

氮化钛沉积膜的摩擦性能研究

张泰华¹, 邰 勇¹, 杨业敏¹, 王秀兰²

(1. 中国科学院力学研究所 非线性力学国家重点实验室, 北京 100080; 2. 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘要: 采用等离子电弧沉积法在 9Cr18 钢表面制备了厚约 0.5 μm 的 TiN 薄膜, 通过显微硬度测试以及纳米压痕和纳米划痕试验, 对比考察了 9Cr18 钢及其表面 TiN 薄膜的机械和摩擦性能. 结果表明, 9Cr18 钢及其表面 TiN 沉积膜的纳米硬度分别为 8 GPa 和 38 GPa, 弹性模量分别为 250 GPa 和 580 GPa, 9Cr18、TiN 和有机薄膜的摩擦系数分别为 0.40、0.12 和 0.10; TiN 沉积膜可显著提高基体钢的承载和耐磨能力.

关键词: 氮化钛薄膜; 显微硬度; 纳米压痕; 纳米划痕; 摩擦性能

中图分类号: TG174.444; O484

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2003)05-0367-04

氮化钛(TiN)薄膜具有较高的硬度、较低的摩擦系数和良好的化学稳定性, 已广泛应用于机械和微电子等工业领域, 具有显著的经济效益和广阔的发展前景. 然而, 由于针对沉积理论的研究明显落后于针对沉积技术的研究, 氮化钛薄膜沉积技术的发展受到了明显限制, 难以适应新型高性能氮化钛薄膜材料的研制需要. 为此, 有必要加强有关涂层质量的测试和评定方法、新型膜/基体系及膜/基之间相互关系、复合镀和多层镀的机理等研究, 以便为新材料、新工艺转化为生产力提供有效的基础数据, 为进一步发展新材料奠定理论基础^[1,2].

物理气相沉积方法是在延性较好的基体材料如钢表面沉积 TiN 硬质耐磨涂层较为理想的制备方法, 所制备的涂层不易产生脆性断裂, 结合强度高, 可应用于高负荷磨损场合^[3]. 本文作者采用等离子电弧沉积法在 9Cr18 钢基材表面制备了 TiN 薄膜, 并通过显微硬度测试以及纳米压痕和纳米划痕试验考察了 TiN 薄膜的机械和摩擦性能.

1 实验部分

1.1 薄膜制备

基体材料选用耐酸 9Cr18 不锈钢, 用金刚石研磨膏精研, 以去除表面污物. 将基体试样用汽油、丙酮、石油醚超声清洗后烘干待用.

将试样固定于真空室中, 抽真空至 3×10^{-3} Pa, 采用离子束高压轰击试样. 设定工件上的负偏压与弧

电流, 然后使阴极靶材在真空室内直接放电以产生等离子体, 形成厚约 0.5 μm 的涂层, 其外观呈金黄色. 最后在 TiN 薄膜表面涂敷厚约 1 μm 的 DJB823 有机耐磨剂.

1.2 性能测试

用奥地利产 POLYVAR MET 型光学显微分析系统测量和观察试样的显微硬度和组织, 显微硬度测试附件为维氏硬度计(HV), 所用载荷为 1.96 N, 加载时间 30 s.

采用 MTS Nano Indenter XP 系统进行纳米硬度测量^[4], 该系统可用于进行压痕和划痕 2 种方式的测量. 利用 XP 纳米压痕组件进行纳米压入测试, 载荷最大量程为 500 mN, 分辨率为 50 nN; 压头行程为 2 mm, 分辨率为 0.01 nm; 压头为 Berkovich 金刚石探针; 采用应变率(0.05 s^{-1})控制试验, 压痕深度为 1 μm . 利用 LFM (Lateral Force Measurement) 划痕组件进行划痕测试, 划痕过程中的水平定位平台以 10 $\mu\text{m/s}$ 速度匀速移动, 金刚石压头棱面对材料表面进行刻划, 测试温度为 23.0 ± 0.5 $^{\circ}\text{C}$, 试验环境为室温大气环境.

在每种试验条件下对显微硬度以及纳米压痕和划痕硬度进行 5 次重复测试, 以验证试验的重复性和可靠性.

2 结果与分析

图 1 所示为显微硬度压痕形貌光学显微照片. 可

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10242001, 10172086); 中国科学院知识创新工程资助项目(KJ9X2-SW-L2, KG CX1-11).

收稿日期: 2002-11-23; 修回日期: 2003-01-30/联系人张泰华, e-mail: zhangth@lnm.imech.ac.cn.

作者简介: 张泰华, 男, 1966 年生, 博士, 高工, 目前主要从事材料微尺度力学性能检测和爆炸力学研究.

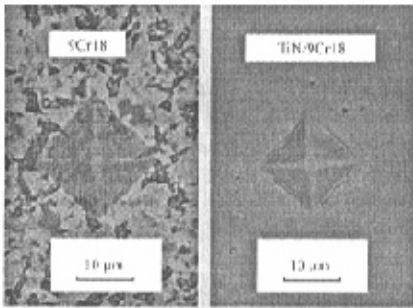


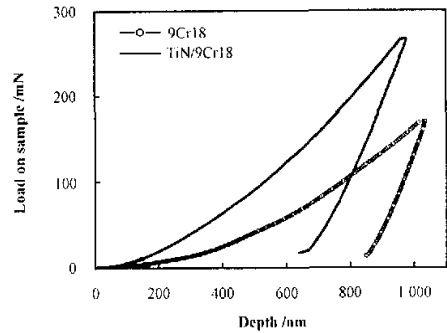
Fig 1 Optical morphologies of indented surfaces of substrate and TiN coating after microhardness test

图 1 显微硬度压痕形貌光学显微照片

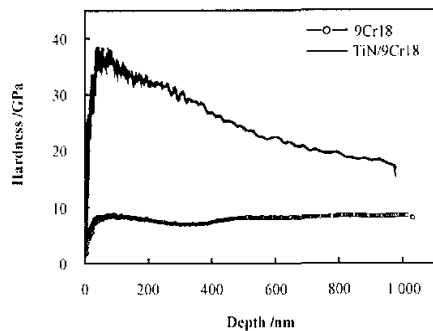
以看出 9Cr18 钢的压痕边界清晰,显微硬度 $HV_{0.2} = 6.69 \pm 0.24$ GPa。而 9Cr18 基体上的 TiN 沉积膜的残余压痕尺寸较小且边缘存在折皱,故无法给出较为准确的 HV 值。这是由于 9Cr18 在压头作用下发生较强的塑性变形,而硬且脆的 TiN 沉积膜发生较强的弹性变形所致。

尽管显微硬度和纳米压痕硬度的定义不同^[3],但其反映的变化趋势相同。图 2 示出了 9Cr18 钢及其表面 TiN 沉积膜的加载/卸载曲线以及纳米压痕硬度和弹性模量随压入深度变化的关系曲线。从图 2(a)可以看出,在压入相同的深度后,9Cr18 钢的残余压痕深度明显比 TiN 沉积膜的大,这表明 TiN 沉积膜具有较好的弹性行为。一般而言,当压痕深度处于膜厚的 $1/10 \sim 1/5$ 时,基体对膜的力学性能测试结果无影响^[6]。因此,当压痕深度处于 $50 \sim 100$ nm 范围以内时,所测得的硬度和模量应为 TiN 薄膜的硬度和模量(分别为 38 GPa 和 580 GPa),而 9Cr18 的钢硬度和模量分别为 8 GPa 和 250 GPa[见图 2(b)和 c]。这说明 TiN 沉积膜的承载能力明显高于基体。随着压痕深度的增大,TiN 沉积膜的硬度和模量逐渐减小,并最终接近 9Cr18 基体的硬度和模量,此时基体对硬度和模量的影响因压痕深度增加而显著增强。9Cr18 基体表面 TiN 沉积膜的硬度和模量随压痕深度的变化关系曲线反映了膜/基体系的力学性能随压痕深度变化的趋势。

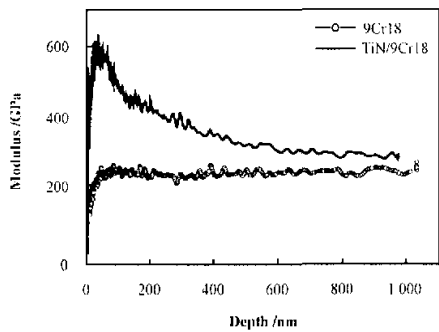
以 TiN 沉积膜在最大法向载荷为 100 mN 时的试验结果为例说明纳米划痕法的具体测量过程,相应的试验结果示于图 3。可以将划痕试验过程分为预扫描、刻扫描、后扫描等 3 个步骤。预扫描(First profile)得到试样表面的形貌或粗糙度,相应的试验结果显示 TiN 薄膜表面比较光滑,表面粗糙度在 100 nm 以内



(a) Load/unload vs. depth curves



(b) Hardness vs. depth curves



(c) Modulus vs. depth curves

Fig 2 Load-unload curves and variations of hardness and modulus with indentation depth

图 2 加载卸载曲线以及硬度模量随压入深度变化的关系曲线

波动。刻扫描(Scratch profile)记录载荷线性增加时的压头划痕深度和位置的关系,在刻扫描初期,随着载荷的线性增加,划痕深度也近似线性增加,当载荷增大至一定值时,划痕深度明显变化,对应的横向力出现明显波动,表明此时压头已到达基体表面,将此时相应的正压力和横向力定义为临界载荷^[6],其值分别为 28.2 mN 和 4.2 mN(见图 4)。后扫描(Final profile)反映卸载后残余划痕的形貌,即表面损坏信

息；由于残余划痕深度明显小于划痕深度，因此可以推测 TiN 沉积膜具有较好的弹性恢复能力。由于在划痕试验过程中可以同时测量得到正压力和横向力，故可以获得刻扫描过程中摩擦系数随划痕距离变化的信息。

图 5 所示为 9Cr18 基体及其表面 TiN 沉积膜的

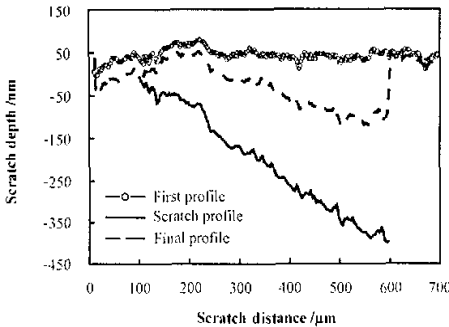


Fig 3 Scratch depth-distance curves

图 3 划痕深度-距离曲线

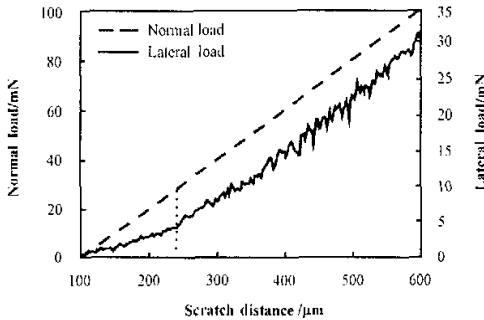


Fig 4 Normal/lateral load-scratch distance curves

图 4 正压力/横向力-划痕距离曲线

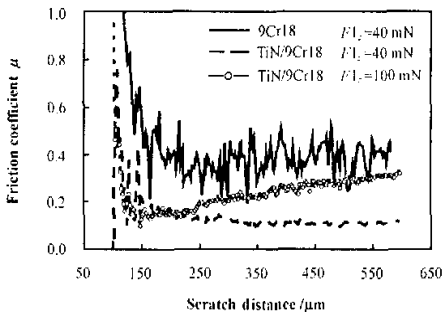


Fig 5 Friction coefficient-scratch distance curves of 9Cr18 and TiN/9Cr18

图 5 9Cr18 和 TiN/9Cr18 的摩擦系数-划痕距离曲线

摩擦系数随划痕位置变化的关系曲线。可见，当最大法向载荷为 40 mN 时，9Cr18 和 TiN/9Cr18 的摩擦

系数分别为 0.40 和 0.12。同基体 9Cr18 相比，TiN/9Cr18 的摩擦系数降低了 70%，表现出明显的固体润滑作用。当 F_{1z} 为 100 mN 时，TiN/9Cr18 在划痕距离 140~240 μm 范围内的摩擦系数较稳定，表明此时压头作用于 TiN 沉积膜中；随着压头在基体中划痕深度的增大，摩擦系数逐渐增大并最终接近基体的摩擦系数。图 6 示出了 TiN 沉积膜及表面涂敷有机耐磨

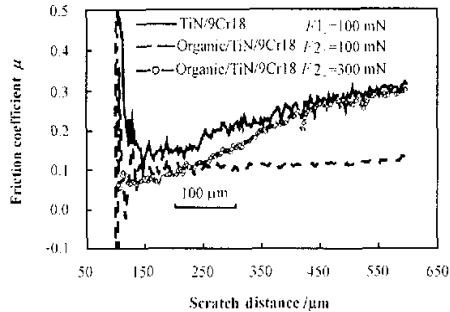


Fig 6 Friction coefficient-scratch distance curves of TiN/9Cr18 and organic/TiN/9Cr18

图 6 TiN/9Cr18 和有机耐磨层/TiN/9Cr18 的摩擦系数-划痕距离曲线

层的 TiN 沉积膜的摩擦系数随划痕距离变化的关系曲线。可以看出，当最大法向载荷 F_{2z} 为 100 mN 时，表面涂敷有机耐磨层的 TiN 沉积膜的摩擦系数稳定于 0.10，同基体相比降低了 75%，此时压头作用于有机耐磨涂层和 TiN 沉积膜以内；当 F_{2z} 为 300 mN 时，在 120~240 μm 划痕距离范围内 Organic/TiN/9Cr18 的摩擦系数稳定，表明此时压头仍作用于有机涂层和 TiN 沉积膜中；当划痕距离在 240~600 μm 范围内时，摩擦系数逐渐增大并接近 9Cr18 的摩擦系数，表明此时压头已接近基体。从光学显微镜中发现，其残余划痕起始位置对应于摩擦系数开始增大时的位置，残余划痕起始位置之前对应于试样的弹性恢复阶段。由于表面涂敷了约 1 μm 的有机涂层，当 F_{2z} 为 300 mN 时，在划痕距离 100~400 μm 范围内相应的摩擦系数曲线明显比 F_{1z} 为 100 mN 时的摩擦系数低，这说明有机涂层的减摩作用明显。在划痕距离 400~600 μm 范围内，两条曲线接近，表明此时基体 9Cr18 的作用较为明显。

3 结论

a. 9Cr18 基体及其表面 TiN 沉积薄膜的纳米压痕硬度分别为 8 GPa 和 38 GPa，弹性模量分别为 250 GPa 和 580 GPa；TiN 薄膜可以显著提高 9Cr18

钢的承载能力。

b. 采用金刚石压头,通过纳米划痕试验测定的 9Cr18 钢基体及其表面 TiN 薄膜的摩擦系数分别为 0.40 和 0.12,表明 TiN 沉积膜可以显著减轻 9Cr18 钢的摩擦磨损。

参考文献:

- [1] Magnus O, Henrik L, Lars H. Characterization of the induced plastic zone in a single crystal TiN (001) film by nanoindentation and transmission electron microscopy [J]. *Journal of Materials Research*, 1997, 12 (8): 2 134-2 142.
- [2] Hu S B (胡树兵), Cui K (崔昆), Li Z Z (李志章). Sliding wear behavior of TiN/Ni-W composite coating (TiN/Ni-W 复合涂层的滑动磨损特性)[J]. *Tribology (摩擦学学报)*, 2001, 21 (4): 246-250.
- [3] 石森森. 固体润滑材料[M]. 北京, 化学工业出版社, 2000.
- [4] Zhang T H (张泰华), Yang Y M (杨业敏). Nano-hardness tester and its application in MEMS(纳米硬度计及其在微机电系统中的应用)[J]. *Modern Scientific Instruments (现代科学仪器)*, 2002, 1: 32-37.
- [5] Zhang T H (张泰华), Yang Y M (杨业敏). Developments and applications of nano-hardness techniques(纳米硬度技术的发展和应用)[J]. *Advances in Mechanics (力学进展)*, 2002, 32 (3): 349-364.
- [6] Bhushan B. *Handbook of micro/nanotribology* [M]. Boca Raton, CRC Press, 1999.

Tribological Behavior of Plasma-Arc-Deposited TiN Coating on a Stainless Steel

ZHANG Tai-hua¹, HUAN Yong¹, YANG Ye-min¹, WANG Xiu-lan²

(1. State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Beijing Research Institute of Aerospace Materials & Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: TiN coating of 0.5 μm thick was deposited on 9Cr18 steel by plasma arc deposition. The mechanical and tribological behaviors of the coating were comparatively investigated with that of the steel substrate by means of nanoindentation test and nanoscratch test. As the results, 9Cr18 steel and the TiN coating thereon had nanohardness about 8 GPa and 38 GPa and elastic moduli about 250 GPa and 580 GPa, respectively, which was determined by nanoindentation. The friction coefficients for the 9Cr18 steel substrate and the TiN coating thereon were approximately 0.4 and 0.12, respectively, which were determined by nanoscratch test. Therefore, the plasma-arc-deposited TiN coating could greatly improve the load-carrying capacity and wear resistance of the 9Cr18 steel.

Key words: TiN coatings; microhardness; nanoindentation; nanoscratch; tribological behavior

Author: ZHANG Tai-hua, male, born in 1966, Ph. D., Senior Engineer, e-mail: zhangth@lnm.imcch.ac.cn.