

脉冲高能量密度等离子体法制备 TiN 薄膜 及其摩擦磨损性能研究^{*}

刘元富[†] 张谷令 王久丽 刘赤子 杨思泽

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

(2003 年 5 月 13 日收到, 2003 年 5 月 23 日收到修改稿)

利用脉冲高能量密度等离子体技术在室温条件下在 45 号钢基材上制备出了超硬耐磨 TiN 薄膜. 利用 XRD, XPS, AES, SEM 等手段分析了薄膜的成分及显微组织结构, 并测试了薄膜的硬度分布及摩擦磨损性能. 结果表明: 薄膜主要组成相为 TiN, 薄膜组织致密、均匀, 与基材之间存在较宽的混合界面; 薄膜硬度高, 在干滑动磨损实验条件下具有优异的耐磨性及较低的摩擦系数.

关键词: 脉冲高能量密度等离子体, TiN 膜, 显微组织, 耐磨性

PACC: 5275R, 4278H, 6480G, 4630P

1. 引言

TiN 为面心立方结构, 具有硬度高、耐磨性好、摩擦系数低、耐蚀性优异、化学稳定性好等一系列性能优点, 因此, TiN 超硬耐磨薄膜被广泛用作刀具、冷作及热作模具的表面改性层^[1-5]. 从已有文献报道来看, TiN 薄膜的制备手段大多数集中于物理气相沉积(PVD)工艺. PVD 工艺固然存在着工艺过程简便、工作温度低(180—500℃)、应用范围广等优点, 但也存在着改性层与基材之间结合强度较低的缺陷. 脉冲高能量密度等离子体(PHEDP)薄膜沉积技术是近年发展起来的较新的等离子体材料表面改性技术, 与物理气相沉积、化学气相沉积及等离子体源离子注入等常规工艺^[6, 7]相比较, 其技术优势主要体现在: 该技术集高速淬火(自淬火速度高达 10^7 — 10^{10} K/s)、溅射制膜和离子注入于同一过程; 沉积可在室温条件下进行, 基材基本无变形; 沉积速率高; 产生的新相不受平衡相图的限制(在合适的工艺参数下可获得介稳相甚至非晶); 由于具有离子注入效应, 薄膜与基材之间具有较高的结合强度^[8, 9]. 利用脉冲高能量密度等离子体技术已成功制备出了立方 BN, TiCN, 类金刚石膜等薄膜^[10, 11], 脉冲高能量密度等离子体陶瓷表面金属化的研究工作已取得了

一些阶段性成果^[12]. 本文利用 PHEDP 技术在 45 号钢基材表面制备出了表面光滑、组织致密、均匀的以 TiN 为主要组成相的表面改性层, 分析了薄膜的成分及显微组织结构, 测试了薄膜的纳米硬度分布, 在室温干滑动磨损试验条件下测试了薄膜的摩擦磨损性能.

2. 实验方法

脉冲高能量密度等离子体薄膜沉积装置为本实验室自行研制, 其工作原理如文献[13, 14]所述. 选用纯度为 99.9% 的氮气作为工作气体, 同轴枪内外电极材料均为工业纯钛. 以获得表面光滑、组织致密均匀的优质薄膜为依据, 优化后的工艺参数为: 充电电压 $V_{\text{gun}} = 3\text{ kV}$, 脉冲次数 $N_{\text{pulse}} = 20$, 工作气体气库压力 $P_b = 0.15\text{ MPa}$, 样品靶室内的真空度为 10^{-3} Pa . 以正火态 45 号钢作为基材, 试样加工成 $\phi 15\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的圆形薄片, 经丙酮超声清洗, 吹干后放入真空室. 利用 SEM(S-4200), XRD(D/max-RB, Cu K α 0.154 nm), XPS(MK II, Mg K α , 通过能为 50 eV), AES(PHI-610)分析薄膜的成分及显微组织; 利用 MT 公司产 XP 型纳米压痕仪测试薄膜的纳米硬度梯度分布; 利用 MM200 型摩擦磨损实验机在室温干滑动磨损试验条件下测试薄膜的摩擦磨损性能, 对磨偶

^{*} 国家“863”计划(批准号 2002A331020)和国家自然科学基金(批准号: 10275088)资助的课题.

[†] Email: yuanfuliu@yahoo.com.cn

件为淬火的 GCr15 钢环(HRC ≥ 67),法向载荷 49N ,以淬火 45 $\#$ 钢作为对比样 ,相对滑动速度 0.92m/s ,磨损时间 30min ,用 JSM - 5600LV 型扫描电镜测量磨痕尺寸 ,由此计算出磨损体积损失 .

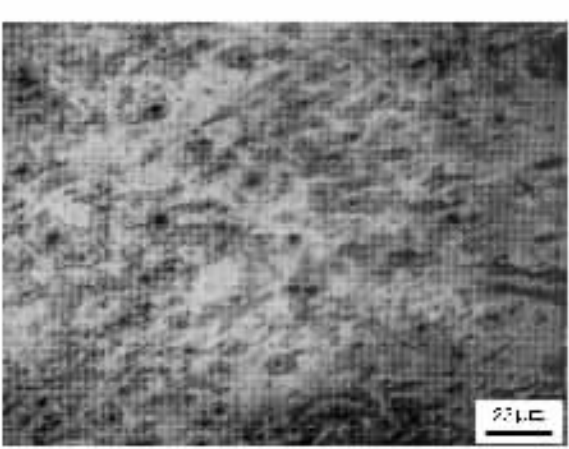


图 1 45 $\#$ 钢表面 PHEDP 法沉积薄膜表面扫描电镜照片

3. 实验结果及分析

45 $\#$ 钢表面 PHEDP 法沉积薄膜外观呈金黄色 ,表面平整、光滑 ,无气孔、裂纹等宏观缺陷 .图 1 为薄膜的 SEM 表面形貌 ,可见 ,薄膜组织均匀、细小 ,其典型组织结构为细小颗粒状晶粒均匀分布于灰白色基体之上 .

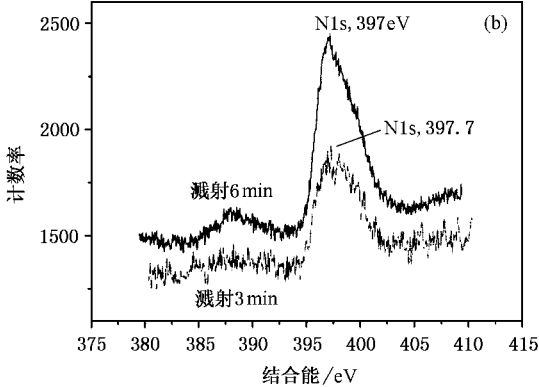
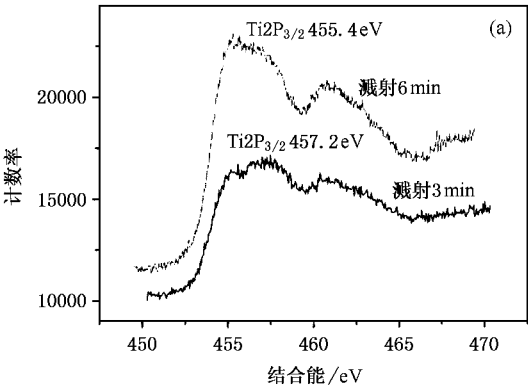


图 3 45 $\#$ 钢表面 PHEDP 法沉积薄膜的 x 射线光电子能谱

对薄膜表面进行 Ar $^{+}$ 逐层溅射 XPS 分析 ,Ti2P $_{3/2}$ 及 N1S 的峰位分别如图 3(a)及(b)所示 ,所测结合能分别与标准 TiN 的 Ti2P $_{3/2}$ (455.8eV)及 N1S (397.9eV)结合能相近 ,说明 Ti 和 N 主要是以化合物 TiN 的形式存在 ,XPS 分析结果与 XRD 的结论相一致 ,从而进一步证实利用 PHEDP 法在 45 $\#$ 钢基材

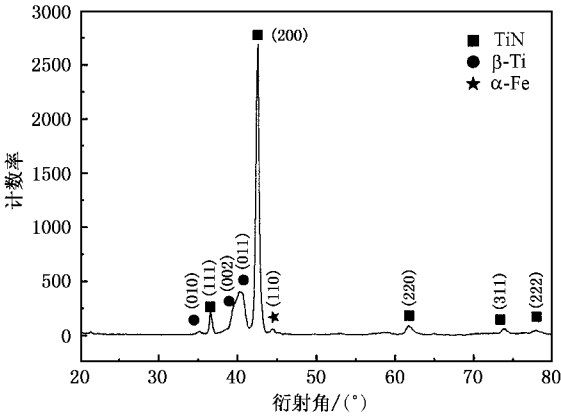


图 2 45 $\#$ 钢表面 PHEDP 法沉积薄膜的 x 射线衍射图谱

图 2 为 45 $\#$ 钢表面 PHEDP 法沉积薄膜的 x 射线衍射图谱 .可见 ,在(111)(200)(220)(311)以及(222)方向均有 TiN 衍射峰存在 ,其中(200)方向的衍射峰最强 (111)方向的峰次之 .PHEDP 法制备薄膜的过程中薄膜的生长晶向是和基底温度密切相关的 ,开始阶段薄膜是在室温下生长 ,随着沉积时间的积累 ,基材温度逐渐升高 ,所以就出现了上述取向的衍射峰 .β-Ti 及 α-Fe 的衍射峰相对较弱 ,由此初步推断 ,在优化的工艺参数下 ,利用 PHEDP 法在 45 $\#$ 钢基材表面制得了以 TiN 为主要组成相 ,同时含有少量 β 相及 α 相的薄膜 .

表面的确制备出了以 TiN 为主要组成相的薄膜 .
图 4 为 45 $\#$ 钢表面 PHEDP 法沉积薄膜的俄歇成分深度分布曲线 .Ar $^{+}$ 溅射时对薄膜的刻蚀速度约 50nm/min ,据此可以推测薄膜厚度约为 800nm .由图 4 可见 ,薄膜与基材之间有较宽的混合界面 ,其厚度接近 100nm .混合界面的成因在于 PHEDP 法制膜

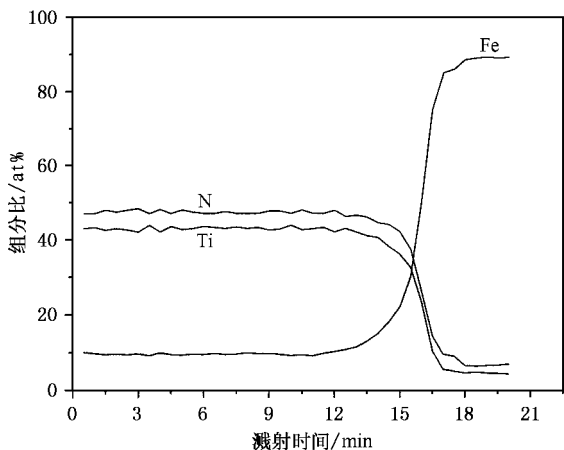


图 4 45# 钢表面 PHEDP 法沉积薄膜的俄歇成分深度分布曲线

过程中存在显著的离子注入效应.较宽混合界面的存在保证了薄膜与基材之间具有较高的结合强度,对改善薄膜的摩擦磨损性能无疑是十分有益的.

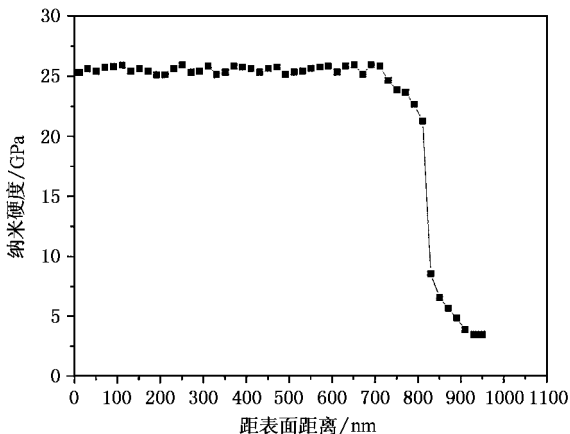


图 5 45# 钢表面 PHEDP 法沉积 TiN 薄膜的纳米硬度分布

试样为 $\phi 15\text{mm} \times 3\text{mm}$,TiN 薄膜沉积在 $\phi 15\text{mm}$ 的表面上,薄膜的表面积约 176mm^2 .纳米硬度测试时,在 TiN 薄膜表面随机选取 3 点分别测量,依据测得的 3 个点在不同深度上的硬度的平均值对应所在的深度作出的纳米硬度分布曲线如图 5 所示.可见,TiN 薄膜平均硬度较高(约 25GPa),与 45# 钢基材相比,硬度提高了近 9 倍;在薄膜表层至距表面约 700nm 的深度范围内,TiN 薄膜纳米硬度值随层深变化波动较小(硬度测试过程中发现,在该深度范围内,不同测试点在同一深度上硬度值之差小于 0.7GPa),可见,在表面距离为 0—700nm 的深度范围内,TiN 薄膜的硬度比较均匀,根据硬度分布情况,结合 x 射线衍射分析结果及俄歇成分深度分布曲线

可以推测,在该深度范围内,脉冲高能量密度等离子体工艺制备的 TiN 薄膜组织较均匀,薄膜主要由高硬度的 TiN 及少量硬度较低的 $\beta\text{-Ti}$ 构成;在距表面深度为 700—810nm 的过渡区内,薄膜硬度逐渐下降,由 25GPa 逐渐过渡到基材硬度水平(3GPa).结合 x 射线衍射分析结果及俄歇成分深度分布曲线可以判断,过渡区内,薄膜由 TiN、 $\beta\text{-Ti}$ 及 $\alpha\text{-Fe}$ 构成,越接近基材,硬质相 TiN 含量越少,而低硬度的 $\alpha\text{-Fe}$ 含量越多,故过渡区内硬度曲线表现出随层深增加而逐渐下降的趋势.

在给定的磨损试验条件下测得,淬火 45# 钢试样的磨损体积损失为 5.85mm^3 ,而 PHEDP 法沉积 TiN 薄膜的磨损体积损失为 0.49mm^3 ,可见,相同实验条件下,PHEDP 法沉积 TiN 薄膜的耐磨性比淬火 45# 钢提高了近 12 倍.

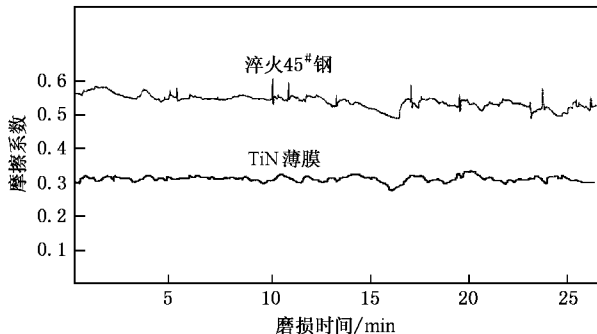


图 6 PHEDP 法沉积 TiN 薄膜及淬火 45# 钢的摩擦系数随时间变化关系曲线

图 6 为 PHEDP 法沉积 TiN 薄膜及淬火 45# 钢的摩擦系数随时间变化关系曲线.可见,TiN 薄膜的摩擦系数明显低于淬火 45# 钢且较淬火 45# 钢稳定,说明以超硬 TiN 为主要组成相的薄膜不仅具有优异的耐磨性同时具有良好的减摩性.

图 7 所示为淬火 45# 钢及 PHEDP 法沉积 TiN 薄膜的磨损表面形貌.可见,经室温干滑动磨损后,淬火 45# 钢磨损表面出现明显的黏着磨损及犁沟变形的特征,磨损表面上分布着许多“补丁”状的黏着坑及又宽又深的犁沟.由于对磨环为淬火的 GCr15 钢,其硬度高于淬火 45# 钢,磨损过程中,在表面接触应力的作用下,硬度较高的 GCr15 对磨环微凸体能够有效压入淬火 45# 钢试样表面,对其进行切削和使其产生犁沟变形,同时,GCr15 及 45# 钢同为金属,而根据摩擦理论,两个键合性质相近的摩擦副极易产生黏着,因此形成了如图 7(a)所示的兼具严重的

切削及犁沟变形和严重的黏着的磨损表面形貌,与此形成对照,在 PHEDP 法沉积 TiN 薄膜磨损表面上看不到明显的黏着磨损及犁沟变形的特征,磨损表面光滑平整,只有少量细微划痕,上述磨损形貌表明, TiN 薄膜具有很好的抵抗干滑动磨损的能力. PHEDP 法沉积 TiN 薄膜具有优异耐磨性的原因在于,薄膜主要组成相 TiN 具有很高的硬度,使得薄膜整体具有较高的硬度,保证了薄膜在磨损过程中不

会在接触应力作用下产生显著的塑性变形,从而避免产生严重的犁沟变形及黏着磨损, TiN 薄膜主要组成相 TiN 为类陶瓷组织,其化学键合性质与 GCr15 金属对磨环差异显著,从而不易与之产生黏着; PHEDP 法 TiN 薄膜制备过程中的离子注入效应使得薄膜与基材之间具有较高的结合强度,避免了薄膜在磨损过程中在摩擦力及接触应力的作用下产生脱落,上述三方面因素的综合作用使得 PHEDP 沉积

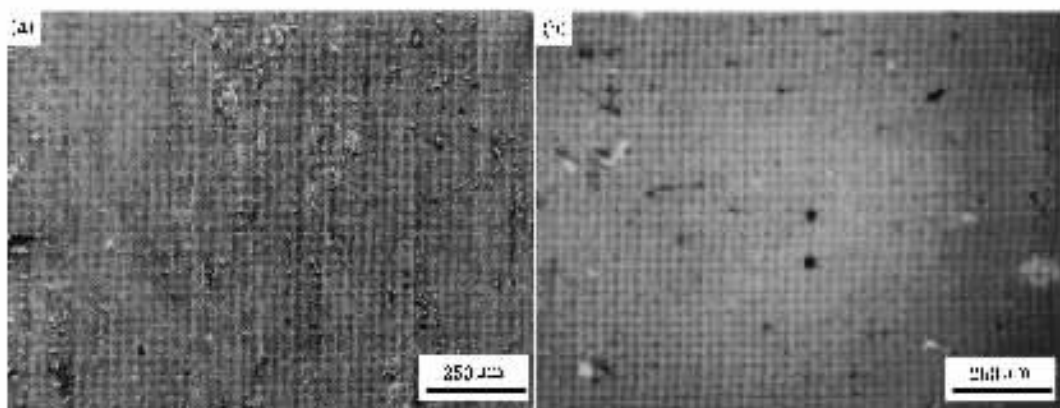


图 7 淬火 45# 钢试样 (a) 及 PHEDP 法沉积 TiN 薄膜试样 (b) 的磨损表面形貌

TiN 薄膜具有优异的干滑动磨损耐磨性.

4. 结 论

利用 PHEDP 法在 45# 钢基材表面制备出了表

面光滑、组织致密、均匀,以 TiN 为主要组成相的硬质薄膜,薄膜硬度分布均匀,平均硬度接近 25GPa,厚度约 800nm,薄膜与基材之间存在较宽的混合界面,薄膜在室温干滑动磨损实验条件下具有优异的耐磨性及良好的减摩性.

- [1] Stappen M V, Stals L M, Kerkhefs M, Quahaegens C *et al* 1995 *Surf. Coat. Technol.* **74** - 75 629
- [2] Hu S B *et al* 1997 *Meta. Heat. Treat.* **2** 16 (in Chinese) 胡树兵等 1997 金属热处理 **2** 16
- [3] Scholz A, Stock H H *et al* 1997 *Surf. Coat. Technol.* **97** - 95 446
- [4] Nguyen H H, McKenzie D R, Mcfall W D and Yin Y 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 6279
- [5] Sadao A and Mitsutoshi T 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1264
- [6] Yang J, Wang C, Yan X S, Tao K, Liu B X and Fan Y D 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 2790
- [7] Liu C S *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 114 (in Chinese) 刘成森等 2003 物理学报 **52** 114

- [8] Yang W B *et al* 2003 *Acta. Phys. Sin.* **52** 140 (in Chinese) 杨武保等 2003 物理学报 **52** 140
- [9] Liu B, Zhang J Z *et al* 1999 *Mater. Chem. Phys.* **55** 219
- [10] Yan P X, Yang S Z, Li B and Chen X S 1995 *J. Crystal. Growth* **148** 232
- [11] Yang P X, Yang S Z, Li B and Chen X S 1995 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **95** 55
- [12] Rong C *et al* 2002 *Appl. Surf. Sci.* **200** 104
- [13] Fu Y, Wu X F, Wang Y, Li B and Yang S Z 2000 *Appl. Surf. Sci.* **157** 167
- [14] Wu X F *et al* 2002 *Acta. Metall. Sin.* **38** 652 (in Chinese) 吴杏芳等 2002 金属学报 **38** 652

Preparation of titanium nitride films by pulsed high-energy-density plasma and investigation of the tribological behavior of the film^{*}

Liu Yuan-Fu[†] Zhang Gu-Ling Wang Jiu-Li Liu Chi-Zi Yang Si-Ze

(*Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China*)

(Received 13 May 2003 ; revised manuscript received 23 May 2003)

Abstract

Super hard and wear resistant titanium nitride films were deposited onto 0.45% carbon steel substrate by pulsed high-energy-density plasma (PHEDP) technique at ambient temperature. The microstructure , surface compositions and depth profile of the film were analyzed by x-ray diffraction (XRD) , x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) , Auger electron spectroscopy (AES) and scanning electron microscopy (SEM). The hardness profile and tribological behavior of the film were determined with nano-indenter and MM200 wear tester , respectively. The results showed that the microstructure of the film was dense and uniform and mainly composed of titanium nitride phases. A wide mixing interface existed between the film and the substrate. The film possessed a very high value of nanohardness. The wear resistance of the film was excellent and the value of the friction coefficient of the film was low under dry sliding wear test conditions.

Keywords : PHEDP , titanium nitride film , microstructure , wear resistance

PACC : 5275R , 4278H , 6480G , 4630P

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2002A331020) by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10275088).

[†] Email : yuanfuliu@yahoo.com.cn