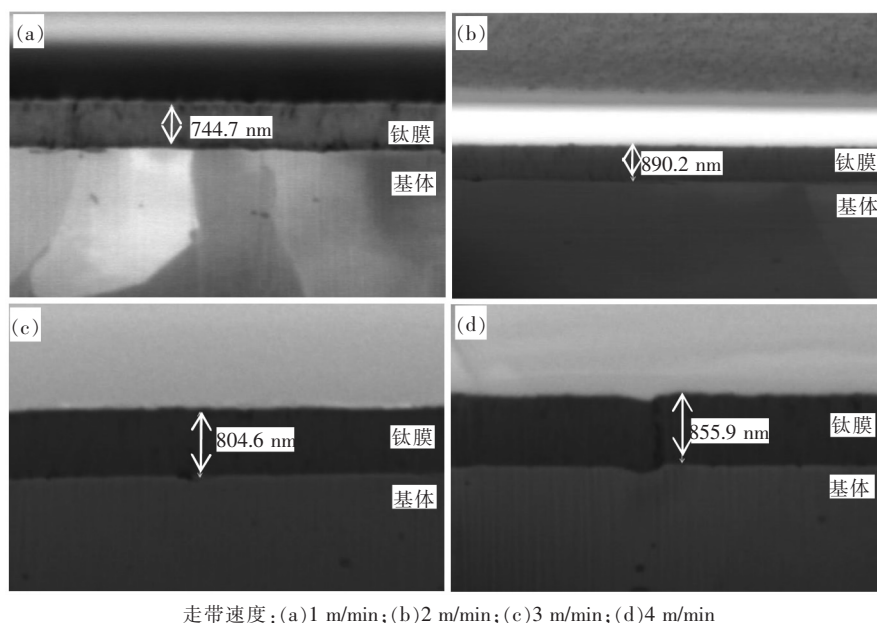


图1 钛膜的XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of Ti films

从膜厚来看,走带速度为1、2、3、4 m/min条件下,钛膜的厚度分别为744.7、890.2、804.6 nm和855.9 nm。随着走带速度的提高,膜厚呈现先增加后减少的趋势。

从膜层的均匀性和致密性来看,钛膜在膜基结合界面处存在孔隙层,这种孔隙层是由于沉积速率过高,基体初期温度不足以及沉积原子横向迁移能力低而产生阴影效应共同导致的^[8]。孔隙层以上的钛膜不存在明显孔隙,可以看出非常致密。相比之下,当走带速度较低,沉积速率较慢时,钛膜的孔隙层较薄,钛膜与基底之间的结合较紧密。因此,适当的走带速度可以获得厚度适宜、孔隙较少的优质钛膜。



走带速度:(a)1 m/min;(b)2 m/min;(c)3 m/min;(d)4 m/min

图2 不同走带速度下钛膜的截面形貌

Fig. 2 Cross-section morphology of Ti films with different tape travel speed

2.3 膜基结合力分析

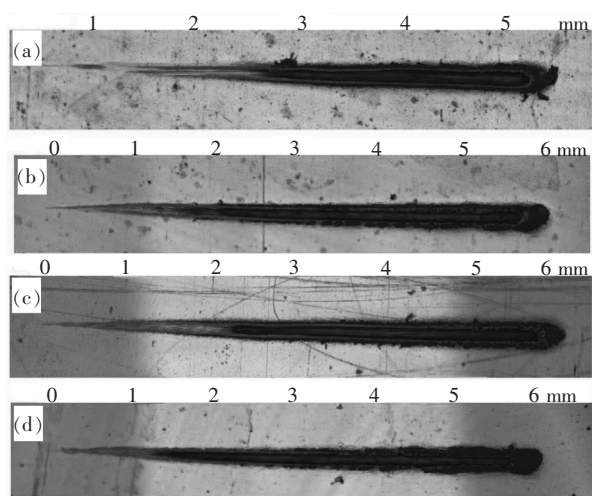
为了研究膜基间的结合力大小,采用了划痕试验对样品进行了测试表征。根据该方法的测试原理,当薄膜首次发生剥落、破碎、断裂或摩擦力突变时,加载的载荷值即为临界载荷表征膜基结合力。临界载荷值越大,代表薄膜与基体间的结合强度越大。由于膜层与基体的摩擦性能差异较大,因此取摩擦力突变点对应的载荷作为膜基间结合力的量化指标。通过仪器探测摩擦力的突变点可知,当走带速度为1、2、3、4 m/min时,四个镀膜样品的膜基结合力分别为24.78、10.35、13.59、12.70 N。

可以看出,随着走带速度的提高,膜基结合力先

呈迅速减小后缓慢增加的趋势,在走带速度为1 m/min时,钛膜涂层的膜基结合力最高,达到24.78 N。这主要是由于走带速度较低时,镀膜钢带在镀膜室中的停留时间较长,在温度、偏压等作用下可能会消除膜层中孔洞等缺陷,从而提高膜层的致密性,增大了膜层与基体材料之间的结合力。随着走带速度的提高,膜层在镀膜室内的停留时间较短,膜基间的结合力降低。实际生产中要考虑生产成本和效率,膜层在镀膜室的停留时间不宜过长。

图3为样品的磨痕表面形貌。根据样品的白光干涉表面形貌也可以发现,在摩擦力发生突变的地方,钢带表面的钛膜划痕颜色也发生了变化,由最初

的绿色或黄绿色变成了深紫色,这说明钛膜已发生破裂,显示出了钢带基底的干涉形貌。



走带速度: (a) 1 m/min; (b) 2 m/min; (c) 3 m/min; (d) 4 m/min

图 3 钛膜的磨痕表面形貌

Fig. 3 The surface morphology of titanium film wear scar

2.4 钛膜的耐腐蚀性能研究

将走带速度为 3 m/min 条件下制得的钢带镀膜产品在 65% 的硝酸溶液中煮沸后静置 48 h, 观察所

得样品镀层的耐腐蚀性能, 结果见表 3。

表 3 钛膜的耐腐蚀率

Table 3 The corrosion resistance of titanium film

膜层腐蚀前 的质量/g	膜层腐蚀后 的质量/g	试样表面 积/mm ²	腐蚀时 间/h	腐蚀率/ (g · m ⁻² · h ⁻¹)
0.003 29	0.003 18	840	48	0.002 72

从表 3 可以看出, 试验制得的钢带镀钛膜产品的腐蚀率为 0.002 72 g/(m² · h), 低于镀膜前钢带的腐蚀率, 说明利用电子束真空蒸镀法制得的镀钛膜钢带产品具有较优异的耐腐蚀性能。

3 结论

1) 采用高能电子束真空蒸镀技术, 成功实现了钢带连续化镀钛膜。

2) 钛膜的晶体结构为密排六方结构, 在不同走带速度下均呈现出强烈的(002)晶面择优取向。

3) 随着走带速度从 1 m/min 提高至 4 m/min, 钛膜的膜厚总体呈上升的趋势, 由 744.7 nm 提高到 855.9 nm。

4) 随着走带速度提高, 膜基间的结合力呈快速下降后趋于平缓的态势。

参考文献

- [1] Du Xin, Liu Jingfu, Feng Lili, *et al.* Research progress on zinc corrosion resistance of iron and steel materials for hot-dip galvanizing industrial equipment[J]. Materials Protection, 2019, 52(1): 107-112.
(杜新, 刘敬福, 冯立丽, 等. 热镀锌工业设备用钢铁材料耐锌液腐蚀的研究进展[J]. 材料保护, 2019, 52(1): 107-112.)
- [2] Veiga C, Davim J, Loureiro A. Properties and applications of titanium alloys: a brief review[J]. Rev Adv Mater Sci, 2012, 32(2): 133-148.
- [3] Weng Lei, Wu Hongyan, Lan Liangyun, *et al.* Study on seawater corrosion resistant ferrite matrix high-Ti steel[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2019, 40(11): 1568-1573.
(翁镭, 吴红艳, 兰亮云, 等. 耐海水腐蚀用铁素体基低碳高钛钢的研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2019, 40(11): 1568-1573.)
- [4] Li Junhan, Sun Ning, Ma Lan, *et al.* Study on the mineralogical characteristics of titanomagnetite of V-Ti magnetite ore in panxi region[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(5): 98-105.
(李俊翰, 孙宁, 马兰, 等. 攀西某钒钛磁铁矿中钛磁铁矿的矿物特征研究[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(5): 98-105.)
- [5] Li Junhan, Sun Ning, Wu Mei. Research on strength properties of vanadium-titanium magnetite tailings pellets with carbon-containing[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2019, 40(6): 90-95.
(李俊翰, 孙宁, 吴玫. 钒钛磁铁矿尾矿含碳球团强度性能研究[J]. 钢铁钒钛, 2019, 40(6): 90-95.)
- [6] Fu Wenbo, Liu Jinhua, Liang Jianhua, *et al.* Impact of substrate materials on morphology and microstructure of Ti films[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(3): 623-628.
(付文博, 刘锦华, 梁建华, 等. 衬底材料对 Ti 膜形貌及结构的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(3): 623-628.)
- [7] Sui Lingjie, Shang Xinde. Colorful decorative coating fabrication with vacuum coating technology[J]. Vacuum, 2018, 55(1): 46-51.
(眭凌杰, 尚心德. 真空镀膜制备彩色装饰性涂层[J]. 真空, 2018, 55(1): 46-51.)
- [8] Jing F J, Yin T L, Yukimura K, *et al.* Titanium film deposition by high-power impulse magnetron sputtering: Influence of pulse duration[J]. Vacuum, 2012, 86(12): 2114-2119.

编辑 邓淑惠