

(Zr,V)N 复合膜的结构、力学性能及摩擦性能研究*

喻利花 马冰洋 曹峻 许俊华[†]

(江苏科技大学材料科学与工程学院, 镇江 212003)

(2012年8月29日收到; 2012年11月22日收到修改稿)

通过非平衡磁控溅射的方法制备了不同 V 含量的 (Zr,V)N 复合薄膜, 采用 EDS, XRD, XPS, 纳米压痕仪和摩擦磨损仪等对薄膜的化学成分、微结构、力学性能及摩擦性能进行了研究. 结果表明, V 的加入虽未改变 ZrN 的 fcc 晶体结构, 但使薄膜的择优取向由 ZrN 的 (200) 面转变为 (Zr,V)N 的 (111) 面. 随着 V 含量增加, (Zr,V)N 复合膜的硬度略有升高后缓慢降低, 并在含 25.8 at.%V 后迅速降低. 与此同时, 薄膜的常温摩擦系数亦有小幅降低. 高温摩擦研究表明, (Zr,V)N 薄膜在 300 °C 时出现 V_2O_3 , V_2O_5 在 500 °C 后形成, 其含量也随温度的提高而增加. 薄膜的摩擦系数因 V_2O_5 的形成而得到显著降低.

关键词: (Zr,V)N 薄膜, 微结构, 力学性能, 摩擦性能

PACS: 62.20.Qp

DOI: 10.7498/aps.62.076202

1 引言

以 TiN 为代表的过渡族金属氮化物薄膜作为工具涂层的使用, 有力地推动了数控机床和制造业规模化生产的发展, 被称之为工具技术的“金色革命”. 随着高速切削、干式切削等制造业的技术进步, 对涂层在极端服役条件下的切削性能提出了更高的要求, 二元的过渡金属氮化物薄膜已难以满足其苛刻的服役要求. 添加合金元素的多元化是改善这类薄膜结构及综合性能的重要途径^[1-3].

ZrN 薄膜是一种性能优异的工具涂层材料, 其硬度和耐磨性等重要性能不亚于 TiN, 甚至更优, 显示出作为工具涂层的巨大潜力, 对其的研究也日益受到重视^[4-7]. 与 TiN 薄膜一样, 改善并提高 ZrN 薄膜的高温摩擦性能对其用于工具涂层具有重要意义. V 在高温下可生成 V_2O_5 . 这种低熔点 (685 °C) 的化合物可显著降低薄膜的高温摩擦系数并提高工具涂层的切削性能, 添加 V 元素已成为改善过渡金属薄膜高温摩擦学性能的重要途径. 虽然已有一些相关的研究^[8-10], 并取得良好效果, 但就其材料而言, 较少涉及以 ZrN 为基的复合薄膜体

系. 本文研究了 V 的加入对 ZrN 基薄膜的微结构、力学性能尤其是高温摩擦性能的影响.

2 实验

实验薄膜采用 JGP450 型多靶磁控溅射仪制备. 基片采用单晶 Si(100) 和 304 不锈钢. 其中不锈钢基片经粒度为 0.5 μm 的金刚石研磨膏抛光. 两种基片经蒸馏水、丙酮和酒精超声清洗并干燥后装入真空室中的基片架上. 基片与阴极的距离为约 80 mm. 直径 75 mm, 纯度各为 99.9% 和 99.5% 的 Zr 靶、V 靶分别由两个独立的射频阴极控制. 本底真空优于 6.0×10^{-4} Pa 后向真空室内通入纯度均为 99.999% 的 Ar 和 N_2 的混合气体, 其中的 Ar 流量为 10 ml/min, N_2 流量为 2 ml/min, 工作气压控制为 0.3 Pa. 制备 (Zr,V)N 薄膜的过程中, Zr 靶功率保持为 200 W, 通过改变 V 靶的功率获得一系列不同 V 含量的 (Zr,V)N 薄膜. 在制备 (Zr,V)N 膜之前先在基片表面沉积厚度约为 100 nm 的 Zr 层作为过渡层, 然后再沉积厚度约 2 μm 的 (Zr,V)N 薄膜. 薄膜沉积过程中基片不加热亦不施加负偏压.

使用 JSM-6480 型扫描电子显微镜配套的

* 国家自然科学基金 (批准号: 51074080) 和江苏省自然科学基金 (批准号: BK2008240) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: jhxu@just.edu.cn

INCA 型能量色散谱仪 (EDS) 对 (Zr,V)N 薄膜的成分进行分析. 相组成的分析采用岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪 (XRD). 薄膜的硬度在 CPX+NHT2+MST 纳米力学综合测试系统上完成, 压头类型为三棱锥压头, 载荷大小为 6 mN, 通过多次测量后取其平均值.

薄膜的摩擦性能研究在 UTM-2 型高温摩擦磨损仪上进行, 采用球-盘式圆周法. 对磨件为球形 Al_2O_3 摩擦头, 摩擦载荷为 3N, 摩擦圆周半径 4 mm, 转速为 50 rad/min, 摩擦时间为 30 min. 采用 ESCALAB250 型多功能表面分析系统对各摩擦磨损样品的磨痕进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析.

3 结果与讨论

3.1 微结构和力学性能

由图 1 不同 V 含量 (Zr,V)N 薄膜的 XRD 谱可以看出, ZrN 薄膜为 fcc 结构, 呈现强烈的 (200) 择优取向, V 的加入使得薄膜的择优取向转变为 (111). 另外, 由图还可见, 随着 V 含量的增加, 薄膜的衍射峰有向大角度方向偏移的趋势. 这种峰位的移动可能与原子半径较小的 V 取代了 ZrN 中金属原子的位置减小了薄膜的晶格常数有关.

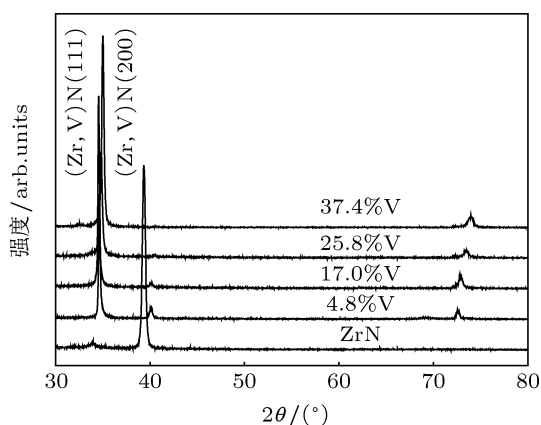


图 1 不同 V 含量 (Zr,V)N 薄膜的 XRD 谱

图 2 示出了 V 含量对 (Zr,V)N 薄膜硬度和常温摩擦系数的影响. 图中, ZrN 薄膜的硬度为 26.4 GPa, 加入 V 后薄膜的硬度得到一定提高但幅度不大, 在 4.8 at%V 时为 27.3 GPa, 而后随 V 含量的提高略有降低, V 含量为 25.8 at.%时, 薄膜硬度开始较快降低, 至含 37.4 at.%V 时, 薄膜的硬度

已降至 21.0 GPa. 另外, 由图 2 还可见, 随着 V 含量的增加, 薄膜的摩擦系数亦呈降低趋势, 但幅度不大.

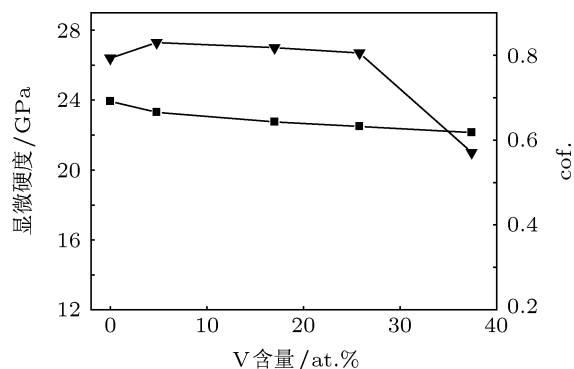


图 2 不同 V 含量 (Zr,V)N 薄膜的显微硬度曲线和室温摩擦系数 (cof.) 曲线

综合以上微结构和力学性能结果, V 的加入可造成 ZrN 晶格略有畸变, 但薄膜的力学性能并未得到明显提高, 薄膜中 V 含量的提高也未明显地降低其摩擦系数.

3.2 高温摩擦性能

图 3 示出了硬度尚未明显降低, 而 V 含量较高的 (Zr,V)N 薄膜 (25.8 at.%V) 在不同温度下的摩擦系数. 由图可见, 薄膜的摩擦系数从室温至 300 °C 并无明显变化, 为 0.63, 而当温度升高到 500 °C 时, (Zr,V)N 薄膜的摩擦系数开始降低, 至 600 °C 时, 薄膜的摩擦系数降为 0.49.

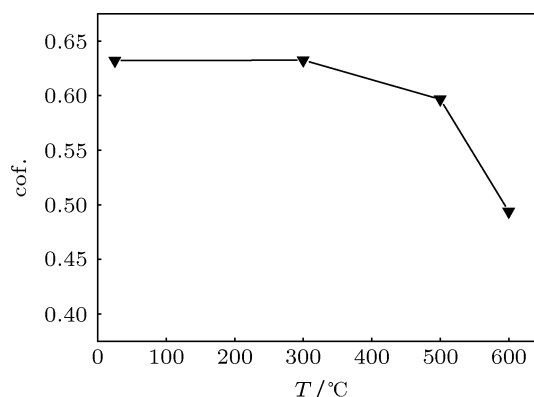


图 3 不同温度下 (Zr,V)N 薄膜的摩擦系数

对薄膜磨痕中 V 的存在状态进行 XPS 分析 (图 4), 结果表明, 室温下薄膜仅在 513.5 eV 的位置有一个峰, 对应为 $\text{VN}^{[1]}$ (图 4(a)). 300 °C 时, 薄膜

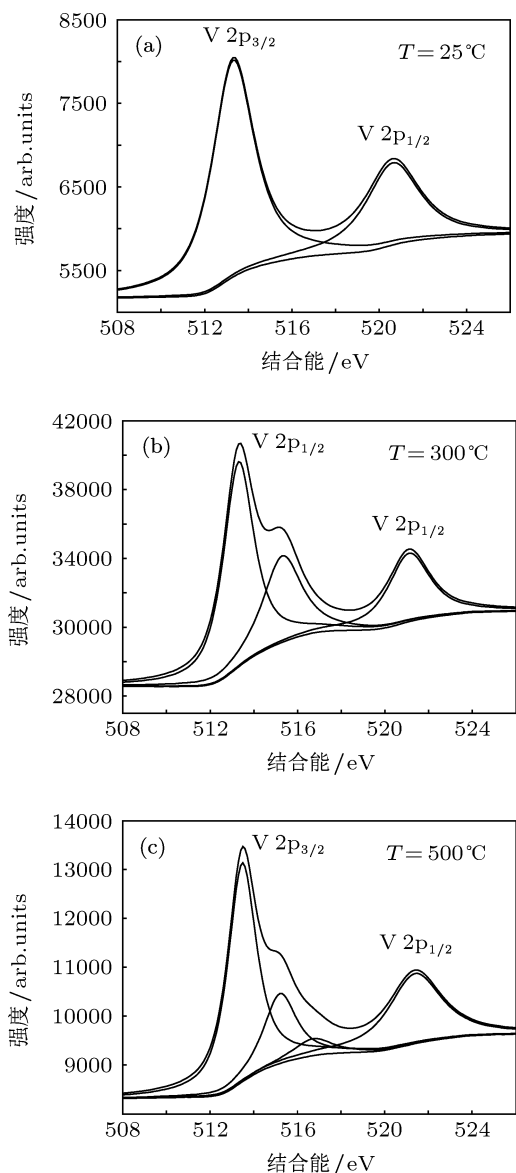


图4 不同温度摩擦磨损后 (Zr,V)N 薄膜的 XPS

中除了仍存在 513.5 eV 的 VN 峰外, 在 515.3 eV

处还出现了一个新 V_2O_3 峰 (图 4(b)), 表明此温度下薄膜开始发生氧化. 图 4(c) 则表明 500 °C 时 (Zr,V)N 薄膜中则在 516.8 eV 附近又出现了一个新的峰, 对应为 V_2O_5 . 进一步提高摩擦温度至 600 °C 时, V_2O_3 峰所对应的面积降低, 而 V_2O_5 峰的面积增大, 说明随摩擦温度的提高, V 的氧化物由 V_2O_3 向 V_2O_5 转变, V_2O_5 含量升高.

已有的研究表明^[12,13], 过渡金属氮化物中的 V 在高温环境中会析出并生成具自润滑效果的 V_2O_5 , 它能够在两个摩擦副之间形成一层很薄的润滑膜, 使得薄膜的摩擦系数大大降低^[14]. 在 300 °C 进行摩擦实验时, (Zr,V)N 薄膜中由于只形成了 V_2O_3 而没有产生 V_2O_5 , 薄膜的摩擦系数未能有效降低, 500 °C 后, (Zr,V)N 薄膜中产生了 V_2O_5 使得薄膜的摩擦系数开始下降, 并在温度升高到 600 °C 时进一步明显降低. 薄膜摩擦系数的降低不仅来自于 V_2O_5 含量的提高 (由 V_2O_3 转化为 V_2O_5), 更来自于 V_2O_5 的液化. 因为尽管摩擦实验的温度为 600 °C, 尚未达到 V_2O_5 熔点 (685 °C)^[15], 但摩擦时对磨面产生的局部温升则可以使其熔化而使得复合薄膜的摩擦系数进一步降低.

4 结论

在溅射的 (Zr,V)N 复合薄膜中, V 的加入使得薄膜由 ZrN 的 (200) 织构转变为 (111) 织构, 薄膜的硬度则在略有升高后逐步降低. V 的加入和含量的提高可以降低 (Zr,V)N 薄膜的常温摩擦系数, 但不明显. 随摩擦实验温度的升高, (Zr,V)N 复合薄膜 (25.8 at.%V) 中出现了 V 的氧化物, 300 °C 时为 V_2O_3 ; 500 °C 后形成 V_2O_5 , 相应地薄膜的摩擦系数随摩擦温度的提高和 V_2O_5 的形成和液化而降低.

- [1] Yu L H, Ma B Y, Xu J H 2012 *Acta Metallurgica Sinica* **48** 469 (in Chinese) [喻利花, 马冰洋, 许俊华 2012 金属学报 **48** 469]
- [2] Yu L H, Xue A J, Dong S T, Xu J H 2010 *Transactions Of Materials And Heat Treatment* **31** (in Chinese) [喻利花, 薛安俊, 董松涛, 许俊华 2010 材料热处理学报 **31**]
- [3] Jin S Q, Dong S T, You J F, Yu L H, Xu J H 2009 *Heat Treatment Of Metals* **34** 5 (in Chinese) [靳树强, 董松涛, 尤建飞, 喻利花, 许俊华 2009 金属热处理 **34** 5]
- [4] Kelesoglu E, Mitterer C, Kazmanli M K, Urgan M 1999 *Surf Coat Tech* **16** 133
- [5] Wu D, Zhang Z, Fu W, Fan X, Guo H 1997 *Appl. Phys. a-Mater* **64** 593
- [6] Sue J A, Chang T P 1995 *Surf Coat Tech* **76** 61

- [7] Sakamoto I, Maruno S, Jin P 1993 *Thin Solid Films* **228** 169
- [8] Grigore E, Russet C, Li X, Dong H 2010 *Surf Coat Tech* **204** 2006
- [9] Hovsepian P E, Luo Q, Robinson G, Pittman M, Howarth M, Doerwald D, Tietema R, Sim W, Deeming A, Zeus T 2006 *Surf. Coat. Technol* **201** 265
- [10] Luo Q 2011 *Wear* **271** 2058
- [11] Glaser A, Surnev S, Netzer F, Fateh N, Fontalvo G, Mitterer C 2007 *Surf. Sci.* **601** 1153
- [12] Hovsepian P E, Lewis D, Luo Q, Münz W D, Mayrhofer P, Mitterer C, Zhou Z, Rainforth W 2005 *Thin Solid Films* **485** 160
- [13] Xu J H, Cao J, Yu L H 2012 *Acta Metallurgica Sinica* **48**(5) 555 (in Chinese) [许俊华, 曹峻, 喻利花 2012 金属学报 **48**(4) 555]
- [14] Mayrhofer P, Hovsepian P E, Mitterer C, Münz W D 2004 *Surf. Coat.*

Structures, mechanical and tribological properties of (Zr,V)N composite films*

Yu Li-Hua Ma Bing-Yang Cao Jun Xu Jun-Hua[†]

(Materials Science and Engineering, Jiang Su University of Science and Technology, Zhen Jiang 212003, China)

(Received 29 August 2012; revised manuscript received 22 November 2012)

Abstract

(Zr,V)N thin films with different V contents were deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering. Their chemical composition, microstructure, mechanical and tribological properties were investigated by EDS, XRD, XPS, nanoindentation and tribometer. The results indicated that the fcc crystal structure of ZrN has not been changed by adding vanadium added, but the preferential orientation of films change from (200) to (111). As the V contents increased, the hardness of (Zr,V)N thin films decreased slowly after increased slightly, and decreased rapidly when V contents increased over 25.8 at.%. With increasing V contents, the coefficient of friction of (Zr,V)N thin films decreased slightly. The V₂O₃ was firstly found in the film of (Zr,V)N at 300 °C and when the temperature was increased over 500 °C, the presence of V₂O₅ was found. Moreover, with the increase of the temperature the content of V₂O₅ increased, and the coefficient of friction of films decreased with the formation of V₂O₅.

Keywords: (Zr,V)N thin film, microstructure, mechanical properties, tribological properties

PACS: 62.20.Qp

DOI: 10.7498/aps.62.076202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51074080), the Natural Science Foundation of Jiangsu Provinces (Grant No. BK2008240).

[†] Corresponding author. E-mail: jhxu@just.edu.cn